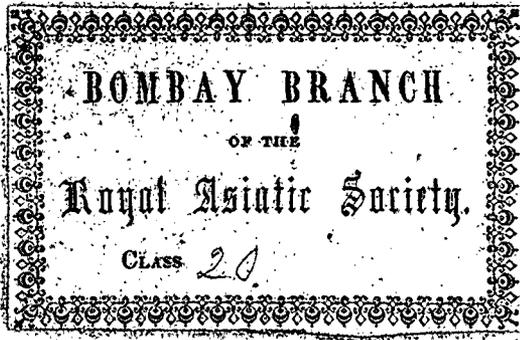




00033519



TRAITÉ
DE CHIMIE

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

TRAITÉ DE CHIMIE

GÉNÉRALE ANALYTIQUE
INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PAR

J. PELOUZE

Membre de l'Institut,
président de la Commission
des monnaies.

E. FREMY

Membre de l'Institut,
professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

TROISIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

Vol II

TOME DEUXIÈME

CHIMIE INORGANIQUE

II

33519

ac

PARIS

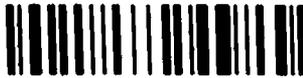
VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1862

F8543
PEI/T86
33519

11/01



00033519

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

MÉTAUX

CLASSIFICATIONS DES MÉTAUX ET DES MÉTALLOIDES.

Dans le but de faciliter l'étude des corps simples, les chimistes ont cherché à les classer soit en se fondant sur un seul caractère, soit en s'appuyant sur leurs propriétés générales.

Classifications artificielles basées sur un seul caractère.

CLASSIFICATION DE THENARD.

Dans la première édition de son *Traité de chimie*, qui parut en 1813, Thenard divisa les corps en corps *soutiens de la combustion* ou *comburants*, en corps *non métalliques* et en corps *métalliques*.

Les corps non métalliques ou *métalloïdes* furent réunis en un seul groupe, et les corps métalliques furent classés en six sections établies d'après l'affinité de ces corps pour l'oxygène et que l'on constate :

- 1° Par l'action que l'oxygène exerce sur les métaux ;
- 2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes ;
- 3° Par la décomposition que les métaux font éprouver à l'eau directement ou en présence des oxydes.

Voici cette classification avec les modifications introduites par M. Regnault, qui, d'ailleurs, laissent subsister complètement les bases de classification de Thenard.

CORPS COMBURANT :

Oxygène.

CORPS COMBUSTIBLES :

Hydrogène,	Carbone,	Sélénium,	Chlore,	Iode,
Bore,	Phosphore,	Tellure,	Brome,	Azote.
Silicium,	Soufre,	Fluor,		

MÉTAUX.

MÉTAUX.

PREMIÈRE SECTION.

Les métaux de la première section absorbent l'oxygène à une basse température ; 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 dégagant de l'hydrogène.

Les métaux de cette section sont les suivants :

Potassium,	Lithium,	Strontium,
Sodium,	Baryum,	Calcium.

DEUXIÈME SECTION.

Les métaux de la deuxième section absorbent l'oxygène à une température très-élevée ; leurs oxydes sont en général aussi difficiles à réduire que les précédents. Mais ces métaux ne décomposent l'eau qu'entre 100 et 200°, et quelquefois seulement au rouge sombre. Voici les métaux de cette section :

Magnésium,	Aluminium,	Manganèse ;
------------	------------	-------------

et probablement les métaux suivants dont l'action décomposante sur l'eau n'a pas encore été étudiée avec assez de soin :

Glucinium,	Yttrium,	Cérium,	Didyme,	Terbium.
Zirconium,	Thorium,	Lanthane,	Erbium,	

TROISIÈME SECTION.

Les métaux de la troisième section n'absorbent l'oxygène qu'à une température assez élevée ; leurs oxydes, indécomposables par la chaleur, sont facilement réduits par l'hydrogène, le charbon et l'oxyde de carbone.

Ces métaux ne décomposent l'eau qu'au rouge ou à la température ordinaire en présence des acides. Cette section est composée des métaux suivants :

Fer,	Cadmium,	Cobalt,	Vanadium.
Nickel,	Chrome,	Zinc,	

• QUATRIÈME SECTION.

Les métaux de la quatrième section se distinguent des précédents en ce qu'ils ne décomposent pas l'eau en présence des acides, bien qu'ils la décomposent au rouge. Mais comme ils ont une tendance à former des acides, ils décomposent l'eau en présence des bases énergiques. Les métaux suivants appartiennent à cette section :

Tungstène,	Osmium,	Titane,
Molybdène,	Tantale,	Étain,

et probablement les deux suivants :

Niobium, Ilnémium.

CINQUIÈME SECTION.

Les métaux de la cinquième section ne décomposent la vapeur aqueuse que lentement et à une température très-élevée; leurs oxydes ne sont pas réduits par la chaleur. Cette section renferme trois métaux :

Bismuth, Plomb, Cuivre.

SIXIÈME SECTION.

Cette section comprend les métaux, appelés nobles, qui ne décomposent pas l'eau et dont les oxydes sont réduits par la chaleur. Ces métaux sont les suivants :

Mercure, Rhodium, Palladium, Platine.
Argent, Iridium, Ruthénium,

Il est à remarquer que les métaux de la première section forment les bases les plus énergiques; ceux de la seconde, 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 a surtout des acides.

CLASSIFICATION DE BERZELIUS.

Dans la classification adoptée par Berzelius, les corps simples sont classés d'après leurs propriétés électro-chimiques, en prenant comme point de départ les rapports électriques qu'ils montrent en combinaison avec le corps le plus électro-négatif: l'oxygène.

La classe des corps électro-positifs comprend tous les corps simples qui forment avec l'oxygène une combinaison électro-positive bien prononcée, dussent-ils d'ailleurs produire avec plus d'oxygène des combinaisons électro-négatives. De même, dans la classe des corps électro-négatifs, sont groupés les corps simples qui ne produisent aucune combinaison électro-positive avec l'oxygène ou ne donnent que des combinaisons qui pourraient être regardées aussi bien comme positives que comme négatives.

Il en résulte que cette division est principalement fondée sur les rapports électriques des combinaisons oxygénées; en outre, les corps simples sont rangés de telle manière que le corps le plus électro-négatif commence la série, tandis que le corps le plus électro-positif est le dernier; de sorte que les corps simples intermédiaires sont électro-négatifs à l'égard de ceux qui les suivent, et électro-positifs pour ceux qui les précèdent.

L'hydrogène forme la limite qui sépare les corps électro-positifs et

peut être indifféremment regardé, ou comme électro-négatif, ou comme électro-positif.

Le tableau suivant indique l'ordre établi par Berzelius :

— E. Oxygène,	Bore,	Mercure,	Thorium,
Soufre,	Carbone,	Argent,	Zirconium,
Sélénium,	Antimoine,	Cuivre,	Aluminium,
Azote,	Tellure,	Bismuth,	Lanthane,
Fluor,	Tantale,	Étain,	Didyme,
Chlore,	Titane,	Plomb,	Yttrium,
Brome,	Silicium,	Cadmium,	Glucium,
Iode,	Hydrogène,	Cobalt,	Magnésium,
Phosphore,	Or,	Nickel,	Calcium,
Arsenic,	Osmium,	Fer,	Strontium,
Chrome,	Iridium,	Zinc,	Baryum,
Vanadium,	Platine,	Manganèse,	Lithium,
Molybdène,	Rhodium,	Uranium,	Sodium,
Tungstène,	Palladium,	Cérium,	+ E. Potassium.

Classifications naturelles.

CLASSIFICATION D'AMPÈRE.

En 1816, Ampère proposa une classification basée sur les analogies les plus nombreuses et les plus essentielles : il essaya un ordre de classification qui fût pour la chimie ce que sont les méthodes naturelles pour la botanique et la zoologie.

Il divisa les corps simples en classes et en genres d'après l'ensemble de leurs propriétés générales, en n'attribuant à un caractère particulier, quelque remarquable qu'il paraisse, qu'une valeur relative au nombre et à l'importance des propriétés communes, et en assignant à chaque genre un caractère distinctif fondé sur un petit nombre de propriétés communes, et surtout sur celles qui peuvent être facilement constatées par l'expérience.

Dans la méthode d'Ampère, les genres sont disposés de manière à passer facilement de l'un à l'autre, afin qu'un corps qui se trouve sur une limite puisse, sans déranger de trop grandes analogies, être placé à la limite voisine du genre le plus rapproché.

La classification d'Ampère comprend trois classes : les *gazolytes*, les *leucolytes* et les *chroïcolytes* ; chaque classe est subdivisée en cinq familles.

I. GAZOLYTES.

Le caractère distinctif de ces corps est de former, par leur combinaison, des gaz permanents qui peuvent subsister en contact avec l'air.

1. BORIDES.

Bore. Silicium. — Corps qui forment, avec le fluor, des gaz permanents acides,

Ces corps produisent, en s'unissant à l'oxygène, des composés solides qui rougissent faiblement ou n'altèrent point les couleurs bleues végétales, suivant qu'ils sont peu solubles ou presque entièrement insolubles dans l'eau ; ces composés sont de véritables acides, susceptibles de neutraliser les bases salifiables les plus alcalines ; les combinaisons qu'ils forment avec elles, par la voie sèche, sont des sels vitreux, parmi lesquels on doit compter le verre lui-même et les composés si abondamment répandus dans la nature et connus sous le nom de pierres siliceuses.

2. ANTHRACIDES.

Carbone. Hydrogène. — Corps qui se combinent avec un des éléments de l'air lorsqu'on les y expose à une température suffisante et qui forment avec l'autre des gaz permanents.

Les anthracides constituent toute la partie combustible des composés organiques.

3. THIONIDES.

Azote. Oxygène. Soufre. — Corps susceptibles de s'unir aux deux corps simples du genre précédent et de former avec eux des composés gazeux ou très-volatils.

Les thionides sont jusqu'à présent les seuls corps qui forment avec d'autres substances des composés binaires alcalins.

4. CHLORIDES.

Chlore. Fluor. Iode. — Corps inaltérables à l'air, à quelque température qu'on les expose, formant avec l'hydrogène des composés acides gazeux ou très-volatils.

Les chlorides ne paraissent pas susceptibles de se combiner avec le carbone ; ils s'unissent aux métaux avec une grande énergie, et forment des composés binaires neutres, même avec ceux dont les combinaisons avec l'oxygène sont le plus fortement alcalines.

5. ARSÉNIDES.

Tellure. Phosphore. Arsenic. — Corps qui s'oxydent à l'air quand on les y expose à une température suffisante, qui forment avec l'oxygène des composés solides et des gaz permanents avec l'hydrogène.

Le premier et le troisième de ces corps forment aussi avec l'hydrogène des composés solides, et se rapprochent beaucoup des métaux par leurs propriétés physiques ; le second s'en rapproche aussi en ce qu'il est le seul gazolyte ductile ; mais il s'en éloigne par sa transparence et la propriété d'isoler le fluide électrique. Ils sont tous trois volatils.

II. LEUCOLYTES.

Ces corps ne forment des gaz permanents avec aucun autre ; ils sont fusibles au-dessous de 25° du pyromètre de Wedgwood, et ne donnent, en se dissolvant dans les acides sans couleur, que des dissolutions incolores.

6. CASSITÉRIDES.

Antimoine. Étain. Zinc. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposées par le carbone et ne peuvent l'être par l'iode.

Ils forment avec le chlore des combinaisons volatiles au-dessous de la température rouge, qu'on doit regarder comme de véritables acides : on doit considérer comme tels les peroxydes de deux d'entre eux, et l'oxyde du troisième est un de ceux qui ont le plus de tendance à s'unir aux alcalis.

7. ARGYRIDES.

Bismuth. Mercure. Argent. Plomb. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposées par l'iode et par l'hydrogène.

Trois de ces corps forment avec l'oxygène des composés qui verdissent les couleurs bleues végétales employées pour reconnaître l'alcalinité : propriété qu'on n'observe que dans des corps appartenant à ce genre ou aux deux suivants :

8. TÉPHRALIDES.

Sodium. Potassium. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposées par l'iode et non par l'hydrogène.

Ces combinaisons sont très-solubles dans l'eau et l'alcool, verdissent les couleurs dont nous venons de parler, se décomposent par le fer à une haute température, saturent complètement les acides, et forment avec les huiles des savons solubles. Les téphralides sont plus légers que l'eau, qu'ils décomposent subitement à la température ordinaire, et forment avec l'azote et l'hydrogène des composés solides.

9. CALCIDES.

Baryum. Strontium. Calcium. Magnésium. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène ne sont décomposées ni par le carbone ni par l'iode ; mais qui le sont par le chlore.

Ces combinaisons sont bien moins solubles dans l'eau que les oxydes des métaux du genre précédent ; l'une d'elles ne l'est même pas sensiblement. Elles verdissent fortement les couleurs bleues, à l'exception de la magnésie qui ne les altère presque pas. Elles saturent complètement les acides, forment avec les huiles des savons insolubles et sont réductibles par le potassium.

10. ZIRCONIDES.

Zirconium. Aluminium. Glucinium. Yttrium. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène ne sont décomposées ni par le chlore, ni par l'iode, ni par le carbone.

Ces combinaisons ne forment point de sels neutres avec les acides puissants, si ce n'est peut-être quelques sous-sels insolubles, et ne verdissent point les couleurs bleues végétales.

III. CHROICOLYTES.

Ces corps ne forment de gaz permanents avec aucun autre; ils ne sont fusibles qu'au-dessus de 25° du pyromètre de Wedgwood. Lorsque leurs oxydes sont solubles dans les acides, ils forment avec eux, du moins à certains degrés d'oxydation, des dissolutions colorées; lorsqu'ils ne le sont pas, leur infusibilité les distingue suffisamment des leucolytes.

11. CÉRIDES.

Manganèse. Cérium. — Corps dont les protoxydes forment avec les acides incolores des dissolutions sans couleur, et les oxydes supérieurs des dissolutions colorées; dont les peroxydes donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique liquide. Ces corps, à l'état de pureté, sont cassants et infusibles à la température où le fer se liquéfie.

12. SIDÉRIDES.

Cuivre. Nickel. Fer. Cobalt. Uranium. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène se dissolvent dans les acides à l'état de pureté, et ne forment avec eux que des dissolutions colorées, pourvu qu'elles soient assez concentrées; les peroxydes de ces métaux ne présentent point les propriétés des acides. Aucun de ces corps n'est complètement infusible, mais la plupart, et surtout l'uranium, qui se rapproche le plus du genre précédent, sont très-difficiles à fondre. A l'exception de ce dernier, ils forment tous des sels doubles avec l'ammoniaque; le nickel en fait aussi avec la soude et la potasse, et le fer avec ce dernier alcali.

13. CHRYSIDES.

Rhodium. Iridium. Or. Platine. Palladium. — Seuls métaux inaltérables à l'air à quelque température qu'on les y expose:

Les chrysidés forment tous des sels doubles avec la potasse et la soude. La plupart en font aussi avec l'ammoniaque.

14. TITANIDES.

Titane. Osmium. — Corps infusibles, dont les combinaisons avec l'oxygène ne se dissolvent point à l'état de pureté dans les acides, et ne

forment point avec les alcalis purs des composés qu'on puisse regarder comme de véritables sels. Ces deux métaux s'oxydent de même lorsqu'on les fond avec la potasse; le produit de cette opération est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui semble indiquer la formation d'une de ces combinaisons que l'on nomme chlorures doubles.

15. CHROMIDES.

Columbium (TANTALE). *Molybdène*. *Chrome*. *Tungstène*. — Corps infusibles à la température où le fer se liquéfie, acidifiables par l'oxygène. A un moindre degré d'oxydation, ces métaux, à l'exception du columbium, forment des oxydes bleus ou verts : l'oxyde de chrome paraît être le seul qui se dissolve dans les acides.

CLASSIFICATION DE M. GUIBOURT.

En 1822, M. Guibourt apporta quelques changements à la classification d'Ampère; mais ces changements ne portaient que sur le groupement des espèces dans certains genres. M. Guibourt fit de l'azote et de l'oxygène un genre à part sous le nom d'*ærides*.

Il donna au quatrième genre le nom de *thionides* en y mettant le soufre, le sélénium et le tellure. Ce genre, ainsi composé, renferme tous les corps simples susceptibles de former des acides avec l'hydrogène. Il supprima le quatorzième genre formé de l'osmium et du titane, laissant le titane avec les chromides, et ne connaissant pas les propriétés de l'osmium, il mit ce métal à part.

Voici la classification d'Ampère modifiée par M. Guibourt :

I. GAZOLYTES.

	1. BORIDES.		4. THIONIDES.
Bore.	Silicium.	Fluor.	Soufre.
	2. ANTHRACIDES.	Chlore.	Sélénium.
Carbone.	Hydrogène.	Iode.	Tellure.
	3. ÆRIDES.		5. ARSÉNIDES.
Azote.	Oxygène.	Phosphore.	Arsenic.

II. LEUCOLYTES.

	6. CASSITÉRIDES.		9. CALCIDES.
Antimoine.	Zinc.	Baryum.	Calcium.
Étain.	Cadmium.	Strontium.	Magnésium.
	7. ARGYRIDES.		10. ZIRCONIDES.
Bismuth.	Argent.	Yttrium.	Aluminium.
Mercure.	Plomb.	Zirconium.	Glucinium.
	8. TÉPHRALIDES.	Thorium.	
Sodium.	Potassium. Lithium.		

III. CHROÏCOLYTES.

11. CÉRIDES.		13. CHRYSIDES.	
Manganèse.	Cérium.	Rhodium.	Platine.
		Iridium.	Palladium.
		Or.	
12. SIDÉRIDES.		14. CHROMIDES.	
Cuivre.	Fer.	Tantale.	Tungstène.
Nickel.	Uranium.	Molybdène.	Titane.
Cobalt.		Chrome.	
			15. OSMIUM.

CLASSIFICATION DE M. DUMAS.

M. Dumas, dans le *Traité de chimie* qu'il publia en 1828, divisa les métalloïdes en genres, en se basant sur les propriétés de leurs combinaisons avec l'hydrogène, l'oxygène et le chlore, et sur l'isomorphisme de ces combinaisons.

- 1^{er} genre. HYDROGÈNE.
- 2^e genre. FLUOR, CHLORE, BROME, IODE.
- 3^e genre. SÉLÉNIUM, SOUFRE, OXYGÈNE.
- 4^e genre. PHOSPHORE, ARSENIC, AZOTE.
- 5^e genre. BORE, SILICIUM, CARBONE.

Tout en reconnaissant l'utilité d'une classification naturelle, M. Dumas ne jugea pas convenable de l'adopter pour l'étude des métaux, qui était loin d'être complète à cette époque.

En 1838, M. Dumas, dans un grand travail sur les équivalents des corps simples, a formulé les deux propositions suivantes qui, selon lui, doivent servir de base à une bonne classification naturelle :

1^o La classification naturelle des corps non métalliques est fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène, sur le rapport en volumes des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.

2^o La classification naturelle des métaux, et en général celle des corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène, doit être fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec le chlore, et autant que possible sur le rapport en volumes des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.

Dans son Mémoire, M. Dumas a groupé 22 corps simples en familles d'après les rapports que présentent leurs équivalents. M. Dumas est parvenu ainsi à former cinq familles dans lesquelles les équivalents de chaque corps, l'hydrogène étant pris pour unité, constituent une progression par différence qui relie les espèces entre elles.

FAMILLE DE L'OXYGÈNE. 8, 16, 40, 61.

L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure forment une famille naturelle de quatre corps dont les équivalents sont reliés entre eux par une différence égale à 8 ou à ses multiples.

8	Oxygène.
8 + 8 = 16	Soufre.
8 + 32 = 40	Sélénium.
8 + 56 = 64	Tellure.

L'osmium, dont l'équivalent est 99,5, peut être placé à côté de ces quatre corps.

FAMILLE DU CHLORE. 19, 35,5, 80, 127.

Ces quatre chiffres, que rien ne semble rattacher les uns aux autres, sont pourtant liés par des formules tout à fait semblables à celles qu'offrent les séries des radicaux organiques. (Voyez *Équivalents chimiques*, au premier volume, page 71.)

En représentant le fluor par a , la différence du fluor au chlore par d et par d' une différence complémentaire qui est nécessaire pour passer du chlore au brome, on trouve pour le fluor, le chlore, le brome et l'iode :

$$\begin{aligned} & a \\ & a + d \\ & a + 2d + d' \\ & a + 2d + 2d' + d'' \end{aligned}$$

ou en nombres

19	Fluor.
19 + 16,5 = 35,5	Chlore.
19 + 33 + 28 = 80	Brome.
19 + 33 + 56 + 19 = 127	Iode.

FAMILLE DE L'AZOTE. 14, 31, 75, 119, 207.

En suivant la même formule, on obtient :

a	Azote.
$a + d$	Phosphore.
$a + d + d'$	Arsenic.
$a + d + 2d'$	Antimoine.
$a + d + 4d'$	Bismuth.
14	
14 + 17 = 31	
14 + 17 + 44 = 75	
14 + 17 + 88 = 119	
14 + 17 + 176 = 207	

Il n'est pas inutile de faire remarquer que les corps compris dans ces deux familles ont pour caractère commun de se combiner avec des demi-

volumes d'hydrogène et non des volumes entiers, ainsi que cela a lieu pour l'oxygène, le soufre, le carbone, etc. En effet, chaque volume d'acide chlorhydrique contient un demi-volume d'hydrogène; et chaque volume d'ammoniaque et de ses analogues contient trois demi-volumes d'hydrogène. Les corps qui font partie de ces deux familles semblent donc avoir quelque chose de commun soit dans leur groupement moléculaire, soit dans le mode de division qu'affectent leurs molécules lorsqu'ils s'unissent à d'autres corps.

FAMILLE DU CARBONE. 6, 11, 21, 66.

La formule employée pour les deux familles précédentes donne :

$$\begin{array}{l}
 a \\
 a + d \\
 a + 3d \\
 a + 12d \\
 6 \qquad \qquad \text{Carbone.} \\
 6 + 5 = 11 \text{ Bore.} \\
 6 + 15 = 21 \text{ Silicium.} \\
 6 + 60 = 66 \text{ Zirconium.}
 \end{array}$$

FAMILLE DU CALCIUM. 12, 20, 44, 68, 104.

C'est encore par une différence égale à 8 ou à ses multiples que sont reliés entre eux le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le plomb.

$$\begin{array}{l}
 12 \qquad \qquad \text{Magnésium.} \\
 12 + 8 = 20 \text{ Calcium.} \\
 12 + 32 = 44 \text{ Strontium.} \\
 12 + 56 = 68 \text{ Baryum.} \\
 24 + 80 = 104 \text{ Plomb.}
 \end{array}$$

CLASSIFICATION DE M. DESPRETZ.

En 1830, M. Despretz publia un *Traité de chimie*, dans lequel il classa les corps simples par familles, réunissant ensemble ceux qui ont le plus de ressemblance. Les caractères sur lesquels s'est appuyé M. Despretz sont différents de ceux qui avaient guidé Ampère; ils sont plus chimiques. Voici la classification de M. Despretz.

Oxygène. — Hydrogène.

I. CHLOROÏDES.

Chlore. Brôme. Fluor. Iode. — Combinaisons acides avec l'hydrogène et avec l'oxygène. Pas d'union directe avec l'oxygène.

II. SULFUROÏDES.

Soufre. Sélénium. Tellure. — Acides avec l'hydrogène, moins puis-

sants que les précédents. Acides avec l'oxygène. Union directe avec l'oxygène.

III. CARBONOÏDES.

Carbone. Bore. Silicium. — Combinaisons hydrogénées neutres. Acides oxygénés faits directement.

IV. AZOTOÏDES.

Azote. Phosphore. Arsenic. — Combinaisons hydrogénées alcalines. Combinaisons oxygénées acides.

V. CHROMOÏDES.

Chrome. Tungstène. Molybdène. Tantale. Titane. — 1° Acides oxygénés saturant les bases et formant des sels stables cristallisables ;

2° Combinaisons avec l'hydrogène difficiles à opérer ;

3° Alcalinité faible dans les combinaisons oxygénées non acides.

Les corps de cette famille ont, par la puissance de leurs acides, de l'analogie avec les corps des familles précédentes, et se rapprochent, par leurs propriétés physiques, des corps des familles suivantes, c'est-à-dire des métaux.

VI. STANNOÏDES.

Étain. Antimoine. Osmium. — 1° Oxydation facile par la calcination à l'air ;

2° Combinaisons oxygénées sans propriétés acides ni alcalines bien puissantes ;

3° Réduction des oxydes à la température rouge par le charbon ;

4° Combinaisons stables avec le chlore. Ces propriétés suffisent pour caractériser la famille des stannoïdes ; mais on peut ajouter que les oxydes, précipités par un carbonate soluble, ne retiennent pas d'acide carbonique.

VII. AUROÏDES.

Or. Iridium. — 1° Combinaisons oxygénées, n'ayant ni l'acidité ni l'alcalinité à un degré marqué ;

2° Oxydes et chlorures décomposés par la chaleur seule ;

3° Métaux non altérés par les acides ;

4° Pas de sels binaires avec les acides ;

5° Métaux attaqués et dissous par le chlore ;

6° Chlorures doubles, cristallisables avec les métaux alcalins.

VIII. PLATINOÏDES.

Platine. Rhodium. — 1° Oxydes réduits immédiatement par la chaleur, et doués d'une puissance alcaline peu marquée ;

2° Point de sels cristallisables avec les acides, à l'état binaire ;

Les oxydes de ces métaux se combinent cependant avec les acides. Ainsi l'on connaît les sulfates et les azotates de platine et de rhodium. Par cette propriété, ils sont complètement distingués de la famille précédente.

3° Chlorures doubles, permanents et cristallisables par le concours des métaux alcalins.

IX. ARGYROÏDES.

Argent. Mercure. Palladium. — Cette famille diffère complètement des deux précédentes, les trois métaux qui la composent étant dissous par l'acide azotique.

1° Sels stables et bien déterminés ;

2° Oxydation directe ;

3° Oxydes réduits à une température peu élevée dans des tubes de verre ;

4° Dissolutions précipitées par l'acide sulfhydrique.

Comme la température à laquelle a lieu la réduction des oxydes de cette famille, diffère peu de celle où leur oxydation s'opère, il en résulte que cette oxydation exige des soins particuliers ; tandis que les métaux de la famille suivante sont oxydés très-aisément.

X. CUPROÏDES.

Cuivre. Plomb. Cadmium. Bismuth. — 1° Métaux oxydés directement par le contact de l'air ;

2° Oxydes irréductibles par la chaleur seule, mais réduits facilement dans des tubes de verre, par le charbon ou l'hydrogène ;

3° Métaux ne dégageant pas d'hydrogène par l'eau et l'acide sulfurique à la température ordinaire ;

4° Sels stables et cristallisables ;

5° Sels en dissolution précipités par l'acide sulfhydrique ;

6° Métaux précipités de leurs dissolutions par le zinc.

XI. FERROÏDES.

Fer. Cobalt. Nickel. Zinc. — 1° Métaux oxydés directement ;

2° Oxydes irréductibles par la chaleur seule, réduits par le charbon ou l'hydrogène, mais beaucoup plus difficilement que ceux de la famille précédente ;

3° Métaux dégageant de l'hydrogène avec l'acide sulfurique étendu ;

4° Sels stables et cristallisables ;

5° Sels minéraux en dissolution et rendus légèrement acides, non troublés par l'hydrogène sulfuré ;

6° Métaux non précipités de leurs dissolutions par le zinc. Ils précipitent les cuproïdes, les argyroïdes, les stannoides, les auroïdes et les platinoïdes.

1^{er} genre. MÉTAUX MAGNÉTIQUES.

Fer. — *Cobalt.* — *Nickel.*

2^e genre. MÉTAUX NON MAGNÉTIQUES.

Zinc.

MÉTAUX NON CLASSÉS.

Manganèse. *Uranium.* *Cérium.* — Le manganèse, l'uranium et le cérium ont été placés, par M. Despretz, à la suite des ferroïdes, mais d'une manière isolée.

XII. ALUMINOÏDES.

Aluminium. *Glucinium.* *Yttrium.* *Zirconium.* — 1^o Oxydes insolubles, irréductibles par le charbon et par le gaz hydrogène, oxydes et chlorures réductibles par les potassoides et par la pile;

2^o Les sels solubles de ces oxydes rougissent, en général, la teinture bleue de tournesol. Ils sont précipités par la chaux, la potasse, la soude et l'ammoniaque;

3^o Leurs sels ont beaucoup moins de stabilité que ceux de baryte et de potasse. Ainsi leurs chlorures hydratés et leurs sulfates sont décomposés par la chaleur seule.

Ces derniers ne retiennent pas de soufre dans leur réduction par le charbon.

1^{er} genre. OXYDES N'ABSORBANT PAS L'ACIDE CARBONIQUE DE L'AIR.

Aluminium.

2^e genre. OXYDES ABSORBANT L'ACIDE CARBONIQUE DE L'AIR.

Glucinium. — *Yttrium.* — *Zirconium.*

XIII. BAROÏDES.

Magnésium. *Calcium.* *Strontium.* *Baryum.* — 1^o Oxydes incolores, ramenant instantanément au bleu le tournesol rougi par un acide; non réduits par le charbon et l'hydrogène, mais dégageant abondamment de l'oxygène par le chlore;

2^o Sels stables, parfaitement neutres, cristallisables;

3^o Carbonates neutres, insolubles;

4^o Sulfates permanents à la chaleur rouge.

1^{er} genre. OXYDE INSOLUBLE, PRÉCIPITÉ EN PARTIE PAR L'AMMONIAQUE.

Magnésium.

2° genre. OXYDES INSOLUBLES, CRISTALLISABLES; NON PRÉCIPITÉS PAR L'AMMONIAQUE.

Calcium. — Strontium. — Baryum.

XIV. POTASSOÏDES.

Lithium. Sodium. Potassium. — 1° Métaux décomposant l'eau à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène ;

2° Oxydes solubles, neutralisant parfaitement les acides, précipitant tous les oxydes précédents ;

3° Oxydes dégageant de l'oxygène par le chlore et par l'iode ;

4° Sels stables, cristallisables; sulfates, carbonates solubles, et en général tous les sels, à très-peu d'exceptions près.

CLASSIFICATION DE M. HOEFER.

En 1841, M. Hoefer a proposé une classification des corps simples en familles naturelles, fondée sur les analogies de leurs propriétés chimiques et sur leur isomorphisme.

Le tableau suivant représente la classification de M. Hoefer.

	1. OXACÉS.		7. ALUMINACÉS.
Oxygène.	Sélénium.	Aluminium.	Thorium.
Soufre.	Tellure.	Glucinium.	Zirconium.
	2. CHLORACÉS.		Cérium.
Chlore.	Fluor.		Lanthane.
Brôme.	Cyanogène.		8. FERRACÉS.
Iode.		Fer.	Cobalt.
	3. CARBACÉS.	Manganèse.	Nickel.
Carbone.	Titane.	Chrome.	Zinc.
Bore.	Tantale.		Cadmium.
Silicium.	Azote.		Cuivre.
	Hydrogène.		9. HYDRARGYRACÉS.
	4. PHOSPHACÉS.	Mercure.	Bismuth.
Phosphore.	Arsenic. Antimoine.		10. STANNACÉS.
	5. KALIACÉS.	Étain.	Uranium.
Potassium.	Lithium.	Molybdène.	Vanadium.
Sodium.	Ammonium.	Tungstène.	
	6. BARYACÉS.		11. AURACÉS.
Baryum.	Magnésium.	Or.	Rhodium.
Strontium.	Plomb.	Platine.	Iridium.
Calcium.		Palladium.	Osmium.

CLASSIFICATION DE M. BAUDRIMONT.

Dans cette classification, publiée en 1844, M. Baudrimont range les

corps simples en séries. Il groupe les espèces suivant l'ensemble de leurs propriétés. Ce chimiste a trouvé que les corps qui peuvent se substituer les uns aux autres dans les combinaisons sans en faire varier le type numérique, sont aussi ceux qui présentent le plus d'analogie ; il a désigné ces corps sous le nom d'*isodynamiques*.

Les corps que l'on doit réunir ensemble étant ceux qui peuvent être introduits dans un système moléculaire déterminé, sans le faire changer de type, se reconnaissent à ce qu'ils font partie de divers composés de même formule, et à ce qu'ils occupent la même place dans ces formules, quel que soit d'ailleurs le système que l'on adopte.

Le tableau suivant résume la classification de M. Baudrimont.

	1. HYDROÏDES.		8. CUPROÏDES.
Hydrogène.	Carbone.	Cobalt.	Nickel. Cuivre.
	2. OXOÏDES.		9. ZINCOÏDES.
Oxygène.	Sélénium.	Magnésium.	Zinc. Cadmium.
Soufre.	Tellure.		10. CALCOÏDES.
	3. CHLOROÏDES.	Calcium.	Baryum. Plomb.
Chlore.	Cyanogène.	Strontium.	
Brôme.	Fluor.		11. NATROÏDES.
Iode.			KALIDES. NATRIDES.
	4. AZOTOÏDES.	Potassium.	Sodium.
Azote.	Antimoine.	Lithium.	
Phosphore.	Bismuth.	Ammonium.	12. ARGYROÏDES.
Arsenic.			ARGYRIDE. CHRYSIDES.
	5. BOROÏDES.		Argent. Or. Mercure.
BORIDES.	ALUMINIDES OU GLUCIDES.		13. PLATINOÏDES.
Bore.	Aluminium.		PLATINIDES. OSMIDES.
Silicium.	Glucinium.		Palladium. Rhodium. Iridium. Osmium.
	Zirconium.		14. STANNOÏDES.
	Thorium.		Étain. Titane.
	6. CHROMOÏDES.		
CHROMIDES.	MOLYBDIDES.		
Chrome.	Molybdène.		
Vanadium.	Tungstène.		
	7. SIDÉROÏDES.		
FERRIDES.	CÉRIDES.		
Fer.	Cérium.		
Manganèse.	Lanthane.		
Uranium.	Yttrium. Tantale.		

NOUVELLE CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES.

Depuis quelques années, une nouvelle classification naturelle des corps simples, sert de base aux Cours de chimie minérale qui se font à

l'École polytechnique et au Muséum d'histoire naturelle. (FREMY.) Cette classification repose non-seulement sur les caractères physiques et chimiques des corps simples, mais encore sur les propriétés des composés que ces corps forment en s'unissant à l'oxygène, au chlore, au soufre, etc.

Les corps simples sont divisés en 18 familles; les différences entre les propriétés des corps qui entrent dans chaque famille, sont représentées par des chiffres qui varient de 1 à 10. Il est évident que ces indications numériques ne sont pas absolues et qu'elles doivent se modifier avec les progrès de la science.

La famille porte le nom du corps simple qui paraît être le plus important, et qui sert en quelque sorte de type à cette famille.

Le tableau suivant résume cette nouvelle classification; nous présenterons ensuite quelques considérations générales qui la justifient.

1. FAMILLE DE L'OXYGÈNE.				10. FAMILLE DU THORIUM.			
Oxygène	1	Sélénium	7	Thorium.	Cérium.		
Soufre	5	Tellure	10	Yttrium.	Lanthane.		
2. FAMILLE DU CHLORE.				Erbium.	Didyme.		
Chlore	1	Iode	5	Terbium.			
Brôme	2	Fluor	10	11. FAMILLE DU FER.			
3. FAMILLE DE L'AZOTE.				Fer	1	Cobalt	5
Azote	1			Chrome	2	Nickel	7
Phosphore	5			Manganèse	3		
Arsenic	6			12. URANIUM.			
4. FAMILLE DU CARBONE.				13. FAMILLE DU ZINC.			
Carbone	1			Zinc	1	Cadmium	10
Silicium	9			14. FAMILLE DU TANTALE.			
Bore	10			Tantale.	Niobium.	Ilménium.	
5. HYDROGÈNE.				15. FAMILLE DU TUNGSTÈNE.			
6. FAMILLE DU POTASSIUM.				Tungstène	1		
Potassium	1			Molybdène	2		
Sodium	1			Vanadium	3		
Lithium	2			16. FAMILLE DE L'ÉTAIN.			
7. FAMILLE DU CALCIUM.				Étain	1	Bismuth	10
Calcium	1			Titane	4	Plomb	10
Baryum	1			Antimoine	7		
Strontium	1			17. FAMILLE DU CUIVRE.			
8. MAGNÉSIIUM.				Cuivre	1		
9. FAMILLE DE L'ALUMINIUM.				Mercure	2		
Aluminium	4			Argent	4		
Glucinium	3			18. FAMILLE DU PLATINE.			
Zirconium	7			Platine	1	Or	6
				Iridium	2	Palladium	7
				Ruthénium.	2	Osmium	10
				Rhodium	4		

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES FAMILLES PRÉCÉDENTES.

1. FAMILLE DE L'OXYGÈNE.

Oxygène. Soufre. Sélénium. Tellure. — Nous avons conservé cette famille de l'oxygène qui est admise généralement par les chimistes.

Cependant l'oxygène paraît être un corps à part ; il partage sans doute les propriétés comburantes avec le soufre, le chlore et plusieurs autres métalloïdes, mais les composés oxygénés offrent un ensemble de caractères que l'on ne rencontre pas dans les autres composés binaires.

2. FAMILLE DU CHLORE.

Chlore, Brôme, Iode, Fluor. — Le fluor a été placé dans cette famille en raison des analogies que présentent les fluorures avec les chlorures, les bromures et les iodures, et cependant on constate des différences bien marquées entre ce métalloïde et les trois autres qui se trouvent dans la même famille ; en effet, l'acide fluorhydrique forme, avec tous les fluorures, des sels acides qui ne se produisent pas avec la même facilité par les autres hydracides, et, de plus, le fluor ne se combine dans aucun cas avec l'oxygène.

3. FAMILLE DE L'AZOTE.

Azote. Phosphore. Arsenic. — Les analogies que l'azote offre avec le phosphore et l'arsenic sont bien connues de tous les chimistes ; cependant il existe des différences considérables entre l'ammoniaque et les composés qui résultent de l'union de l'hydrogène avec le phosphore et l'arsenic.

L'azote ne présente aucune affinité pour les métaux tandis que le phosphore et l'arsenic se combinent facilement avec tous les métaux.

4. FAMILLE DU CARBONE.

Carbone. Silicium. Bore. — Les analogies du carbone avec le silicium et le bore sont généralement admises : elles sont en effet incontestables lorsqu'on compare entre eux ces métalloïdes à l'état isolé ; mais elles deviennent presque nulles quand on envisage les composés oxygénés et hydrogénés formés par ces métalloïdes et les corps organiques qui sont caractérisés par la présence du carbone.

5. HYDROGÈNE.

Hydrogène. — L'hydrogène a été mis à part, parce que, dans ses combinaisons avec l'oxygène et les autres métalloïdes, ce corps nous paraît s'éloigner entièrement des autres métalloïdes.

Les quatre corps qui, par leur combinaison, forment les substances or-

ganiques, l'oxygène, le carbone, l'hydrogène et l'azote, nous paraissent réellement présenter des caractères spéciaux et devraient être placés en dehors des autres métalloïdes ; nous les avons laissés à côté des autres corps simples pour conserver les idées reçues dans l'enseignement ; mais nous considérons les analogies qui ont déterminé ces rapprochements comme étant fort contestables.

6. FAMILLE DU POTASSIUM.

Potassium. Sodium. Lithium. — La famille du potassium est caractérisée par des analogies bien connues que présentent entre eux les trois métaux alcalins.

7. FAMILLE DU CALCIUM.

Baryum. Strontium. Calcium. — La famille du calcium comprend aussi trois métaux qu'il est impossible de séparer les uns des autres.

8. MAGNÉSIIUM.

Magnésium. — Le magnésium pourrait sans doute être placé en dernier dans la famille du calcium ou dans celle de l'aluminium ; mais le magnésium s'éloigne du calcium par les caractères suivants : la magnésie est insoluble dans l'eau ; elle ne forme pas de peroxyde ; son sulfure est immédiatement décomposable par l'eau.

Les propriétés suivantes établissent aussi une différence entre la magnésie et l'alumine : la magnésie n'a pas la même formule que l'alumine ; elle n'est pas, comme elle, soluble dans les alcalis et ne fonctionne pas comme acide métallique.

9. FAMILLE DE L'ALUMINIUM.

Aluminium. Glucinium. Zirconium. — L'aluminium et le glucinium présentent entre eux des analogies assez importantes : quant au zirconium, il pourrait être placé à côté du magnésium.

10. FAMILLE DU THORIUM.

Thorium. Yttrium. Erbium. Terbium. Cérium. Lanthane, Didyme. — Les métaux qui composent cette famille ne nous paraissent pas assez étudiés, pour que leurs différences soient indiquées par des chiffres.

11. FAMILLE DU FER.

Fer. Chrome. Manganèse. Cobalt. Nickel. — Les trois premiers métaux qui entrent dans cette famille offrent entre eux des analogies qui ne sont contestées par personne ; elles sont fondées surtout sur les séries d'oxydation, sur les propriétés des métaux et les caractères des sels.

Quant au cobalt et au nickel, qui, sous plusieurs rapports, s'éloignent des métaux précédents, ils s'en rapprochent, cependant, par la solu-

bilité des protoxydes dans l'ammoniaque, par la formule des oxydes et par l'action des principaux réactifs sur les composés salins.

12. URANIUM.

Uranium. — Les caractères des oxydes d'uranium, et surtout le rôle si curieux de l'oxyde d'uranyle dans les composés salins, nous paraissent justifier l'isolement dans lequel se trouve ce métal.

13. FAMILLE DU ZINC.

Zinc. Cadmium. — On est dans l'habitude de réunir le zinc et le cadmium; on voit que nous avons admis ce rapprochement, mais en séparant autant que possible ces deux métaux par des chiffres différents.

En effet l'oxyde de zinc prend à la fois des propriétés électro-positives, et des propriétés électro-négatives, tandis que l'oxyde de cadmium ne fonctionne que comme substance basique.

Les réactifs tendent aussi à séparer les sels de zinc des sels de cadmium.

14. FAMILLE DU TANTALE.

Tantale. Niobium. Ilménium. — Les métaux qui composent cette famille n'ont pas été assez étudiés pour que leurs différences soient indiquées par des chiffres.

15. FAMILLE DU TUNGSTÈNE.

Tungstène. Molybdène. Vanadium. — Les séries d'oxydation, les caractères des oxydes et des composés salins, justifient entièrement les analogies constatées par les chiffres qui rapprochent ces trois métaux.

16. FAMILLE DE L'ÉTAIN.

Étain. Titane. Antimoine. Bismuth. Plomb. — Les cinq métaux qui entrent dans cette famille sont tous caractérisés par les propriétés suivantes : leur premier degré de combinaison est une base ; leur second est un acide métallique. Tous les protoxydes de cette série, sauf l'oxyde de bismuth, sont à la fois électro-positifs et électro-négatifs ; à l'exception des sels de plomb, les sels formés par les quatre autres métaux sont décomposés par l'eau.

L'acide sulfhydrique et les autres réactifs agissent de la même manière sur les sels formés par les cinq métaux qui entrent dans cette classe.

Les analogies que nous venons de rapporter paraissent donc justifier entièrement l'existence de cette famille : du reste les chiffres qui varient de 1 à 10 prouvent que nous avons tenu compte des différences qui existent entre le bismuth, le plomb et les premiers métaux de la famille. Dans les classifications chimiques on place souvent l'antimoine à côté

de l'arsenic, se fondant sur les grandes analogies qu'offrent entre eux les composés hydrogénés, chlorés, sulfurés, formés par ces deux corps. Nous laissons cependant l'antimoine avec les métaux, parce qu'il forme avec l'oxygène une base bien caractérisée, tandis que cette propriété n'appartient pas aux composés oxygénés de l'arsenic.

17. FAMILLE DU CUIVRE.

Cuivre. Mercure. Argent. — Les trois métaux qui entrent dans cette famille forment des oxydes qui ont même formule et qui présentent les plus grands rapports dans leurs propriétés chimiques.

Les sous-oxydes sont peu stables, les oxydes sont des bases assez énergiques et qui ne fonctionnent pas comme acides. Les principaux réactifs agissent de la même manière sur les sels de cuivre, de mercure et d'argent.

18. FAMILLE DU PLATINE.

Platine. Iridium. Ruthénium. Rhodium. Or. Palladium. Osmium. — Les six métaux que l'on trouve associés au platine présentent dans l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, dans les caractères de leurs chlorures simples ou doubles, dans leurs combinaisons ammoniacales, des analogies incontestables qui justifient leur réunion en une seule famille.

Cependant ces métaux portent des chiffres qui varient de 4 à 10 parce qu'il existe entre eux des différences qu'on ne peut méconnaître.

Ainsi l'osmium dans un grand état de division s'oxyde à l'air à la température ordinaire; sa série d'oxydation, qui rappelle celle d'un métalloïde, l'éloigne de l'or ou du platine.

L'eau régale dissout quelques-uns de ces métaux et n'attaque pas les autres.

Le palladium se dissout dans les acides ordinaires.

Ces métaux ont donc, pour l'oxygène et le chlore, des affinités très-variables, mais leurs composés binaires ou salins permettent de les réunir dans une même famille.

Nous venons de résumer rapidement les principales considérations sur lesquelles se trouve fondée la classification nouvelle que nous proposons. Les détails que nous donnerons sur les métaux, les oxydes et les composés salins la justifieront plus complètement.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

État. — Tous les métaux sont solides à la température ordinaire, sauf le mercure, qui est liquide.

Propriétés organoleptiques. — 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.

Densité. — Les métaux sont plus lourds que l'eau, à l'exception toutefois du potassium, du sodium et du lithium : l'écroutissage augmente ordinairement leur densité. Nous donnons, dans le tableau suivant, la densité des principaux métaux :

DENSITÉ DES PRINCIPAUX MÉTAUX.

Platine	{	laminé.....	22,069	Cadmium.....	8,604
		passé à la filière.....	21,041	Nickel forgé.....	8,666
		forgé.....	20,336	Nickel fondu.....	8,279
Osmium.....			21,300	Cobalt fondu.....	7,814
Or.....	{	forgé.....	19,361	Fer en barre.....	7,788
		fondu.....	19,258	Fer fondu.....	7,207
Iridium.....			18,680	Manganèse.....	7,500
Tungstène.....			17,600	Étain fondu.....	7,291
Mercure à 0°.....			13,595	Zinc laminé.....	7,190
Palladium.....			11,300	Zinc fondu.....	6,861
Palladium laminé.....			11,080	Antimoine fondu.....	6,712
Rhodium.....			10,649	Chrome.....	5,900
Plomb fondu.....			11,352	Titane.....	5,300
Argent fondu.....			10,474	Aluminium fondu.....	2,560
Bismuth fondu.....			9,822	Aluminium écroui.....	2,650
Cuivre en fil.....			8,878	Sodium.....	0,972
Cuivre rouge fondu.....			8,788	Potassium.....	0,865
Molybdène.....			8,611	Lithium.....	0,593

Éclat. — La plupart des métaux possèdent un éclat particulier, connu sous le nom d'*éclat métallique*; ils le perdent lorsqu'ils sont amenés à un grand état de division; ils se présentent alors sous la forme de poudres noires ou grises qui redeviennent brillantes lorsqu'on les frotte avec un corps dur, tel qu'un brunissoir.

Opacité. — Les métaux pris en masse sont tous opaques, ils ne laissent point passer la lumière même lorsqu'ils sont réduits en feuilles d'une épaisseur excessivement faible. Toutefois l'or battu en feuilles très-minces laisse passer de la lumière d'une couleur verte. On pourrait supposer que cette lumière a passé simplement par les fentes légères que le battage a produites dans la feuille, mais ses propriétés physiques spé-

ciales démontrent qu'effectivement elle a été transmise à travers le métal.

Couleur. — Les métaux se présentent généralement avec une couleur d'un blanc gris, qui est plus éclatante lorsqu'ils sont agrégés et polis. M. Bénédicte Prévost a démontré le premier que plusieurs métaux n'ont pas réellement la couleur que nous leur attribuons. Ainsi l'argent qui paraît blanc est jaune, l'or jaune est rouge, et le cuivre rouge écarlate. En effet, si un rayon de lumière blanche tombe à la surface d'un métal incolore, celui-ci réfléchit les différents rayons du spectre dans des proportions à peu près analogues à celles suivant lesquelles ces rayons composent la lumière blanche. Ce phénomène se produira d'autant mieux que, l'incidence sous laquelle le rayon arrive sera faible, et par conséquent le métal se présentera avec sa couleur blanche; au contraire, le métal se teintera d'autant plus que le rayon se rapprochera davantage de la normale. Les métaux colorés réfléchissant en plus grande abondance que les autres, certains rayons simples du spectre, et, les proportions des rayons simples réfléchis variant avec l'angle d'incidence du rayon lumineux, il en résulte que la nuance change suivant qu'on regarde ces métaux plus ou moins obliquement.

Tous les métaux réfléchissent en même proportion les divers rayons simples qui tombent sur des incidences très-petites avec leur surface, de manière qu'ils paraissent tous blancs sous l'incidence rasante; mais leur pouvoir réfléchissant pour les différents rayons simples, varie de plus en plus, à mesure que l'angle d'incidence augmente, et ils se colorent alors sensiblement. Il est évident que leur coloration deviendra beaucoup plus marquée, si, au lieu de faire réfléchir le rayon de lumière une seule fois à leur surface, on le fait réfléchir plusieurs fois; les métaux qui paraissent ordinairement incolores se teintent alors d'une manière très-sensible. Pour faire cette expérience, il suffit de placer deux miroirs formés par le métal, parallèlement l'un à l'autre, et d'observer un rayon de lumière qui s'est réfléchi successivement plusieurs fois à leurs surfaces sous un angle voisin de 90°.

Après une seule réflexion normale, le cuivre présente une couleur rouge orangé; mais les 0,9 de lumière réfléchie forment de la lumière blanche, de sorte que la teinte paraît très-lavée. Après dix réflexions successives, la couleur du cuivre est d'un beau rouge intense qui n'est plus mêlé que des 0,2 de lumière blanche.

Le bronze des cloches a une teinte jaune orangé faible; après dix réflexions successives, la lumière est d'un rouge intense et ne renferme plus que 0,2 de lumière blanche.

La lumière qui s'est réfléchie une seule fois à la surface du laiton poli présente une teinte jaune très-apparente; après dix réflexions, elle a une couleur orangée, mais qui est encore mêlée avec 0,6 de lumière blanche.

L'argent paraît d'un blanc parfait, lorsque la lumière ne s'est réfléchie

qu'une seule fois à sa surface; mais après dix réflexions, la lumière prend une teinte rouge prononcée, bien que faible, parce qu'elle est mêlée des 0,9 de blanc; sa teinte est alors à peu près celle que présente le bronze des cloches après une simple réflexion normale.

Le zinc est blanc après une réflexion, mais il prend une teinte bleu-indigo après dix réflexions. Cette teinte est presque toujours faible, parce qu'il reste 0,8 de lumière blanche.

L'acier prend, après dix réflexions, une teinte violette, mais toujours très-faible, parce qu'elle est mêlée avec 0,97 de lumière blanche.

Le métal des miroirs est blanc après une réflexion; il prend une teinte rouge très-apparente, après dix réflexions.

Les modifications de teinte que la lumière éprouve en se réfléchissant plusieurs fois à la surface des métaux sont importantes à connaître, car elles rendent compte des nuances variées que présente l'intérieur d'un vase métallique poli et peu profond.

La teinte que prend la lumière blanche, en se réfléchissant plusieurs fois à la surface des métaux polis, permet également de conclure avec assez de certitude la couleur qu'ils présenteraient à la lumière transmise, s'il était possible de les réduire en lames assez minces pour qu'ils devinssent transparents. Cette couleur serait nécessairement la complémentaire de celle qui domine dans la lumière, lorsqu'elle s'est réfléchi un grand nombre de fois à leur surface. Ainsi la lumière réfléchi dix fois à la surface de l'or poli présente une belle couleur rouge. La couleur complémentaire du rouge est le vert; en effet, l'or en feuilles très-minces est d'un beau vert à la lumière transmise. (M. REGNAULT.)

Porosité.— Les métaux sont poreux. Tout le monde connaît la fameuse expérience faite pour la première fois en 1661 par les Académiciens de Florence: une boule d'or remplie d'eau fut soumise à une grande pression, bientôt elle laissa apercevoir, sur tous les points de sa surface, des gouttelettes semblables à celles de la rosée. Cette expérience répétée depuis avec des métaux différents, a donné le même résultat.

Cristallisation. — Les métaux peuvent affecter des formes cristallines régulières, qui sont en général, l'octaèdre A (*fig. 1*), le cube B, le do-

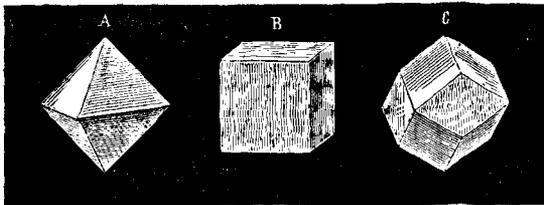


Fig. 1.

décaèdre rhomboïdal C. L'or, l'argent, le cuivre, se rencontrent à cet état dans la nature.

Quelques métaux cristallisent lorsqu'ils sont abandonnés à un refroidissement lent après leur fusion. Le bismuth donne ainsi des cristaux très-réguliers. Le plomb, l'antimoine et l'étain peuvent également cristalliser par cette méthode, mais moins facilement que le bismuth.

Plusieurs dissolutions métalliques soumises à des forces électro-chimiques faibles, abandonnent des cristaux du métal en combinaison.

Ainsi, si dans une dissolution de sulfate de cuivre, on place deux lames de cuivre en communication avec les deux pôles d'une pile, on voit bientôt la lame du pôle négatif se recouvrir de cristaux de cuivre, tandis que la lame du pôle positif se dissout. Nous verrons que la forme cristalline des métaux exerce une très-grande influence sur leur ténacité et doit être l'objet d'une attention sérieuse dans leurs applications industrielles.

Dureté. — 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, d'arsenic, de phosphore, augmente en général la dureté des métaux.

Ductilité et malléabilité. — La ductilité est la propriété que possèdent les métaux de s'allonger en fils, lorsqu'on les étire en les faisant passer à la filière.

La malléabilité est la propriété dont jouissent 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 et les laisser refroidir lentement. Les métaux sont différemment ductiles et malléables ; nous classerons ici les principaux métaux d'après l'ordre de leur ductilité et de leur malléabilité.

ORDRE DE DUCTILITÉ.

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

ORDRE DE MALLÉABILITÉ.

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

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

La *filière* est une plaque rectangulaire, (*fig. 2*) *ff* d'acier fondu et très-dur, percée d'une série de trous ronds ou carrés, en progression décroissante, et disposée horizontalement avec beaucoup de solidité entre deux coulisses C,C, placées au centre du banc à tirer. Le métal,

préalablement amené à l'état de tiges rondes ou de cordes de 8 à 10 millimètres de diamètre, au moyen de laminoirs à cannelures circulaires, est enroulé sur une bobine A; son extrémité libre est effilée, puis engagée dans le trou le plus fin de la filière, et saisie par une pince

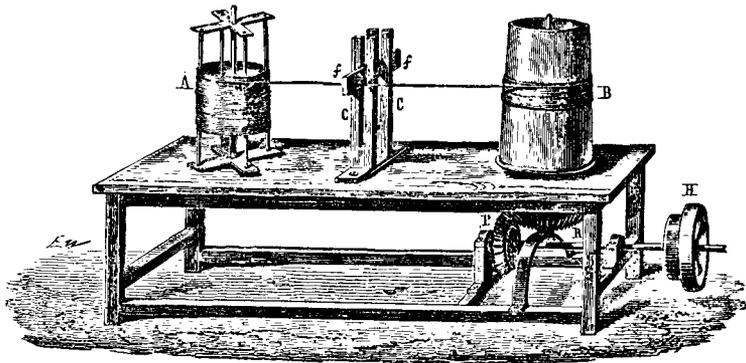


Fig. 2.

que tire une autre bobine B placée en regard de la première. Cette seconde bobine, légèrement conique, reçoit un mouvement de rotation des roues d'angle P, R, dont l'axe est mù par une machine.

La filière offrant une résistance supérieure à celle de la corde métallique, c'est cette dernière qui s'allonge et s'amincit à mesure qu'elle s'enroule sur la bobine B. Une fois que toute la corde a passé par le premier trou, on la fait successivement passer à travers tous les autres, en la reportant chaque fois sur la bobine A, et en la soumettant de temps en temps au recuit pour éviter que le fil ne se casse.

Il est certains métaux pour lesquels il faut employer un procédé artificiel lorsqu'on veut les obtenir en fils très-fins: tel est le platine. A cet effet, on fore dans un cylindre d'argent, et suivant son axe, un trou de 1 à 2 millimètres de diamètre, dans lequel on engage un fil de platine de même diamètre, et on étire le cylindre à la filière. Avec quelques soins, on peut obtenir un fil d'argent excessivement fin, dans l'axe duquel se trouve un fil de platine encore plus mince et qui peut être isolé, en soumettant le fil d'argent à l'action de l'acide azotique faible, qui ne dissout que l'argent, et laisse le fil de platine parfaitement pur. Pour obtenir un fil de fer semblable, on opérerait d'une manière analogue, seulement l'acide azotique serait remplacé par le mercure, qui formerait ainsi un amalgame avec l'argent, et laisserait intact le fil de fer.

Le laminoir se compose de deux cylindres d'acier ou de fonte de fer A, A (fig. 3), dont la surface, unie et polie, possède une grande dureté; ils sont placés horizontalement à une distance fixe l'un de l'autre, et ils fonctionnent en sens contraire. Le métal à laminer, d'abord roulé en plaque, est aminci à l'une de ses extrémités, puis engagé entre les deux cylindres qui l'entraînent dans leur marche. En diminuant à chaque

passage, à l'aide des vis B,B, la distance qui sépare les cylindres, on diminue successivement l'épaisseur de la lame.

L'invention du laminoir remonte à l'année 1553, elle est due à Antoine Brulier, qui établit alors à Paris le premier laminoir.

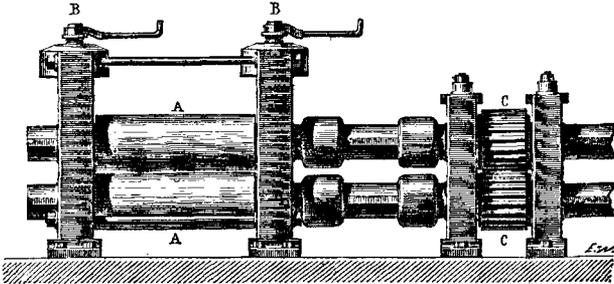


Fig. 3.

Compressibilité. — La compressibilité est la propriété qu'ont les corps de se réduire à un moindre volume apparent lorsqu'on les presse de toutes parts. Les métaux possèdent cette propriété, ils sont *écrouis* par la percussion; ils deviennent plus compactes; leurs parties se refoulent les unes sur les autres, et forment une masse plus serrée. Les monnaies et les médailles reçoivent leurs empreintes sous l'action d'un balancier qui les frappe subitement; cette pression est si forte qu'elle façonne le métal comme la pression de la main moulerait la cire; et non-seulement ils changent de forme pour prendre les traits les plus déliés de l'effigie que porte le coin, mais encore ils se compriment de telle sorte que la pièce frappée a sensiblement moins de volume que celle qui ne l'est pas. (M. POUILLET.)

Ténacité. — La ténacité est la force qui s'oppose à la rupture; cette propriété est très-variable pour les différents métaux. On compare la ténacité des métaux entre eux en recherchant les poids qui déterminent la rupture de fils de même diamètre; des fils métalliques de 2 millimètres de diamètre rompent sous les poids suivants :

Fer	249,159	Or	68,216
Cuivre	137,399	Étain	24,200
Platine	124,000	Zinc	12,710
Argent	85,062	Plomb	9,000

La ténacité des métaux diminue généralement avec la température, à part quelques exceptions. La ténacité de l'argent décroît plus rapidement que la température; le contraire a lieu pour le cuivre, l'or, le platine et le palladium. La ténacité du fer est plus faible à 100° qu'à 0°, mais à 200° elle est plus forte qu'à 0°.

Le tableau suivant indique les variations que présente la ténacité de différents métaux mesurée à 0°, à 100° et à 200°; les résultats de l'expé-

rience ont été ramenés par le calcul à une même section de 1 millimètre carré :

	A 0° k.	A 100° k.	A 200° k.
Or.....	18,400	15,224	12,878
Platine.....	22,625	19,284	17,277
Cuivre.....	25,100	21,873	18,215
Argent.....	28,324	23,266	18,577
Palladium.....	36,481	32,484	27,077
Fer.....	205,405	191,725	210,270

(M. BAUDRIMONT.)

Quand les métaux sont élastiques et sonores, ces propriétés sont d'autant plus développées qu'ils ont plus de dureté. Cette remarque paraît s'étendre aux alliages : ainsi le bronze, formé de cuivre et d'étain, est plus dur et aussi plus sonore que chacun de ces deux métaux.

Cassure. — La cassure présente différents aspects importants à considérer dans les métaux, car ils permettent souvent de les distinguer les uns des autres. Ainsi la cassure est *lamelleuse* dans le bismuth, l'antimoine, *grenue* dans l'étain, etc.

Dilatabilité. — Les métaux sont dilatables, c'est-à-dire ils possèdent la propriété de changer de volume sous l'influence de la chaleur, de se contracter quand on les refroidit, et de reprendre exactement les mêmes dimensions quand on les ramène au même degré de chaleur ou de froid. Il est facile de faire la démonstration de cette propriété par l'expérience suivante, qui consiste à prendre une barre de métal qui s'ajuste exactement entre deux talons métalliques, dressés à angle droit (*fig. 4*) sur

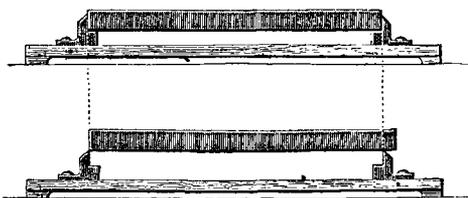


Fig. 4.

une plaque de bois assez épaisse. Si l'on fait rougir la barre, elle devient trop longue pour reprendre sa place, mais elle revient sur elle-même à mesure qu'elle se refroidit ;

et enfin, quand elle n'a plus que la température qu'elle avait avant l'expérience, elle a repris sa longueur primitive et retombe entre les points fixes.

Élasticité. — La plupart des métaux acquièrent de l'élasticité lorsqu'ils sont battus à froid, laminés ou passés à la filière. Ils deviennent élastiques par la *trempe*, c'est-à-dire par l'opération qui consiste, lorsqu'ils ont été chauffés à une très-haute température, à les refroidir subitement dans l'eau ou dans toute autre masse froide. L'acier jouit de cette propriété à un très-haut degré ; il est d'autant plus dur et plus élastique que la trempe a produit un abaissement subit de température plus considérable ; il devient de nouveau mou et ductile lorsqu'on le ra-

mène à la même température élevée et qu'on modère son refroidissement; en général, il perd une des propriétés que la trempe lui donne lorsque sa température, s'étant élevée, s'abaisse ensuite lentement. L'alliage de cuivre et d'étain dont sont composés les cymbales et les tam-tams, contrairement à ce qui se passe dans l'acier, acquiert de la dureté et de l'élasticité par un refroidissement lent, et devient ductile et malléable par la trempe. La cause de ces effets et de ces différences est encore inconnue.

Conductibilité pour la chaleur et l'électricité. — Les métaux sont de tous les corps simples ceux qui conduisent le mieux la chaleur et l'électricité. Les métaux peuvent être rangés dans l'ordre suivant par rapport à la conductibilité pour la chaleur :

Or.....	10000	Fer.....	3743
Platine.....	9810	Zinc.....	3638
Argent.....	9730	Étain.....	3039
Cuivre.....	8932	Plomb.....	1796

(M. DESPRETZ.)

On peut classer ainsi les différents métaux d'après leur conductibilité électrique :

Cuivre.....	10000	Fer.....	1580
Or.....	9360	Étain.....	1550
Argent.....	7360	Plomb.....	830
Zinc.....	2850	Mercure.....	345
Platine.....	1880	Potassium.....	133

(M. BECQUEREL.)

Capacité pour la chaleur. — Il faut des quantités de chaleur très-différentes pour chauffer d'un même nombre de degrés des poids égaux des différents métaux. Ainsi la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer de 0° à 100° 1 kilogramme d'eau étant représentée par 1,000, celle qui produira la même élévation de température sur 1 kilogramme des divers métaux est représentée par les nombres suivants :

Magnésium.....	0,2466	Argent.....	0,0570
Aluminium.....	0,2150	Cadmium.....	0,0567
Manganèse.....	0,2107	Étain.....	0,0562
Fer.....	0,1138	Antimoine.....	0,0508
Nickel.....	0,1086	Mercure.....	0,0333
Cobalt.....	0,1070	Platine.....	0,0324
Zinc.....	0,0955	Or.....	0,0324
Cuivre.....	0,0952	Plomb.....	0,0314
Palladium.....	0,0593	Bismuth.....	0,0308
Rhodium.....	0,0580		

(M. REGNAULT.)

Fusibilité. — La fusibilité des métaux est très-variable. Les uns, comme le plomb, l'étain, fondent bien au-dessous du rouge ou même

au-dessous de 100°, comme le potassium; d'autres, comme le platine, le rhodium, l'iridium, ne fondent qu'au foyer de fortes lentilles ou à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Le tableau suivant donne l'ordre de fusibilité des principaux métaux :

Mercure.....	— 39°	Manganèse. —	Entre la fonte et le fer.
Potassium.....	+ 58	Nickel. —	<i>Idem.</i>
Sodium.....	90	Fer forgé.....	2118°
Lithium.....	180	Palladium..	} Presque infusibles, s'agglomérant seulement à un feu de forge violent.
Étain.....	230	Molybdène..	
Bismuth.....	246	Uranium..	
Plomb.....	312	Tungstène..	
Cadmium.....	360	Chrome...	} Infusibles au feu de forge le plus violent; fusibles au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.
Zinc.....	370	Titane.....	
Antimoine.....	432	Cérium....	} Infusibles au feu de forge le plus violent; fusibles au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.
Argent.....	1022	Osmium....	
Cuivre.....	1092	Iridium....	
Or.....	1102	Rhodium..	
Fonte grise.....	1587	Platine....	
Acier. —	Entre la fonte et le fer.		

Volatilité. — Plusieurs métaux sont volatils à des températures élevées; nous citerons particulièrement le mercure, le potassium, le sodium, le magnésium, le zinc et le cadmium.

ALLIAGES.

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

Les métaux manifestent souvent beaucoup d'affinité les uns pour les autres. Le mercure se combine à la température ordinaire avec un grand nombre de métaux. 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.

Les métaux peuvent former 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°.

(SVANBERG.)

Le plus souvent, les alliages doivent être considérés comme des mélanges de différents métaux, en excès plus ou moins considérable, avec

des combinaisons définies formées par ces mêmes métaux. Ces combinaisons (ou même les métaux isolés lorsque leurs points de fusion sont très-éloignés 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.

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, l'étain; le platine avec le plomb; le fer avec l'antimoine, le bismuth, le zinc; le cuivre avec le plomb; l'étain avec le zinc, le plomb, l'antimoine; le zinc avec l'antimoine; le mercure avec le bismuth. 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; le plomb avec le zinc, le bismuth, l'antimoine; le mercure avec l'étain, le plomb; le bismuth avec 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.

Les propriétés chimiques des alliages se composent de l'ensemble des propriétés chimiques de leurs éléments. 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'oxydes de plomb et d'étain).

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

ACTION DES MÉTALLOIDES EN GÉNÉRAL SUR LES MÉTAUX.

Le chlore, le brome, l'iode, le soufre, l'arsenic et le phosphore se combinent très-facilement avec la plupart des métaux; les combinaisons de l'azote, du carbone, du silicium et du bore avec les métaux sont peu nombreuses et s'obtiennent en général par des moyens indirects.

ACTION DE L'OXYGÈNE, DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE ET DE L'EAU
SUR LES MÉTAUX.

Quelques métaux, comme le potassium, le sodium, absorbent l'oxygène à la température ordinaire; mais la plupart des métaux ne sont oxydés par l'oxygène qu'à l'aide d'une température plus ou moins élevée. Quelques métaux, tels que l'or, le platine, l'iridium, n'absorbent l'oxygène à aucune température. Certains métaux, comme le fer, le cobalt, etc., obtenus dans un état de division extrême, en réduisant leurs oxydes par l'hydrogène, absorbent l'oxygène de l'air à la température ordinaire en devenant incandescents.

L'air sec agit sur les métaux comme l'oxygène, mais avec moins d'énergie; l'air humide oxyde les métaux plus rapidement que l'air sec; il se forme alors des oxydes qui sont ordinairement hydratés et carbonatés.

Plusieurs métaux peuvent décomposer l'eau à la température ordinaire, tels sont le potassium et le sodium; d'autres, comme le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, etc., n'agissent sur l'eau qu'à une température voisine du rouge. Certains métaux, tels que l'or, le platine, n'exercent aucune action sur l'eau, même sous l'influence d'une température rouge.

Les acides déterminent quelquefois l'action de l'eau sur certains métaux à une température à laquelle ces métaux ne décomposent pas l'eau; l'oxygène de l'eau s'unit dans ce cas au métal pour former un oxyde qui se combine avec l'acide, tandis que l'hydrogène se dégage. Certains acides, comme l'acide azotique, l'acide sulfurique concentré, peuvent même céder une partie de leur oxygène aux métaux.

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES.

On donne le nom d'*oxydes métalliques* aux composés binaires formés par la combinaison des métaux avec l'oxygène.

Les oxydes sont divisés en quatre classes, savoir :

- 1° Les oxydes basiques;
- 2° Les oxydes acides (*acides métalliques*);
- 3° Les oxydes indifférents;
- 4° Les oxydes salins.

Les *oxydes basiques* se combinent avec les acides pour former des sels ; ceux qui sont produits par les métaux de la première section ont la propriété de verdir le sirop de violettes, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et de faire passer au rouge brun la couleur jaune du curcuma.

Les *oxydes acides* possèdent les propriétés des acides, neutralisent les bases, forment avec elles des sels, et rougissent souvent la teinture de tournesol.

Les *oxydes indifférents* sont ceux qui ne se combinent, ni avec les acides, ni avec les bases. Les bi-oxydes de *baryum*, de *calcium*, de *manganèse*, de *strontium*, etc., sont des oxydes indifférents.

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; le minium Pb^2O^3 est un oxyde salin formé par la combinaison de PbO^2 (acide plombique) avec PbO ; l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 peut être représenté par $Fe^2O^3 + FeO$: le sesqui-oxyde de fer fonctionne alors comme un acide.

Nous présentons dans un tableau général la composition de tous les oxydes classés d'après leurs propriétés chimiques : on remarquera que la même combinaison d'un métal avec l'oxygène peut jouer le rôle d'acide avec les bases fortes, et le rôle de base avec les acides : tels sont les oxydes d'aluminium, de zinc, d'antimoine, le bi-oxyde de cuivre, le protoxyde d'étain, l'oxyde de plomb, etc.

OXYDES MÉTALLIQUES BASIQUES.

Alumine.....	Al^2O^3	Oxyde de cadmium.....	CdO
Sesqui-oxyde d'antimoine . .	Sb^2O^3	Chaux	CaO
Sous-oxyde d'argent.....	Ag^2O	Protoxyde de cérium.....	CeO
Protoxyde d'argent.....	AgO	Sesqui oxyde de cérium....	Ce^2O^3
Baryte.....	BaO	Protoxyde de chrome.	CrO
Sesqui-oxyde de bismuth, ..	Bi^2O^3	Sesqui-oxyde de chrome....	Cr^2O^3

Oxyde de cobalt intermédiaire. — Composition inconnue. — Donne une dissolution verte avec l'acide oxalique.	
Oxyde de cobalt.....	CbO
Sesqui-oxyde de cobalt.....	Cb ² O ³
Se dissout dans l'acide acétique.	
Protoxyde de cuivre.....	Cu ² O
Bi-oxyde de cuivre.....	CuO
Oxyde d'erbium.....	ErO
Protoxyde d'étain.....	SnO
Protoxyde de fer.....	FeO
Sesqui-oxyde de fer.....	Fe ² O ³
Glucine.....	Gl ² O ³
Protoxyde d'iridium.....	IrO
Bi-oxyde d'iridium.....	IrO ²
Lithine.....	LiO
Magnésie.....	MgO
Protoxyde de manganèse.....	MnO
Sesqui-oxyde de manganèse.....	Mn ² O ³
Protoxyde de mercure.....	Hg ² O

Peroxyde de mercure.....	HgO
Protoxyde de molybdène.....	MbO
Bi-oxyde de molybdène.....	MbO ² ?
Oxyde de nickel.....	NiO
Protoxyde d'osmium.....	OsO ?
Sesqui-oxyde d'osmium.....	Os ² O ³ ?
Bi-oxyde d'osmium.....	OsO ² ?
Protoxyde de palladium.....	PdO
Protoxyde de platine.....	PtO
Bi-oxyde de platine.....	PtO ²
Protoxyde de plomb.....	PbO
Potasse.....	KO
Sesqui-oxyde de rhodium.....	Rh ² O ³ ?
Soude.....	NaO
Strontiane.....	StO
Protoxyde de titane.....	TiO
Thorine.....	ThO
Protoxyde d'uranium (urane).....	UO
Sesqui-oxyde d'uranium.....	U ² O ³
Yttria.....	YO
Oxyde de vanadium.....	VO ²
Oxyde de zinc.....	ZnO
Oxyde de terbium.....	TrO

OXYDES MÉTALLIQUES ACIDES (ACIDES MÉTALLIQUES).

Alumine.....	Al ² O ³ ,HO	Peroxyde de manganèse.....	MnO ² ?
Oxyde d'antimoine.....	Sb ² O ³ ,HO	Acide molybdique.....	MbO ³
Acide antimonique.....	Sb ² O ⁵	Acide aureux (protoxyde d'or).....	Au ² O
Acide bismuthique.....	Bi ² O ⁵	Acide aurique.....	Au ² O ³
Acide chromique.....	CrO ³	Acide osmieux.....	OsO ³
Acide perchromique.....	Cr ² O ⁷	Acide osmique.....	OsO ⁴
Sesqui-oxyde de chrôme (acide chromeux).....	Cr ² O ³ ,10HO	Bi-oxyde de palladium.....	PdO ² ?
Acide cuivrique. — Composition inconnue.		Bi-oxyde de platine.....	PtO ²
Oxyde de cuivre.....	CuO,HO	Protoxyde de plomb.....	PbO,HO
Protoxyde d'étain.....	SnO,HO	Acide plombique.....	PbO ²
Acide stannique.....	SnO ² ,HO	Acide tantalique.....	Ta ² O ³
Acide métastannique.....	Sn ² O ¹⁰ ,10HO	Oxyde de titane.....	TiO
Acide ferrique.....	FeO ³	Acide titanique.....	TiO ²
Bi-oxyde d'iridium.....	IrO ²	Acide tungstique.....	TuO ³
Acide iridique.....	IrO ³ ?	Oxyde de tungstène.....	TuO ² ?
Acide manganique.....	MnO ³	Acide uranique.....	U ² O ³
Acide permanganique.....	Mn ² O ⁷	Acide vanadeux.....	VO ²
		Acide vanadique.....	VO ³
		Oxyde de zinc.....	ZnO

OXYDES MÉTALLIQUES INDIFFÉRENTS.

Sous-oxyde de plomb.....	Pb ² O	Sesqui-oxyde d'iridium.....	Ir ² O ³
Sous-oxyde de potassium.....	K ² O	Peroxyde de manganèse.....	MnO ²
Peroxyde d'argent.....	AgO ²	Sesqui-oxyde de nickel.....	Ni ² O ³
Bi-oxyde de baryum.....	BaO ²	Bi-oxyde d'osmium.....	OsO ²
Bi-oxyde de calcium.....	CaO ²	Peroxyde de potassium.....	KO ²
Peroxyde de cuivre.....	CuO ²	Protoxyde de rhodium.....	RhO

Sous-oxyde de sodium.....	Na ² O	Sous-oxyde d'uranium.....	U ² O ³
Peroxyde de sodium.....	Na ² O ²	Protoxyde de vanadium.....	VO
Peroxyde de strontium.....	StO ²	Sous-oxyde de zinc.....	Zn ² O
Protoxyde de tantale.....	TaO	Peroxyde de zinc.....	ZnO ²
Oxyde de tungstène.....	TuO ²		

OXYDES MÉTALLIQUES SALINS.

Antimoniate de protoxyde d'antimoine.....	St ² O ⁵ , Sb ² O ⁵
Bismuthate de bismuth.....	Bi ² O ⁵ , Bi ² O ³
Chromate de protoxyde de chrome.....	CrO ³ , CrO
Chromate de sesqui-oxyde de chrome.....	CrO ³ , Cr ² O ³
Stannate de protoxyde d'étain.....	SnO ² , SnO
Métastannate de protoxyde d'étain.....	Sn ⁵ O ¹⁰ , SnO
Oxyde de fer magnétique.....	Fe ² O ³ , FeO
Oxydes de fer des battitures.....	(FeO) ⁴ , Fe ² O ³ (FeO) ⁶ , Fe ² O ³
Oxyde rouge de manganèse.....	Mn ² O ³ , MnO
Oxydes de cobalt intermédiaires.....	CoO, Co ² O ² (CoO) ⁴ , Co ² O ³
Molybdates de molybdène.....	(MoO ³) ⁴ , MoO ² (MoO ³) ² , MoO ²
Plombates de protoxyde de plomb (miniums).....	PbO ² , PbO PbO ² , 2PbO PbO ² , 3PbO PbO ² , 5PbO
Oxydes intermédiaires de rhodium.....	(RhO) ³ , Rh ² O ³ (RhO) ² , Rh ² O ³ RhO, Rh ² O ³
Titanate de titane.....	TiO ² , TiO
Oxyde bleu de tungstène.....	TuO ³ , TuO ²
Oxydes d'uranium intermédiaires.....	(UO) ² , U ² O ³ UO, U ² O ³
Vanadate d'oxyde de vanadium.....	VO ³ , VO

ACTION DE LA CHALEUR SUR

LES OXYDES. — Les oxydes de mercure, d'argent, de rhodium, d'iridium, de palladium, de ruthénium et de platine, perdent leur oxygène, et sont ramenés à l'état métallique par l'action de la chaleur. Ainsi, lorsqu'on chauffe de l'oxyde d'argent ou de l'oxyde de mercure dans un tube A (fig. 5), il reste de l'argent ou du mercure, et il se dégage 1 équivalent d'oxygène qu'on peut recueillir dans une éprouvette, à l'aide du tube recourbé B.

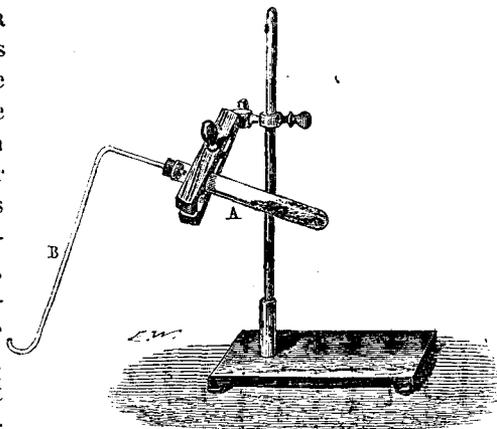


Fig. 5.

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

Les oxydes métalliques sont d'ailleurs presque tous fixes. La plupart ne fondent qu'à une température très-élevée.

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 A (fig. 6), on voit bientôt le métal réduit apparaître au pôle négatif.

Quand le métal peut s'amalguer, on facilite la décomposition de

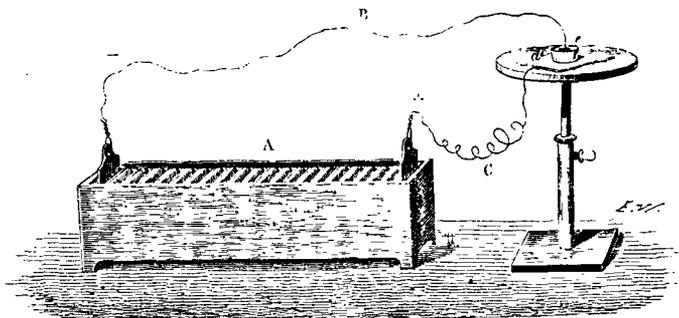


Fig. 6.

l'oxyde en se servant du mercure : on donne à l'oxyde légèrement humecté la forme d'une coupelle *e* que l'on remplit de mercure. Cette coupelle est mise sur une plaque métallique *d*, qui communique avec le pôle positif C, tandis que le pôle négatif B est plongé dans le mercure ; on obtient au bout d'un certain temps un amalgame qui, par la distillation, donne le métal de l'oxyde. C'est ainsi que H. Davy fit la découverte des métaux alcalins.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Plusieurs oxydes absorbent l'oxygène lorsqu'ils sont en contact avec ce gaz ou avec l'air, soit à la température ordinaire, soit à une température élevée : tels sont les protoxydes de potassium, de sodium, de baryum, de manganèse, d'étain, de cuivre, de plomb, etc.

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

L'hydrogène réduit sous l'influence de la chaleur les oxydes des sept dernières familles ; il faut excepter cependant l'oxyde de manganèse et l'oxyde de chrome.

ACTION DE L'HYDROGÈNE. — L'hydrogène ramène à l'état de protoxyde

les peroxydes des cinq premières familles, ainsi que le peroxyde de manganèse.

Certains oxydes, surtout ceux de la dernière famille, sont réduits par l'hydrogène à une température peu élevée.

Les oxydes purs donnent toujours des métaux purs quand on les réduit par l'hydrogène : c'est ainsi que l'on prépare souvent des métaux à l'état de pureté dans les laboratoires. On place l'oxyde à réduire dans une nacelle de porcelaine que l'on introduit dans un tube de porcelaine *ab* (fig. 7), chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère D, et dans

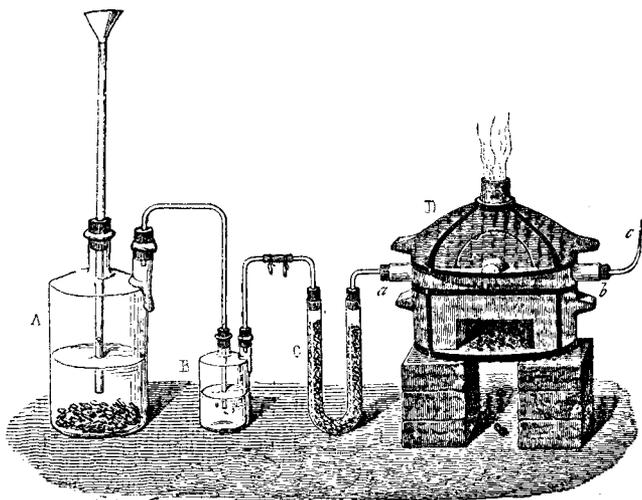


Fig. 7.

lequel passe un courant d'hydrogène sec que dégage l'appareil ABC. L'opération est achevée lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau par le tube effilé *c*.

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

Le carbone, dans son action sur les oxydes, peut produire de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, suivant la proportion du carbone employé 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.

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 transforme en même temps l'oxygène

de l'oxyde en oxyde de carbone ou en acide carbonique. Les métaux retirés de leurs oxydes, par ce moyen, retiennent ordinairement une petite quantité de carbone. Le fer, par exemple, obtenu dans les hauts fourneaux, peut contenir depuis 0,02 jusqu'à 0,06 de carbone. Le manganèse et le chrome réduits par le charbon dans un creuset brasqué retiennent aussi du carbone.

ACTION DU CHLORE. — Le chlore décompose la plupart des oxydes et produit des chlorures métalliques en se substituant à l'oxygène des oxydes : la glucinè, l'alumine, la thorine et l'yttria, ne sont décomposées par le chlore que sous l'influence du charbon et à une température rouge.

Lorsqu'on soumet les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux à l'action du chlore en présence de l'eau, il se produit, suivant la concentration des liqueurs et la quantité de chlore employée, des chlorures métalliques, et des chlorates ou des hypochlorites. A la température de 100°, et sous l'influence du chlore et de l'eau, la magnésie se transforme en chlorure de magnésium et hypochlorite de magnésie.

Vers 100°, la potasse et la soude monohydratées perdent leur oxygène sous l'influence du chlore et se transforment en chlorures de potassium et de sodium.

Un grand nombre d'oxydes, tels que les protoxydes de fer, de manganèse, etc., passent à des degrés supérieurs d'oxydation sous l'influence du chlore en présence de l'eau, et surtout en présence d'une base énergique lorsque les métaux sur lesquels on opère peuvent former des acides.

L'action du brome et de l'iode sur les oxydes est analogue à celle du chlore.

ACTION DU SOUFRE. — Le soufre agit en général, à une température élevée, sur les deux éléments des oxydes, et produit des sulfures métalliques, et de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfurique. Cette réaction est souvent accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. Les seuls oxydes qui ne soient pas attaqués par le soufre sont les bases terreuses. La potasse, la soude, la baryte, la chaux qu'on chauffe légèrement avec du soufre, forment des polysulfures et des hyposulfites, ou des polysulfures et des sulfates si la température est élevée.

ACTION DU PHOSPHORE. — Le phosphore agit, sous l'influence de la chaleur, sur presque tous les oxydes et produit un mélange de phosphate et de phosphure. Si la réaction se passe en présence de l'eau, on obtient avec les oxydes alcalins et alcalino-terreux un mélange de phosphate et d'hypophosphite, et il se dégage des phosphures d'hydrogène et de l'hydrogène.

ACTION DES MÉTAUX. — L'action des métaux sur les oxydes donne lieu aux phénomènes suivants :

1° Les métaux s'emparent de tout l'oxygène de l'oxyde, en éliminant

le métal : dans ce cas ils se combinent souvent avec le métal réduit pour former un alliage ;

2° Dans l'action d'un métal sur un oxyde, il peut se faire une réduction incomplète et un oxyde moins oxygéné que le premier, qui reste libre ou se combine avec l'oxyde qui s'est formé ;

3° Le métal peut enfin n'exercer aucune action sur l'oxyde.

Le potassium et le sodium, qui ont une grande affinité pour l'oxygène, décomposent presque tous les oxydes métalliques.

PRÉPARATION DES OXYDES. — Il existe 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 ou les oxydes par des corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'azotate de potasse, le chlorate de potasse ;

3° Par la calcination des azotates, des carbonates, quelquefois même des sulfates, des oxalates ;

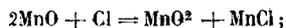
4° Par la voie humide, en précipitant les sels métalliques solubles par la potasse, la soude ou l'ammoniaque : dans ce cas les oxydes sont presque toujours hydratés ;

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 des oxydes hydratés ou en dissolution, tels que les oxydes de cuivre, de zinc, de calcium, de baryum, de strontium, etc.

7° En soumettant à l'influence du chlore certains oxydes, comme les protoxydes de manganèse, de cobalt et de nickel, on fait passer à l'état de chlorure une partie du métal uni à l'oxygène, et l'on obtient un degré d'oxydation plus élevé.

Dans l'action du chlore sur les oxydes métalliques, il se produit des oxydes plus ou moins oxygénés, suivant les proportions respectives d'oxyde et de chlore employées. Ce fait est exprimé par les deux formules suivantes, qui démontrent que dans l'action du chlore sur le protoxyde de manganèse, il peut se produire du sesqui-oxyde ou du peroxyde de manganèse :



(M. 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 SELS.

Avant Lavoisier, le nom de *sel* était appliqué indistinctement à un certain nombre de corps dont la composition et les propriétés ne présentaient souvent aucune analogie entre elles. Il suffisait qu'une substance fût solide, cristallisable, transparente, soluble dans l'eau, pour qu'on lui donnât le nom de sel : ainsi l'acide borique était appelé *sel sédatif de Homberg*. Lavoisier établit 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 de la base se trouvent plus ou moins neutralisées.

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 oxacide et devait contenir les éléments de l'acide et de la base. Plus tard, on démontra l'existence d'une nouvelle classe d'acides, les *hydracides*, qui, en s'unissant aux bases, forment en général 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 les composés tels que le sel marin, qui tout en présentant les propriétés générales des sels, s'en éloignent par leur composition.

Berzelius proposa de donner le nom de *sels haloïdes* aux composés binaires résultant de la réaction des hydracides sur les bases. Les chlorures, les bromures, les iodures, les fluorures, les cyanures, les sulfures, ont été appelés *sels haloïdes*. Le chlore, le brome, etc., ont pris le nom de *corps halogènes*.

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. Ainsi la combinaison du perchlorure d'or (Au^2Cl^3) avec un autre chlorure a été considérée comme un *chlorosel*; les combinaisons des sulfures entre eux ont été nommées des *sulfosels*.

Les sels formés par les oxacides et que l'on nomme *oxysels* 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'*alum*.

Il arrive souvent qu'un oxyde se combine avec un oxysel ou avec un sel haloïde : c'est de cette manière que se produisent les sous-sulfates, les sous-azotates de mercure, de fer; les oxychlorures de calcium, de mercure, etc.

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

PHÉNOMÈNES DE LA SATURATION.

Lorsqu'on ajoute peu à peu une base à un acide, on reconnaît que les propriétés de l'acide et de la base disparaissent graduellement. Il arrive 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 plus loin que cette expression de *sel neutre* a pris ensuite une autre signification.

Il est facile de reconnaître le moment où la neutralité est complète, à l'aide des matières colorantes qui se modifient facilement sous l'influence des acides ou des bases libres. 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 constater la neutralité d'une liqueur, en saisissant le moment où l'acide et la base auront cessé d'agir sur les réactifs colorés.

La teinture de tournesol est le réactif coloré le plus fréquemment employé pour reconnaître la présence des acides et celle des bases. Il est donc nécessaire de connaître sa composition. Nous empruntons à M. Chevreul les considérations suivantes sur ce réactif :

Le tournesol bleu doit être regardé comme un véritable sel résultant de la combinaison d'une base avec un acide organique qui est rouge. Un acide rougit le tournesol, parce qu'il isole l'acide rouge qui existe dans la teinture de tournesol.

Le sulfate de potasse ne réagit pas sur le tournesol, parce que l'acide sulfurique et la potasse ont une affinité mutuelle assez forte pour que les principes colorants de la teinture de tournesol ne puissent se combiner avec la base ou avec l'acide, de manière à former des composés d'une autre couleur que celle des principes colorants à l'état de pureté. D'où l'on voit que s'il existait une matière colorante assez énergique pour enlever l'acide sulfurique à la potasse, le sulfate de potasse, en présence de cette matière colorante, aurait une réaction acide.

On voit donc que la neutralité d'un sel par rapport aux réactifs colorés est une propriété qui n'est jamais absolue, mais toujours relative. Il pourra même arriver que les indications données par les réactifs colorés soient contradictoires, c'est-à-dire qu'un sel soit *neutre* relativement à tel réactif coloré, et *acide* ou *alcalin* relativement à tel autre. Ainsi, l'azotate et l'acétate de plomb, qui *rougissent* le tournesol, *bleuissent* l'hématine.

« Un sel absolument neutre, d'après M. Chevreul, serait celui dont
« les principes ne pourraient s'unir aux corps avec lesquels ils se com-
« binaient avant leur union mutuelle.

« Or, la neutralité, considérée d'une manière absolue, ne peut jamais s'observer, et les réactifs colorés, employés pour reconnaître la neutralité des sels, ne peuvent donner que des indications relatives. »

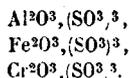
On remarquera pourtant que les réactifs colorés, étant éminemment sensibles à l'action des acides et des bases, peuvent servir dans un grand nombre de cas à constater la neutralité des sels, surtout lorsque les bases et les acides qui se combinent sont également énergiques.

Ainsi, on peut employer des réactifs colorés pour reconnaître la neutralité des sels formée par les acides sulfurique, azotique, acétique, oxalique, tartrique, citrique, etc., avec la potasse, la soude et l'ammoniaque. On peut être assuré qu'il reste encore dans une liqueur une certaine quantité de base ou d'acide à saturer, lorsqu'en combinant un acide énergique avec une base également énergique, la liqueur présente une réaction alcaline ou acide aux réactifs colorés.

Si les réactifs colorés peuvent servir à reconnaître la neutralité d'un sel qui contient un acide et une base également énergiques, ils deviennent insuffisants lorsque le sel est formé par la combinaison d'un acide fort et d'une base faible, ou d'une base forte et d'un acide faible. Ainsi, l'acide sulfurique, qui forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sulfates neutres aux réactifs colorés, ne produit que des sulfates acides aux réactifs colorés en s'unissant à l'alumine, au peroxyde de fer, à l'oxyde de cuivre, etc., qui sont des bases moins fortes que la potasse et la soude. On considère alors comme neutres les sels dans lesquels le rapport entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base est le même que celui que l'on observe dans les sels de même genre qui sont formés par des bases énergiques et sont neutres aux réactifs colorés.

Ainsi, dans les sulfates neutres de potasse et de soude KO, SO^3 et NaO, SO^3 , le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base étant celui de 3 : 4, on a considéré comme des sulfates neutres tous les sulfates dans lesquels ce rapport se retrouvait. Les sulfates de cuivre et de mercure, qui ont pour formules : CuO, SO^3 et HgO, SO^3 , sont regardés comme des sulfates neutres, bien qu'ils rougissent le tournesol.

Lorsque l'acide sulfurique est combiné avec des sesqui-oxydes, c'est-à-dire avec des bases qui contiennent 2 équivalents de métal pour 3 équivalents d'oxygène, pour que le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base soit toujours celui de 3 : 4, le sel neutre devra contenir 3 équivalents d'acide et 1 équivalent de base. Les sulfates neutres d'alumine, de peroxyde de fer, de sesqui-oxyde de chrome, auront donc pour formules :



Ce que nous venons de dire pour les sulfates s'applique aux autres genres de sels. Ainsi l'azotate de potasse (KO, AzO^5) est neutre aux réactifs colorés; dans ce sel, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 5 : 1. Ce rapport sert à fixer la neutralité de tous les autres azotates, qui seront représentés d'une manière générale par la formule : MO, AzO^5 .

On voit donc que pour déterminer la neutralité d'un sel contenant un acide et une base inégalement énergiques, les réactifs colorés devenant insuffisants, on se fonde, pour exprimer la neutralité du sel, sur le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base. Ce rapport étant une fois déterminé, on appelle *acides* ou *basiques*, les sels dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est plus grand ou plus petit que celui que l'on a observé dans les sels neutres. Le sel acide est celui qui contient plus d'acide que le sel neutre; le sel basique, celui qui en contient moins.

Nous donnerons ici quelques formules de sels neutres acides et basiques, M représentant à équivalent d'un métal quelconque :

Sels neutres.....	MO, SO^3
Bisulfates.....	$\text{MO}, (\text{SO}^3)^2$
Sesquisulfates.....	$\text{MO}, (\text{SO}^3)1\frac{1}{2}$
Sulfates tribasiques.....	$(\text{MO})^3, \text{SO}^3$
Sulfates sexbasiques.....	$(\text{MO})^6, \text{SO}^3$
Azotates neutres.....	MO, AzO^5
Azotates bibasiques.....	$(\text{MO})^2, \text{AzO}^5$
Azotates tribasiques.....	$(\text{MO})^3, \text{AzO}^5$
Carbonates neutres.....	MO, CO^2
Bicarbonates.....	$\text{MO}, (\text{CO}^2)^2$
Sesquicarbonates.....	$(\text{MO})^2, (\text{CO}^2)^3$
Carbonates bibasiques.....	$(\text{MO})^2, \text{CO}^2$
Carbonates sesquibasiques.....	$(\text{MO})^3, (\text{CO}^2)^2$

La détermination de la neutralité de toutes les classes de sels ne présenterait pas de difficulté si tous les acides, en se combinant avec les bases énergiques, pouvaient former des sels neutres aux réactifs colorés. Mais il existe un certain nombre d'acides faibles qui s'unissent aux bases énergiques en plusieurs proportions, et ne peuvent dans aucun cas former des sels neutres aux réactifs colorés : tels sont les acides silicique, borique, carbonique, etc. C'est ainsi que l'acide carbonique peut se combiner avec la potasse dans les proportions suivantes : KO, CO^2 — $(\text{KO})^2, 3\text{CO}^2$ — $\text{KO}, 2\text{CO}^2$. Ces trois sels exerçant une action alcaline sur la teinture de tournesol, on peut se demander quel est celui que l'on doit considérer comme sel neutre.

Quelques chimistes regardent $\text{KO}, (\text{CO}^2)^2$ comme le carbonate neutre, parce que dans ce sel les propriétés alcalines de la potasse se trouvent mieux neutralisées que dans les autres.

Toutefois on représente généralement les carbonates neutres par

MO, CO², parce que cette classe de carbonates est plus stable que celle qui contient 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base.

On peut dire d'une manière générale que, dans les cas où les réactifs colorés ne peuvent plus servir à fixer la neutralité d'une classe de sels, la détermination de la formule du sel neutre présente une grande incertitude.

LOIS RELATIVES A LA COMPOSITION DES SELS.

Nous rappellerons ici sommairement les lois qui se rapportent à la composition des sels, et que nous avons déjà exposées à l'article *Équivalents chimiques*.

On sait que l'on doit à Wenzel la première détermination des nombres qui représentent les quantités d'acides et de bases qui peuvent se remplacer dans les combinaisons salines.

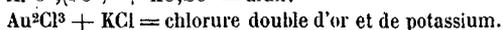
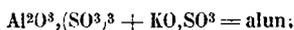
Wollaston donna le premier la démonstration expérimentale de la loi de Dalton, en prouvant que les quantités d'acides et de bases qui s'ajoutent aux sels neutres pour former des sels acides ou basiques sont en rapport simple avec les proportions qui constituent les sels neutres. Ces quantités sont toujours des multiples par 1/2, 2, 3, 4, 5, de la quantité d'acide ou de base qui se trouve dans le sel neutre.

Richter prouva qu'il existe un rapport *constant*, dans les oxysels d'un même genre, entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène de la base.

Berzelius alla plus loin que Richter, en démontrant, par des recherches nombreuses et des travaux analytiques de la plus haute importance, que pour les sels formés par la combinaison des oxacides avec les bases, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est toujours *simple* : ce rapport est celui de 3 : 1 pour les sulfates, de 5 : 1 pour les azotates, de 2 : 1 pour les carbonates, etc.

Toutefois, les travaux de MM. Graham et Liebig sur les acides polybasiques ont prouvé que ces rapports ne sont pas toujours aussi simples que dans les exemples précédents. En effet, dans les citrates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 11 : 3; dans les phosphates, de 5 : 3, etc.

Lorsqu'un sel se combine avec un autre sel pour constituer un sel double, la combinaison se fait dans un rapport très-simple, qui est exprimé en général par des équivalents égaux des deux sels. Exemples :



Lorsqu'un sel contient de l'eau de cristallisation, on observe ordinairement un rapport simple entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène de l'acide.

On ne peut citer qu'un très-petit nombre de cas dans lesquels l'eau de cristallisation entrerait dans les sels par fraction d'équivalent.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES 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 auxquels ils sont unis sont eux-mêmes incolores. La plupart des oxydes métalliques, comme ceux de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, de chrome, de platine, etc., donnent des sels colorés. Lorsque l'acide qui entre dans la composition d'un sel est coloré, comme l'acide chromique et l'acide permanganique, 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. Il peut arriver cependant que la saveur des sels tienne à la nature de l'acide : les sulfites, les sulfures, les cyanures présentent une saveur et en général des propriétés organoleptiques qui dépendent surtout de la nature de l'acide qui les a formés. Certains acides peuvent modifier ou même changer complètement la saveur d'une base : ainsi le citrate de magnésie n'a pas la saveur ordinaire des sels de magnésie.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SELS.

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 à chauffer, 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 pétilllement particulier : on dit alors qu'ils *décrépitent* : 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 la décrépitation, 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.

Plusieurs sels soumis à l'action de la chaleur deviennent phosphorescents et conservent cette propriété après le refroidissement : tels sont le fluorure de calcium, quelques sulfures, etc.

Quelques sels et certains oxydes jettent une vive lumière lorsqu'on élève peu à peu leur température ; ils manifestent ensuite des propriétés nouvelles, et sont en général plus difficilement attaqués par les agents de dissolution. M. Regnault attribue ce phénomène d'incandescence à un changement subit qui survient dans la chaleur spécifique des corps.

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SELS.

Tous les sels sont décomposés par la pile lorsqu'ils sont humectés ou dissous. L'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif.

On peut mettre en évidence ce mode de décomposition au moyen de l'expérience suivante. On remplit un tube en U (*fig. 8*) d'une dissolution

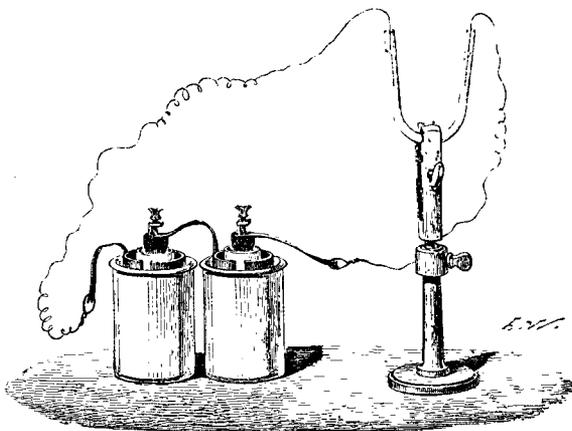


Fig. 8.

de sulfate neutre de potasse à laquelle on a mêlé du sirop de violettes ; le pôle positif d'une pile étant plongé dans une des branches du tube, et le pôle négatif dans l'autre, la liqueur rougit dans la première branche et verdit dans la seconde. Mais si l'on agite le tube après avoir interrompu le courant, le sulfate neutre se recompose et la dissolution redevient bleue.

Il arrive souvent que la base du sel soumis à l'action du courant électrique se trouve décomposée, et que le métal réduit se rend au pôle négatif, tandis que l'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif.

M. Faraday, dans ses belles recherches sur les décompositions électro-chimiques, a été conduit à établir une loi fondamentale dont voici l'énoncé : *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 ap-

pareils 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.

Pour établir la loi précédente, M. Faraday avait opéré principalement sur des sels neutres. M. Edmond Becquerel a démontré que, dans la décomposition des sels 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.

Lorsqu'une dissolution saline est décomposée par l'électricité, et que le métal se précipite, on ignore encore, dans l'état actuel de la science, si l'hydrogène de l'eau décomposée a réduit l'oxyde métallique, si l'oxyde a été réduit directement par l'électricité, ou bien enfin si l'hydrogène et l'électricité ont agi simultanément. Il est probable que ces trois cas peuvent se présenter suivant la nature des sels et l'intensité des courants électriques.

En soumettant à l'influence de l'électricité une dissolution saline simple ou contenant plusieurs sels, on constate que les composés qui se fixent autour des lames polaires (électrodes) peuvent être de composition très-variable et se combiner entre eux de diverses manières, pour produire des composés secondaires dont il est quelquefois impossible de pouvoir fixer *à priori* la composition. On obtient des produits constants en combinant les effets et en disposant les appareils de manière à faire naître ou à éviter les réactions chimiques.

L'électricité à faible tension a été appliquée dans ces dernières années par M. Becquerel à la préparation d'un grand nombre de corps cristallisés.

M. Becquerel a pu produire au moyen de l'électricité des cristallisations de métaux, d'oxydes, de sulfures, de sels insolubles que l'on n'eût pas obtenues par les procédés ordinaires de cristallisation.

Pour donner une idée de l'importance des travaux de monsieur Becquerel, nous croyons devoir réunir ici quelques-uns des faits qu'il a découverts.

MÉTAUX CRISTALLISÉS.

Si l'on verse avec précaution, sur une dissolution concentrée de sulfate ou d'azotate de cuivre, de l'eau pure ou de l'eau contenant une petite quantité de chlorure de sodium, et qu'on plonge un fil de cuivre dans les deux liquides, en évitant de les mêler, on reconnaît que le bout du fil qui se trouve dans la dissolution de cuivre se couvre peu à peu de cuivre, et que l'autre bout s'oxyde. Cette décomposition est due à l'action d'un appareil électro-chimique, qui fonctionne en vertu des actions

réciroques des deux liquides et du métal ; le bout du fil en contact avec la dissolution de cuivre est le pôle négatif.

Pour obtenir une action longtemps prolongée, qui produise de gros cristaux, on se sert d'un tube en U (*fig. 9*), dont la courbure est remplie d'argile humectée. Dans l'une des branches on verse une dissolution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une dissolution étendue de chlorure de sodium ; puis on plonge une lame de cuivre dans chaque liquide ; les deux lames sont réunies par un fil métallique. Cet appareil fonctionne comme le précédent ; mais ses effets durent plus longtemps, parce que l'argile s'oppose au mélange des liquides.



Fig. 9.

On finit par obtenir des cristaux octaédriques de cuivre de plusieurs millimètres de côté. Presque tous les métaux peuvent être obtenus cristallisés par ce procédé ; certaines cristallisations naturelles de cuivre, d'argent, etc., ont pu se produire sous des influences analogues.

SILICIUM.

Le premier appareil employé pour obtenir, non-seulement le silicium, mais encore le glucinium, le zirconium et l'ytrium, consiste en un tube de verre courbé en U, de 5 millimètres de diamètre, de 1 décimètre de longueur, dans la courbure duquel on introduit de l'argile humectée par une dissolution de sel marin ; on place sur l'argile un petit tampon de coton pour éviter le mélange de l'argile et du liquide.

On verse dans une des branches la dissolution de sel marin, et dans l'autre branche la dissolution de silice à décomposer, où plonge une lame de platine. Une lame de zinc est placée dans la branche contenant l'eau salée ; on établit la communication entre les deux lames au moyen d'un fil de platine qu'on a soin de ne pas faire plonger dans l'eau afin de ne pas affaiblir le courant.

Le second appareil (*fig. 10*) consiste en deux tubes de 3 ou 4 millimètres de diamètre et de 1 décimètre de hauteur ; l'une des extrémités de chacun de ces tubes est coiffée d'un linge maintenu par un fil. On y introduit sur une longueur d'environ 1 centimètre de l'argile humectée d'eau salée. Les tubes plongent dans un bocal rempli d'eau salée ; ils sont maintenus dans cette position par un bouchon qui ferme le bocal.



Fig. 10.

On verse dans un de ces tubes une dissolution saturée de silice en gelée dans l'acide chlorhydrique du commerce, qui contient toujours une petite quantité de fer. On verse dans l'autre tube une dissolution saturée de sel marin ;

puis, comme dans l'appareil précédent, on plonge dans cette dissolution une lame de zinc, et, dans l'autre dissolution, une lame de platine que l'on fait communiquer avec la première. Il se produit aussitôt, par suite de l'action de l'eau salée sur le zinc, un courant électrique, dont la direction est telle que la lame de platine est l'électrode négative.

L'action chimique de ce courant décompose l'acide chlorhydrique; l'hydrogène, se trouvant à l'état naissant, aide à la réduction de la silice; le chlore de l'acide chlorhydrique, en se transportant sur le zinc, augmente l'énergie de l'action chimique, et par suite celle de l'action décomposante du courant.

La lame de platine se recouvre peu à peu de lamelles cristallines et brillantes; les premières qui se déposent contiennent du fer provenant de l'acide impur. La petite quantité de fer qui se trouve dans cet acide est nécessaire pour commencer l'action. Ces lamelles cristallines conservent leur éclat tant qu'elles restent sous l'influence du courant; mais, dès que le courant cesse d'agir, ou qu'elles se trouvent exposées à l'air, elles s'oxydent rapidement et se transforment en silice. Pour conserver les cristaux, on les lave rapidement, on les place sur une feuille de papier joseph pour les sécher, et on les introduit dans un tube où l'on fait le vide, et que l'on ferme ensuite hermétiquement.

Après M. Becquerel, Golding Bird s'est servi d'un couple à courant constant, pour obtenir du silicium cristallisé. Dans cette méthode, la solution de silice qui contient la lame négative, est introduite dans un tube de verre fermé par un diaphragme de plâtre à sa partie inférieure, et plongeant dans une faible solution d'eau salée contenue dans un grand vase où se trouve une lame de zinc. La communication est établie entre les deux lames métalliques et l'appareil voltaïque simple au moyen de fils métalliques.

Nous transcrivons littéralement la description que M. Golding Bird a donnée lui-même de son procédé.

« A la solution de silice employée par M. Becquerel, je substituai une « solution de fluorure de silicium dans l'alcool.

« Ayant rempli le plus petit tube de l'appareil décomposant avec cette « solution, et établissant la communication avec la batterie, il se dégagait « des bulles abondantes d'hydrogène sur la surface négative du platine, « ce qui continua pendant huit ou dix heures. Le platine parut alors « terni, et, au bout de vingt-quatre heures, un dépôt abondant de sili- « cium s'était fixé sur le platine, à la surface duquel il adhérerait forte- « ment.

« Autour du silicium réduit et suspendu dans le liquide était un nuage « dense de silice gélatineuse. En enlevant promptement la lame de pla- « tine, la plongeant dans l'eau, et la pressant entre deux feuilles de pa- « pier joseph, je la desséchai, afin d'enlever la partie adhérente. Le « silicium était presque noir et granulaire; vu sous une lentille, il pré- « sentait une tendance à la forme cristalline; il n'était pas déposé sur le

« platine d'une manière confuse et irrégulière, mais en stries longitudinales, qui paraissent suivre la direction de certaines lignes produites à la surface de la lame de platine par le décapage qui avait été fait avec du sable fin et un morceau de liège.

« Le silicium ainsi obtenu devient d'un blanc de neige lorsqu'il est brûlé à la flamme d'une lampe à alcool, et se détache du platine en étincelles légères, en se changeant en acide silicique. Il n'est pas très-facile de l'oxyder en entier; l'acide silicique qui se produit garantissant le silicium de l'influence oxydante de l'air, même à une température rouge. Une portion du silicium détachée du platine ne paraît pas soluble dans l'acide chlorhydrique; mais lorsque le platine lui-même, avec le silicium qui y adhère fortement, est plongé dans l'acide, il en résulte une action lente; des bulles d'hydrogène se dégagent de la surface du platine, le silicium disparaît très-lentement; la solution étant probablement produite par la formation d'un simple circuit voltaïque dont le silicium et le platine forment les deux métaux, et l'acide le fluide excitant. »

Le zirconium et l'aluminium peuvent être isolés par la méthode qui a été appliquée à la préparation du silicium.

MAGNÉSIUM.

On peut obtenir le magnésium en suivant la méthode indiquée pour le silicium, ou celle de M. Golding Bird, qui n'est, comme on l'a vu, qu'une modification du procédé de M. Becquerel, avec addition d'un couple.

Lorsqu'on verse dans la branche négative de l'appareil électro-chimique simple une dissolution saturée de chlorure de magnésium, et dans la branche positive une dissolution de chlorure de sodium, et qu'on met ensuite ces deux branches en relation, au moyen de lames de platine, avec une pile à auges de 30 à 60 éléments, on n'obtient pas de magnésium, mais on trouve dans la branche négative de la magnésie et de la soude.

Si l'on ajoute à la solution de chlorure de magnésium un dixième environ de son poids de protochlorure de fer, il se dépose du fer métallique, qui ne se combine pas avec le magnésium, comme il se combinait dans l'expérience précédente avec le silicium, le zirconium, le glucinium.

Mais lorsqu'on opère avec du chlorure de magnésium préparé dans une bassine d'argent, ce chlorure renferme une petite quantité de chlorure d'argent, qui est décomposé par le courant électrique; il se forme sur la lame négative un dépôt gris, puis des tubercules de même couleur, enfin des cristaux octaédriques d'un blanc argentin qui possèdent toutes les propriétés du magnésium. Le dépôt gris paraît être un alliage d'argent et de magnésium, tandis que les tubercules, qui prennent un

brillant métallique sous le brunissoir, sont du magnésium pur. On voit donc que la présence de l'argent a déterminé la réduction du chlorure de magnésium, et que cette réduction a continué lorsque tout le chlorure d'argent a été décomposé. Cette expérience ne réussit pas constamment, ce qui dépend de causes qui n'ont pas encore été bien appréciées.

Les expériences de M. Becquerel ont été faites avec des piles à auges de 30 ou de 60 éléments, chargées avec une solution faible de sel marin, et dont chaque élément présentait une surface de 16 centimètres carrés. Pour diminuer l'intensité du courant, M. Becquerel s'est servi d'un entonnoir de verre dont le bec, de 1 décimètre de long, contenait de l'argile légèrement humectée. L'entonnoir renfermait la dissolution de chlorure de magnésium, et son extrémité plongeait dans la dissolution de sel marin.

En opérant comme M. Golding Bird, on n'a besoin que d'un seul couple.

PRÉPARATION DES SULFURES SIMPLES ET DES SULFURES DOUBLES.

Le tube en U, précédemment décrit, sert à préparer des sulfures cristallisés; mais au lieu d'employer un seul tube, on en réunit plusieurs, de manière à former une pile.

Dans l'une des branches de chaque tube, on met une dissolution de monosulfure de potassium; dans l'autre, une dissolution d'azotate de cuivre; puis on plonge dans la première dissolution une lame d'argent, et dans l'autre une lame de cuivre. En augmentant suffisamment le nombre des tubes, et humectant l'argile avec la solution d'azotate de cuivre pour faciliter le passage de l'électricité, le courant acquiert bientôt une telle intensité, que souvent on est obligé de diminuer le nombre des couples pour préserver de toute décomposition les corps que l'on veut préparer.

En employant un appareil composé d'une douzaine de tubes, on voit, au bout de cinq à six heures, des cristaux de cuivre sur les lames de cuivre, et sur les lames d'argent, des cristaux octaédriques de sulfure d'argent.

Quand l'appareil a fonctionné pendant quinze jours sans interruption, les lames d'argent se trouvent entièrement transformées en sulfure d'argent, sans que leur forme soit changée; toutefois, leur volume est augmenté, et les cristaux de sulfure sont semblables à ceux que présentent quelquefois les pièces d'argent qui ont séjourné dans des fosses d'aisance.

EXPOSÉ D'UNE MÉTHODE GÉNÉRALE POUR OBTENIR CRISTALLISÉS DIVERS CORPS SOLUBLES, TELS QUE LE SOUFRE, LES SULFATES ET LES CARBONATES DE BARYTE, DE PLOMB, ETC.

L'appareil que l'on emploie pour former simultanément des sels métalliques, terreux, insolubles, se compose de deux bocaux réunis

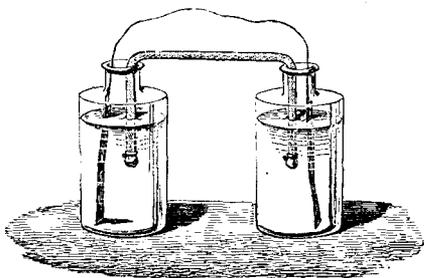


Fig. 11.

par un tube recourbé, rempli d'argile humide (fig. 11). Dans l'un des bocaux, on verse une dissolution de sulfate de cuivre, dans l'autre de l'alcool, et l'on humecte l'argile avec une solution saturée d'azotate de potasse; une lame de plomb est plongée dans l'alcool, une lame de cuivre dans le sel de cuivre : les deux lames sont

mises en communication par un fil métallique.

Le sulfate de cuivre ne tarde pas à être décomposé par le courant électrique qui résulte des actions mutuelles des différents corps mis en présence. Du cuivre réduit se dépose sur la lame de cuivre ; l'oxygène et l'acide sulfurique se transportent du côté de la lame de plomb; dans ce cas il ne se forme pas de sulfate de plomb, mais une grande quantité de cristaux octaédriques d'azotite de plomb, et quelquefois, suivant l'intensité du courant, des cristaux d'azotate de plomb. Ces résultats prouvent que l'acide sulfurique, en traversant l'argile, décompose l'azotate de potasse, se combine avec la potasse, tandis que l'acide azotique devenu libre se porte sur le plomb.

L'expérience suivante montre le parti que l'on peut tirer de ce genre d'action pour former divers composés.

Si l'on substitue à l'alcool une dissolution alcoolique de sulfo-carbonate de sulfure de potassium, sans rien changer à l'appareil, cette dissolution, qui se décompose peu à peu à l'air, se trouve dans des circonstances favorables pour que de faibles actions électro-chimiques apportent des changements dans l'état de combinaison de ses molécules.

Par suite des effets électriques résultant des diverses réactions chimiques, le plomb devient le pôle positif, et le cuivre le pôle négatif. Le cuivre réduit se dépose sur la lame de cuivre; l'oxygène et l'acide sulfurique sont transportés vers le plomb; l'acide sulfurique décompose l'azotate de potasse dont l'argile est imprégnée, de sorte que l'oxygène et l'acide azotique passent seuls dans la solution de sulfo-carbonate dont les éléments sont oxydés en partie et en partie séparés.

Il se forme d'abord du carbonate de potasse, qui cristallise sur les parois du vase, du sulfate de potasse, du sulfate et du carbonate de

plomb, du sulfocarbonate de potassium et de plomb en cristaux aciculaires, enfin, du soufre qui cristallise sur la lame de plomb en octaèdres semblables aux cristaux de soufre naturel. Dans l'espace d'un mois, ces cristaux acquièrent quelquefois plus de 1 millimètre de côté.

Les produits varient avec le degré de concentration de la dissolution, et probablement aussi avec l'intensité du courant. Avec une solution alcoolique de sulfocarbonate étendue d'eau, on obtient peu de soufre et une grande quantité de sulfocarbonate de potassium et de plomb.

Ces différences dans les résultats dépendent de l'intensité du courant, des proportions des corps mis en présence, des variations que subissent leurs affinités mutuelles, suivant la conductibilité des liquides et l'énergie de l'action chimique qui produit le courant.

Dans les expériences précédentes, l'acide sulfurique ne détruit la combinaison de la potasse avec l'acide azotique, qu'à cause du peu d'énergie de l'action électro-chimique. En effet, lorsque cette action est considérable, tous les acides indistinctement sont transportés au pôle positif.

Le courant électrique dont on s'est servi dans l'expérience précédente provenait de l'action mutuelle des deux liquides mis en relation au moyen de l'argile humide, et de l'action chimique du sulfocarbonate sur le métal qui plonge dans sa dissolution.

Quand la première action est assez énergique, la seconde devient inutile ; mais si l'une et l'autre sont faibles, et si les courants qui en résultent sont dirigés dans le même sens, leur réunion devient indispensable pour la production des effets électro-chimiques.

Il arrive souvent que ces deux courants sont si faibles, que la réduction de l'oxyde de cuivre n'a point lieu ; il ne se produit plus aucun effet, et il est inutile de pousser plus loin l'expérience : il faut nécessairement changer l'appareil.

Lorsque la lame qui plonge dans le liquide actif est d'or ou de platine, au lieu d'être de plomb ou de cuivre, on n'a plus que les effets électriques résultant de l'action chimique des deux liquides l'un sur l'autre.

Il serait à désirer qu'on opérât toujours sur des solutions qui exerçassent les unes sur les autres des actions chimiques pouvant donner naissance à des courants suffisamment énergiques. On pourrait ainsi étudier facilement les phénomènes de décomposition et de recomposition qui s'opèrent indépendamment de la réaction des éléments transportés sur les métaux qui les reçoivent. On supplée au défaut de réaction des liquides, en opérant avec l'appareil suivant, qui évite l'action de ces éléments sur l'électrode.

Cet appareil est composé de trois bœaux A, A', A'', rangés sur la même ligne, à peu de distance les uns des autres (*fig. 12*).

Le premier est rempli d'une solution d'azotate ou de sulfate de cuivre ; le second, de la dissolution de la substance sur laquelle on veut opérer ; le troisième contient la solution acide ou saline sur laquelle doit agir le métal oxydable qu'on y plonge, et d'où résulte le courant électrique.

A communique avec A' au moyen d'un tube de verre recourbé *abc*, rempli d'argile humectée d'une solution dont la nature dépend de l'effet que

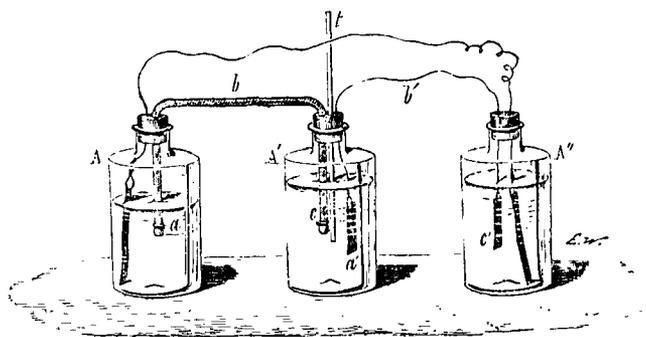


Fig. 12.

l'on veut produire dans A'; A' et A'' communiquent au moyen d'une lame de platine ou d'or *a'b'c'*.

On plonge dans A une lame de cuivre poli, et dans A'' une lame de zinc; on réunit ces deux lames au moyen d'un fil de cuivre; enfin on met dans A' un tube de sûreté *t* pour connaître la pression intérieure quand il se dégage des gaz. D'après cette disposition, qui est la plus avantageuse pour produire des effets électro-chimiques, l'appareil fonctionne au moyen du couple voltaïque zinc et cuivre.

On conçoit que le but de la lame de platine ou d'or qui se trouve dans la solution du bocal A' soit le pôle positif d'un appareil simple, dont l'action est lente et continue. Toutes les opérations électro-chimiques s'effectuent donc autour de cette base, puisque c'est sur elle que se rendent l'oxygène et l'acide résultant de la décomposition du sel métallique qui se trouve en A.

Supposons que dans le bocal A on mette une dissolution de sulfate de cuivre; dans le bocal A', une dissolution de sulfocarbonate de potassium; dans le tube intermédiaire, de l'argile humectée d'une dissolution saturée d'azotate de potasse, et dans le bocal A'', de l'eau salée dans laquelle plonge une lame de zinc.

Aussitôt que le circuit est fermé, le sulfate de cuivre est décomposé; l'oxygène se rend vers *a'*, ainsi que l'acide sulfurique qui, en passant dans le tube *abc*, déplace l'acide azotique. Ce dernier acide passe avec l'oxygène dans A'; la présence de ces deux corps détermine alors les changements indiqués précédemment, en exceptant toutefois ceux qui se rapportent à l'oxyde de plomb.

Il convient souvent de placer entre A et A' un quatrième bocal, dans lequel on met une dissolution saline qui doit être décomposée par l'acide sulfurique; de cette manière les effets produits dans le bocal A' ne sont pas interrompus quand tout le sel contenu dans l'argile est décomposé.

Ainsi, pour porter un acide à l'état naissant dans A', il suffit de placer dans l'argile une dissolution qui laisse dégager cet acide sous l'influence de l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de cuivre.

S'il s'agit au contraire de porter dans A' de l'hydrogène ou un élément électro-négatif, il faut renverser les moyens de communication, et mettre *a'b'c'* à la place de *abc*, et réciproquement.

Enfin, si l'on remplace la lame de platine par une lame d'un métal oxydable, il se forme dans la dissolution intermédiaire un oxyde qui, se trouvant à l'état naissant, concourt à la formation de nouveaux produits.

Voici les résultats de plusieurs expériences.

1° On verse dans le bocal A' une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de potassium ; dans le bocal A une dissolution de sulfate de cuivre ; l'argile du tube *abc* est humectée d'une dissolution d'azotate de potasse.

Vingt-quatre heures après, la réaction de l'oxygène et de l'acide azotique sur la dissolution de sulfocarbonate est déjà sensible ; on aperçoit sur le bout *a'* de la lame de platine les produits indiqués ci-dessus, c'est-à-dire des cristaux de soufre et de carbonate neutre de potasse.

2° Le même appareil sert à constater la présence de l'acide azotique et celle de l'acide chlorhydrique dans une dissolution quelconque, même lorsque ces deux acides s'y trouvent en très-petite quantité. On remplace la lame de platine *a'b'c'* par une lame d'or ; on met dans le bocal A une dissolution de cuivre ; dans le bocal A' et le tube *a'b'c'*, une dissolution du composé qui est supposé renfermer les deux acides en combinaison avec des bases. Dès que l'appareil fonctionne, l'acide sulfurique chasse de leurs combinaisons les deux acides qui se portent, avec l'oxygène provenant de l'oxyde de cuivre, sur le bout *a'* de la lame d'or ; le métal est dissous par l'eau régale, qui prend ainsi naissance dans la liqueur.

3° On remplit le bocal A' d'une dissolution de sulfite de potasse, et l'on remplace la lame d'or *a'b'c'* par une lame de cuivre. L'oxygène et l'acide azotique se rendent à l'extrémité *a'* qui est toujours le pôle positif ; l'acide azotique s'empare de la potasse du sulfite, et l'acide sulfureux devenu libre se combine avec l'oxyde de cuivre, qui se forme en même temps ; le sulfite de cuivre forme avec le sulfite de potasse un composé qui cristallise en beaux octaèdres. L'acide azotique qui continue à arriver finit par décomposer ce sulfite double ; il se dégage alors du gaz acide sulfureux, et il se forme du sulfate et de l'azotate de potasse. Le sulfite de cuivre se précipite en cristaux transparents d'un rouge vif.

PHOSPHATE DE FER.

Pour préparer le phosphate de fer, on remplit d'argile humide la courbure d'un tube en U ; dans une des branches on verse une dissolution

de phosphate de soude, et dans l'autre une dissolution de sulfate de cuivre; on plonge dans la première une lame de cuivre, et dans la seconde une lame de fer; on fait communiquer les deux lames par la partie supérieure.

Le fer étant attaqué, il se produit un courant qui rend le cuivre négatif; le sulfate de cuivre est décomposé, et le cuivre se dépose sur la lame de même métal, tandis que l'oxygène et l'acide sulfurique se transportent dans l'autre branche.

L'oxygène oxyde le fer; l'acide sulfurique décompose le phosphate de soude, et met l'acide phosphorique en liberté; il se forme ainsi du sulfate de soude qui reste dissous, et du phosphate de fer qui se dépose sur la lame de fer, sous la forme de petits tubercules cristallins blanchâtres, qui deviennent d'un beau bleu en subissant l'action prolongée de la pile, ou en restant exposés à l'air. Ces tubercules présentent les mêmes propriétés que le phosphate bleu naturel.

Si l'on accélérât l'action en mettant la lame de fer en communication avec le pôle positif d'une pile d'un certain nombre d'éléments, et la lame de cuivre avec l'autre pôle, on obtiendrait du phosphate de fer ordinaire. La lenteur de la réaction est donc la condition indispensable de la formation du phosphate bleu.

On conçoit que le phosphate bleu de Saint-Yrieix, ainsi que celui des gisements du même genre, ait pu se former dans des circonstances analogues à celles que réalise l'appareil précédent.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

Les procédés électro-chimiques permettent d'obtenir le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé. Dans la branche d'un tube en U qui est destinée à être mise en relation avec le pôle négatif au moyen d'une lame de platine, on verse de l'urine fraîche; on met du chlorure de magnésium dans l'autre branche, qui communique avec le pôle positif au moyen d'une lame de platine; l'eau est décomposée, et le dégagement d'hydrogène est à peine sensible, parce que le gaz réagit sur l'azote des matières animales pour former de l'ammoniaque.

Le chlorure de magnésium est également décomposé; la magnésie passe dans l'urine, où elle donne naissance à du phosphate ammoniaco-magnésien, qui cristallise sur la lame de platine, en prismes droits à base rhomboïdale, comme dans les calculs urinaires.

En substituant du chlorure de sodium au chlorure de magnésium, il se forme une grande quantité de phosphate ammoniaco-sodique.

On peut obtenir le phosphate ammoniaco-magnésien en remplaçant l'urine par une dissolution de phosphate d'ammoniaque et en opérant comme ci-dessus. La magnésie est transportée dans le tube négatif, et y forme un phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, qui se précipite peu à peu. Si le phosphate d'ammoniaque est dissous dans l'acide

azotique, la cristallisation s'opère sans difficulté, et commence dès que l'acide est saturé.

OXYDES MÉTALLIQUES CRISTALLISÉS.

On obtient par les méthodes électro-chimiques différents oxydes cristallisés ; nous indiquerons d'abord le procédé que l'on suit pour produire le protoxyde de cuivre (*fig. 13*).

On introduit du deutoxyde de cuivre dans une éprouvette à pied que l'on remplit d'une solution saturée d'azotate de cuivre. On y plonge ensuite une lame de cuivre, de manière qu'elle soit en contact avec le deutoxyde, et l'on ferme l'éprouvette hermétiquement. Au bout de quelques jours, on commence à apercevoir sur la lame de cuivre de petits cristaux octaédriques, brillants, d'un rouge foncé, de protoxyde de cuivre. Ces cristaux s'accroissent peu à peu.

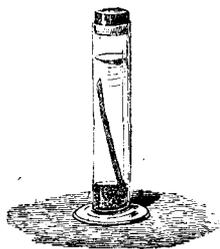


Fig. 13.

Les effets produits varient avec la quantité de deutoxyde de cuivre que contient l'éprouvette. Si l'oxyde est en grand excès, il y a d'abord production et cristallisation de protoxyde ; la dissolution se décolore peu à peu ; on voit bientôt apparaître sur les parois intérieures du tube des cristaux d'azotate d'ammoniaque.

A ce moment, la liqueur ne renferme plus qu'une solution saturée de ce sel, et seulement des traces de cuivre. Quelquefois la dissolution d'azotate d'ammoniaque ne cristallise qu'après un temps assez long. La réaction s'effectue sans le contact de l'air, puisque l'éprouvette est hermétiquement fermée ; l'ammoniaque a dû être formée aux dépens de l'hydrogène de l'eau et de l'azote de l'acide azotique.

Lorsque le deutoxyde est en quantité très-faible, les cristaux de protoxyde se forment également sur la lame de cuivre ; mais ils perdent graduellement leur éclat, et finissent par éprouver une altération qui s'arrête à un certain point ; la liqueur reste toujours colorée. L'expérience est alors terminée, et le temps n'apporte plus aucun changement dans la dissolution. Quelle que soit la durée de l'expérience, il ne se dégage aucun gaz.

Les effets électro-chimiques qu'on obtient au moyen de cet appareil doivent être attribués aux actions que la dissolution d'azotate de cuivre exerce sur le cuivre métallique et sur l'oxyde de cuivre, avec lesquels elle tend à former un azotate basique.

Avec une dissolution de sulfate de cuivre, on peut obtenir des cristaux de protoxyde, mais avec moins de rapidité que dans la méthode précédente. Dans les galeries des mines de pyrites cuivreuses, où il existe très-fréquemment du sulfate de cuivre, et quelquefois du cuivre métallique, on conçoit qu'il puisse se former des cristaux de protoxyde de

cuivre dans des conditions analogues à celles que nous venons de décrire.

ACTION DES COURANTS ÉLECTRIQUES FAIBLES SUR LES COMPOSÉS INSOLUBLES.

En disposant du carbonate d'argent, de l'eau distillée et une lame de plomb, comme dans l'expérience précédente, le carbonate ne tarde pas à être décomposé. L'argent réduit reste adhérent au verre et forme en divers endroits une surface continue et brillante comme si le verre était argenté. La lame de plomb se recouvre de carbonate de plomb hydraté en petites lamelles nacrées.

En opérant avec une lame de cuivre ou de fer, le carbonate d'argent est aussi décomposé, et plus rapidement encore qu'avec le plomb. Une partie de l'acide carbonique se dégage; l'autre forme du carbonate de cuivre, qui est d'abord vert, et qui se change peu à peu en carbonate bleu sous la forme de cristaux microscopiques.

L'argent métallique résultant de la décomposition du carbonate est mêlé de très-petits cristaux de protoxyde de cuivre, provenant probablement de la décomposition du carbonate de cuivre nouvellement formé et d'une lame d'un métal oxydable. Nous citerons particulièrement les silicates de cuivre, d'argent et de plomb.

Nous croyons avoir donné ici une idée suffisante des procédés ingénieux employés par M. Becquerel pour faire cristalliser les composés insolubles; nous renvoyons pour plus de détails aux ouvrages que ce savant a publiés sur l'électro-chimie. Nous aurons d'ailleurs occasion de parler plus loin de plusieurs minéraux, tels que la malachite, qui ont été reproduits par M. Becquerel.

ACTION DES MÉTAUX SUR LES DISSOLUTIONS SALINES.

Lorsqu'on plonge dans une dissolution saline, contenant un métal des sept dernières familles, un métal appartenant à l'une de ces familles et ayant plus d'affinité pour l'oxygène que celui qui est dans la dissolution, ce métal se substitue en général à celui du sel et le précipite.

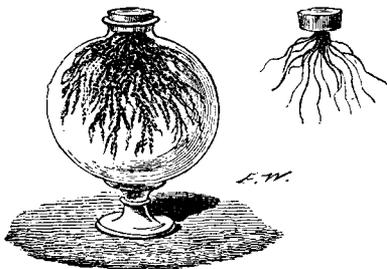


Fig. 14.

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 dans ce genre est l'*arbre de Saturne*, qu'on obtient en plaçant une lame de zinc dans une dissolu

tion d'acétate de plomb. On verse dans un flacon à large col (fig. 14) de

l'eau contenant la trentième partie de son poids d'acétate de plomb, et à laquelle on ajoute un peu d'acide acétique. On introduit dans le flacon un morceau de zinc attaché à un bouchon avec des fils de laiton ou de cuivre. Bientôt le zinc et 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 un sel d'argent par le mercure. Le corps qui cristallise est un amalgame d'argent.

ACTION HYGROMÉTRIQUE SUR LES SELS.

Les sels qui attirent l'humidité lorsqu'on les expose au contact de l'air, et qui deviennent liquides en se dissolvant dans l'eau qu'ils absorbent, sont appelés *sels déliquescents*. 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*.

Il peut arriver cependant que certains sels anhydres et fondus deviennent efflorescents en attirant l'humidité de l'air. Ainsi le sulfate de soude fondu absorbe de l'eau au contact de l'air, et tombe en poussière; il reste sous cette forme, parce que le sulfate de soude hydraté n'est pas déliquescent.

Quelques sels efflorescents, tels que le sulfate de soude cristallisé, perdent à l'air toute leur eau de cristallisation, tandis que d'autres, comme le carbonate de soude, en conservent toujours une certaine quantité, quel que soit le degré de sécheresse de l'atmosphère.

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 sels qui sont anhydres et 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 fondu.

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 se dissolvant dans l'eau: tels sont le chlorure de potassium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium cristallisé.

Une absorption de chaleur se fait par cette même cause 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 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. Cela s'explique aisément, car la glace ou la neige absorbent en fondant une quantité considérable de chaleur.

Tous ces mélanges sont appelés *mélanges frigorifiques*. Voici la composition de ceux qu'on emploie le plus souvent:

MÉLANGES DE SELS ET D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé.....	5 p.	} de + 10° à — 12°
Azotate de potasse.....	5	
Eau.....	16	
Azotate d'ammoniaque.....	1	} de + 10° à — 13°
Carbonate de soude.....	1	
Eau.....	1	
Azotate d'ammoniaque.....	1	} de + 10° à — 15°
Eau.....	1	

MÉLANGES DE SELS ET D'ACIDES ÉTENDUS D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Sulfate de soude.....	3 p.	} de + 10° à — 16°
Acide azotique étendu.....	2	
Sulfate de soude.....	5	} de + 10° à — 16°
Acide sulfurique étendu d'eau.....	4	
Sulfate de soude.....	8	} de + 10° à — 17°
Acide chlorhydrique.....	5	
Sulfate de zinc pulvérisé.....	1	} de + 10° à — 7°
Acide chlorhydrique du commerce.....	1	

MÉLANGES DE NEIGE ET DE SEL OU D'ACIDE ÉTENDU OU D'ALCALI.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Neige.....	1 p.	} de 0° à — 17°
Sel marin.....	1	
Neige.....	3	} de 0° à — 23°
Chlorure de calcium hydraté.....	4	
Neige.....	3	} de 0° à — 23°
Potasse.....	4	
Neige.....	1	} de — 6° à — 15°
Acide sulfurique étendu.....	1	

L'affinité des sels pour l'eau peut être mesurée en évaluant les quantités de 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 le terme d'ébullition de l'eau. (GAY-LUSSAC.) C'est ce qu'indique le tableau suivant (M. LEGRAND):

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

L'abaissement du point de congélation d'une dissolution saline au-dessous de 0° est sensiblement proportionnel à la quantité du sel que l'eau tient en dissolution; il ne dépend pas de la solubilité du sel et paraît augmenter avec le nombre qui représente l'équivalent chimique de ce sel.

L'eau qui contient un sel ou tout autre corps en dissolution possède un maximum de densité, de même que l'eau pure. Le point où l'on observe ce maximum de densité s'abaisse au-dessous de + 4° d'un nombre de degrés qui est proportionnel à la quantité de matière étrangère que l'eau renferme. Ce point est souvent inférieur au point de congélation de la dissolution; pour constater le maximum de densité, on place la dissolution dans les conditions où elle se maintient liquide au-dessous de son point de congélation: on voit alors le liquide se dilater par le refroidissement à partir du point qui correspond au maximum de densité.

(M. DESPRETZ.)

On dit que l'eau est *saturée* d'un sel à une température donnée, lorsqu'elle ne peut plus dissoudre la plus petite quantité de ce sel à cette même température. Une eau mère qui a laissé déposer des cristaux (*fig. 15*) en se refroidissant, une dissolution longtemps agitée avec un excès d'un sel en poudre, doivent être considérées comme *saturées*.

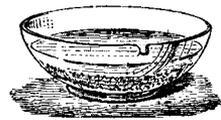


Fig. 15.

Une eau saturée d'un sel peut dissoudre un-nouveau 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 qui se précipiteraient. Une dissolution saturée d'un sel en laisse quelquefois déposer une certaine quantité lorsqu'elle dissout un nouveau 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.

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

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 sels plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude; en voici les noms :

Sulfate de cérium, sulfate de lanthane, butyrate de chaux, phospho-
vinates de baryte et de chaux, phosphoglycérate de chaux, acéonitate
de chaux, stannate de soude, carbonate de magnésie (magnésie blanche),
saccharate de chaux, sulfate de soude.

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DES SELS.

On détermine la solubilité des sels en saturant une même quantité d'eau des différents sels, et recherchant les quantités de ces sels qui se trouvent en dissolution. On obtient, d'après Gay-Lussac, une dissolution parfaitement saturée, par deux procédés différents :

1° En faisant chauffer l'eau avec un excès de sel et la laissant refroidir jusqu'à la température pour laquelle on cherche la solubilité;

2° En mettant dans l'eau froide un grand excès de sel, et en élevant graduellement la température.

Dans ces deux procédés, il faut maintenir constante la température finale pendant deux heures au moins. Gay-Lussac s'est assuré que ces deux méthodes donnent les mêmes résultats.

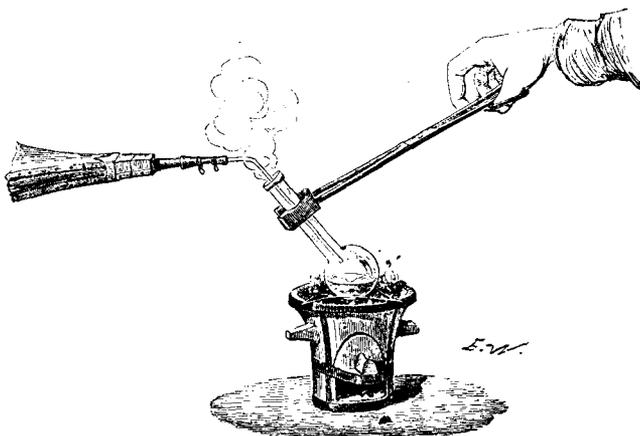


Fig. 16.

On détermine ensuite les quantités de sels dissous aux différentes températures à l'aide d'un ballon de la capacité de 150 à 200 centimètres cubes, et dont le col a une longueur de 15 à 20 centimètres (fig. 16). Ce ballon est pesé vide, rempli au quart de la dissolution saline, puis pesé de nouveau.

Pour évaporer l'eau, on prend le ballon par le col avec des pinces, et on le tient au-dessus d'un fourneau allumé, sous un angle d'environ 45°, pour éviter que le sel ne soit projeté au dehors; on agit continuellement pour favoriser l'ébullition et prévenir les soubresauts. Lorsque la masse saline est desséchée, et qu'il ne s'en dégage plus de vapeur d'eau à une température voisine de la chaleur rouge, on souffle dans le matras avec un tube de verre adapté à un soufflet pour en chasser la vapeur aqueuse; on laisse refroidir le matras, et on le pèse.

On connaît ainsi les quantités de sel et d'eau qui formaient la dissolution, dont on représente la composition en supposant la seconde de ces deux quantités égale à 100.

Quelques sels se décomposent par la dessiccation : tels sont les chlorures de magnésium et d'aluminium, l'azotate de chaux, la plupart des sels ammoniacaux, etc. On obtient alors la quantité de sel anhydre qui se trouve dans un poids connu de leur dissolution saturée, en déterminant par l'analyse la quantité de base ou d'acide contenue dans la liqueur. C'est ainsi que la solubilité des chlorures de magnésium et d'aluminium peut être mesurée en décomposant leur dissolution par l'azotate d'argent en excès, et pesant le chlorure d'argent produit.

Le tableau suivant indique la solubilité des principaux sels déterminée par Gay-Lussac :

	TEMPÉRATURE.	SEL DISSOUS PAR 100 P. D'EAU.
	°	
Chlorure de potassium.....	0,00	29,21
	19,35	34,53
	52,39	43,59
	79,58	50,93
	109,60	59,26
Chlorure de baryum anhydre....	15,64	34,86
	49,31	43,84
	74,89	50,94
	105,48	59,58
Chlorure de baryum cristallisé..	15,64	43,50
	49,31	55,63
	74,89	65,51
	105,48	77,39
Chlorure de sodium.....	13,89	35,81
	16,90	35,88
	59,93	37,14
	109,73	40,38
Sulfate de potasse.....	12,72	10,57
	49,08	16,91
	63,90	19,29
	101,50	26,33

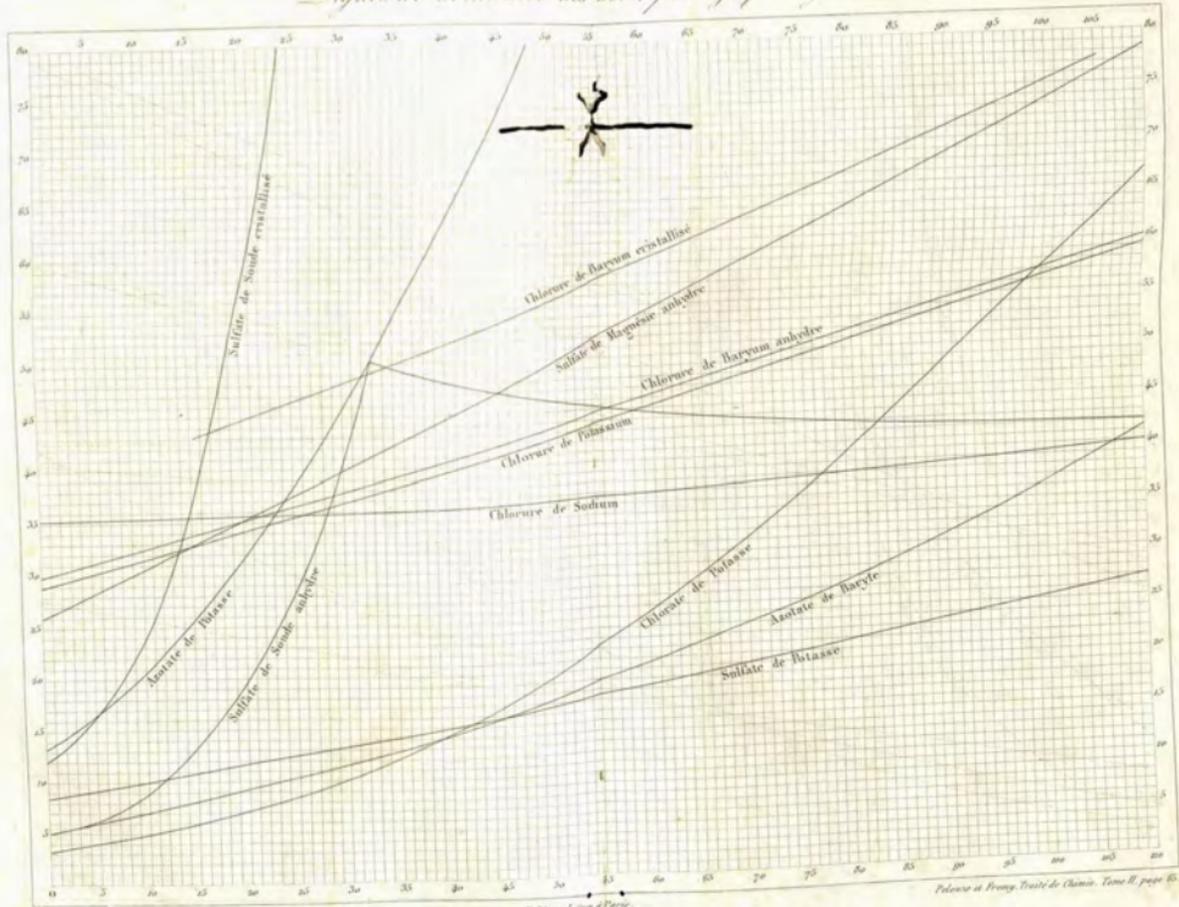
MÉTAUX.

	TEMPÉRATURE.	SEL DISSOUS PAR 100 P. D'EAU.
	°	
Sulfate de magnésie anhydre....	14,58	32,75
	39,86	45,05
	49,08	49,18
	64,35	66,75
	97,03	72,30
Sulfate de magnésie hydraté....	14,58	103,69
	39,86	178,34
	49,08	212,61
	64,35	295,13
	97,03	644,44

	TEMPÉRATURE.	SEL ANHYDRE DISSOUS. PAR 100 P. D'EAU.	SEL CRISTALLISÉ DISSOUS. PAR 100 P. D'EAU.
	°		
Sulfate de soude...	0,00	5,02	12,17
	11,67	10,12	26,38
	13,30	11,74	31,33
	17,91	16,73	48,28
	25,05	28,11	99,48
	28,76	37,35	161,55
	30,75	43,05	215,77
	31,84	47,37	270,22
	32,73	50,65	322,12
	33,88	50,04	312,11
	40,15	48,78	291,44
	45,04	47,81	276,91
	50,40	36,82	262,35
	59,79	45,42	
	70,61	44,35	
84,42	42,96		
103,17	42,65		

	TEMPÉRATURE.	SEL DISSOUS PAR 100 P. D'EAU.
	°	
Azotate de baryte.....	0,00	5,00
	14,95	8,18
	17,62	8,54
	37,87	13,67
	49,22	17,07
	52,11	17,97
	73,75	25,01
	86,21	29,57
	101,65	35,18

Signes de solubilité des sels, par Gay Lussac.



Publié par Victor Masson et Fils.

N. Buisson imp. à Paris.

Polonce et Fremy, Traité de Chimie, Tome II, page 85.

	TEMPÉRATURE.	SEL DISSOÛS PAR 100 P. D'EAU.
Azotate de potasse.....	0,00	13,32
	5,01	16,72
	11,67	22,23
	17,91	29,31
	24,94	38,40
	35,13	54,82
	45,10	74,66
	54,72	97,05
	65,45	125,42
	79,72	169,27
	97,66	236,45
Chlorate de potasse.....	0,00	3,33
	13,32	5,60
	15,37	6,03
	24,43	8,44
	35,02	12,05
	49,08	18,96
	74,89	35,40
	104,78	60,24

On représente ordinairement au moyen d'une ligne les proportions d'un sel que dissout une masse d'eau aux différentes températures. On prend pour abscisses des longueurs proportionnelles aux nombres de degrés qui représentent les températures, et pour ordonnées des longueurs proportionnelles aux quantités de sel dissoutes par 100 parties d'eau. Les différents points ainsi déterminés pour un même sel étant en nombre suffisant, on obtient, en les réunissant par un trait continu, une courbe qui représente assez exactement la marche de la solubilité du sel et qui peut servir à déterminer cette solubilité aux températures pour lesquelles on n'a pas fait d'expériences.

Gay-Lussac a construit par cette méthode les différentes *lignes de solubilité* des sels indiqués ci-dessus, ainsi que le représente la planche.

Certains sels qui se déposent à l'état anhydre de leur dissolution aqueuse pure cristallisent quelquefois avec de l'eau, lorsqu'ils se séparent d'une dissolution contenant des corps étrangers. Ainsi le sulfate de potasse se dépose en aiguilles prismatiques avec 4 équivalents d'eau de cristallisation, lorsqu'il se sépare d'une dissolution contenant du sulfite et de l'hyposulfite de potasse. On a signalé dans les dépôts d'urine humaine concentrée des cristaux de sel marin pur combiné avec 8 équivalents d'eau.

L'eau de cristallisation de la plupart des sels est éliminée par leur seul contact avec l'urée. Ce phénomène est d'autant plus singulier que l'urée n'attire que très-faiblement l'humidité atmosphérique.

(PELOUZE.)

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 au-dessus de 70°.

Le sulfate de soude cristallise ordinairement 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 zéro.

Un sel cristallisé avec plusieurs équivalents d'eau peut perdre successivement chacun de ces équivalents lorsqu'on le dessèche à des températures constantes et de plus en plus élevées.

Certaines dissolutions salines présentent aussi la propriété singulière de rester surchargées d'un excès de sel pendant un certain temps : telles sont les dissolutions de sulfate, de séléniate, de carbonate de soude, d'azotate d'argent, d'acétate de plomb. Lorsqu'on les agite, ou qu'on y introduit un corps solide, la dissolution se prend quelquefois en masse. La cause de cette sursaturation est demeurée inconnue jusqu'à présent.

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 celle qui entre dans la composition 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.

On peut toujours reconnaître la présence de l'eau dans un sel en introduisant quelques centigrammes de ce sel dans un petit tube de verre blanc fermé à l'une de ses extrémités, et en chauffant le sel au moyen de la lampe à alcool. L'eau dégagée se condense dans la partie froide du tube. La plus faible trace d'eau peut être appréciée ainsi. Lorsque le tube reste transparent, on est certain que le sel examiné ne contenait pas d'eau.

Pour terminer ce qui a rapport à l'action générale de l'eau sur les sels, nous ferons observer que dans certains cas l'eau peut faire éprouver aux sels une véritable décomposition, et les transformer en sels acides et en sels basiques, et quelquefois même les décomposer complètement en acides et en bases libres.

Lorsqu'on traite par l'eau de 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 basique de potasse, ce sel se change en bistéarate de potasse qui se précipite en un stéarate basique de potasse qui reste en dissolution.

Ces décompositions s'observent principalement, ainsi que l'a reconnu M. Chevreul, 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 ; ou bien lorsque, l'acide étant insoluble et peu énergique, la base du sel est soluble : c'est alors un sel acide qui se dépose.

Certains sels en dissolution dans l'eau éprouvent, quand on les chauffe, des modifications particulières. Ainsi l'azotate de sesqui-oxyde de fer, en se dissolvant dans l'eau froide, la colore à peine en jaune ; cette dissolution chauffée acquiert une couleur orangée 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 beau violet qui devient verte quand on la chauffe à 80°.

La vapeur d'eau peut décomposer certains sels à la température du rouge blanc ; les chlorures de baryum, de strontium, de calcium sont, transformés en baryte, strontiane et chaux anhydres, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Dans les mêmes circonstances, les sulfates de ces bases sont aussi décomposés, mais moins facilement ; le sulfate de magnésie commence à se réduire au rouge sombre. (M. TRIGHMANN.)

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS.

LOIS DE BERTHOLLET.

Les acides produisent dans leur contact avec les dissolutions salines des phénomènes très-variés. Lorsque l'acide est identique avec 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 était basique. Exemple : acide acétique et sous-acétate de plomb.

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

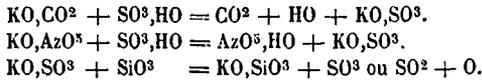
1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide azotique et sulfate de baryte ;

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

La décomposition des sels par les acides a été étudiée d'une manière générale par Berthollet, qui a posé les principes 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.*

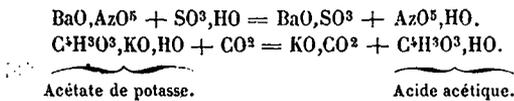
Exemples :



L'acide silicique 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.

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 :

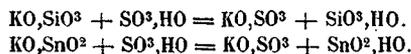


Cette dernière réaction ne se produit que dans l'alcool; elle prouve qu'un acide même très-faible peut déplacer un acide fort, s'il forme avec la base du sel un composé insoluble. Ainsi le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool; l'acide carbonique qui, en présence de l'eau, est toujours déplacé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

Un très-grand nombre d'acides se préparent en décomposant par l'acide sulfurique les sels qu'ils forment avec la baryte ou l'oxyde de plomb, parce que le sulfate de baryte et le sulfate de plomb sont insolubles dans l'eau et dans les acides.

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 :



4° *Lorsque l'acide du sel et celui qu'on fait agir sont gazeux et doués d'affinités chimiques faibles et à peu près égales, l'acide qui est en plus forte proportion expulse l'autre.*

Ainsi on peut déplacer l'acide sulfhydrique par l'acide carbonique, ou réciproquement, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution d'un sulfure, ou d'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.

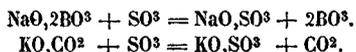
Pour opérer des décompositions de ce genre, on fait intervenir un excès très-considérable de l'acide expulsant.

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.

Toutefois lorsque l'un des acides a plus d'affinité pour les bases que n'en a l'autre, on suppose généralement que l'acide le plus faible est entièrement éliminé.

Exemples :



En effet, dans l'une ou dans l'autre de ces réactions, on observe que la plus faible trace d'acide sulfurique ajoutée en plus de la quantité qui correspond à 1 équivalent suffit pour communiquer une couleur *pelure d'oignon* à la teinture de tournesol ajoutée à la liqueur ; l'acide borique ou l'acide carbonique mis en liberté l'avaient d'abord fait passer au *rouge vineux* : la décomposition du borate de soude ou du carbonate de potasse est donc complète. (Voyez *Alcalimétrie*.)

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 autre que la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action ;

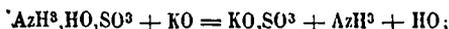
2° Qu'il y ait simplement dissolution du sel ;

3° Qu'il y ait décomposition et que la base du sel soit expulsée.

Dans ce 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 :



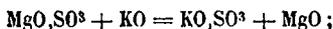
2° Lorsque la base expulsante peut former avec l'acide du sel un composé insoluble ou peu soluble.

Exemple :



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

Exemple :



4° Lorsque la base expulsante sature mieux les acides que la base expulsée.

Exemple :



Cette dernière observation est due à Gay-Lussac.

ACTION MUTUELLE DES SELS.

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

1° 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° Que les deux sels se décomposent réciproquement.

Nous distinguons dans l'action mutuelle des sels pouvant se décomposer trois circonstances différentes :

1° Les sels agissent par voie sèche.

2° Les sels sont dissous dans un même liquide.

3° L'un des sels est dissous, l'autre est insoluble.

La décomposition mutuelle des sels est soumise aux lois suivantes, qui ont été établies par Berthollet :

ACTION MUTUELLE DES SELS PAR LA 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 plus fusible que ceux qui existent.



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

Nous ferons remarquer que la transformation du chlorhydrate d'ammoniaque par le carbonate de chaux en carbonate d'ammoniaque et en chlorure de calcium, constitue une réaction inverse de celle qui a lieu par la voie humide. Les deux sels en présence de l'eau régénéreraient 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 jusqu'à un certain point 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 mutuelle.

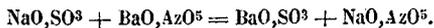
Ainsi le chlorure de calcium fondu au rouge avec du sulfate de baryte donne naissance à du chlorure de baryum plus fusible que le chlorure de calcium et à du sulfate de chaux.



Quelquefois les sels se combinent entre eux sous l'influence de la chaleur. M. Berthier a obtenu par voie de fusion un grand nombre de sels doubles dont quelques-uns sont cristallisés et identiques avec certaines espèces minérales.

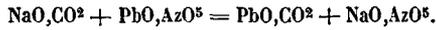
ACTION MUTUELLE DES SELS EN PRÉSENCE DE L'EAU. — *Lorsqu'on mêle deux sels qui peuvent donner par l'échange de leurs bases et de leurs acides un sel insoluble ou peu soluble, ces sels se décomposent et le composé le moins soluble se précipite.*

Ainsi le sulfate de soude et l'azotate de baryte se décomposent, 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 les dissolutions de phosphate de soude et d'azotate de plomb.

On prépare souvent des sels solubles par double échange : ainsi l'acétate d'alumine s'obtient en décomposant l'acétate de plomb par le sulfate d'alumine ; il se forme du sulfate de plomb insoluble et de l'acétate d'alumine qui reste en dissolution.

Les principes que nous venons d'exposer ne sont pas seulement applicables aux sels solubles qui, par un 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 que l'on 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 de 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 froid : 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 la liqueur, 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. On utilise cette réaction pour transformer l'azotate de soude en 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 sa précipitation.

Si l'on suppose dans une eau minérale trois acides ($\text{AzO}^3, \text{HCl}, \text{SO}^3$) et trois basés ($\text{KO}, \text{NaO}, \text{MgO}$), 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, par exemple, 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 chlore et de sodium; on peut donc être assuré que le chlorure de sodium existe tout formé 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 cependant une double décomposition.

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

Le changement de teinte qu'ont éprouvé les deux dissolutions au mo-

ment de leur mélange, et la réaction de l'acide 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 ce dernier sel est précipité par l'acide sulfhydrique, tandis que le sulfate de fer n'est pas précipité par ce réactif. (GAY-LUSSAC.)

Cette expérience a donné lieu à plusieurs applications utiles dans l'analyse.

Lorsqu'on dissout dans la moindre quantité d'eau possible, 1 équivalent d'acétate de strontiane et 1 équivalent d'azotate de potasse, et qu'après avoir laissé reposer le mélange pendant plusieurs heures, on le verse dans un grand excès d'alcool étheré, on obtient un dépôt formé par les azotates des deux bases, tandis que dans le liquide on trouve les acétates. L'analyse de ces différents produits démontre que le partage a été inégal. En effet,

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ équivalent d'acétate de strontiane.} \\
 1 \text{ — d'azotate de potasse.} \dots
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ équivalent d'acétate de strontiane.} \\ 1 \text{ — d'azotate de potasse.} \dots \end{array}} \right\} = \begin{array}{l}
 \frac{1}{3} \text{ équivalent acétate de potasse.} \\
 \frac{2}{3} \text{ — azotate de potasse.} \\
 \frac{1}{3} \text{ — azotate de strontiane.} \\
 \frac{2}{3} \text{ — acétate de strontiane.}
 \end{array}$$

Ce qui veut dire que le *coefficient de décomposition* de ces deux sels est 33, puisqu'on entend par coefficient de décomposition la quantité atomique des deux sels qui se décompose lorsque ces deux sels agissent l'un sur l'autre. En répétant le même mode d'expérimentation sur beaucoup de sels solubles, on parvient à obtenir une série de *coefficients de décomposition*, ainsi que le représente le tableau suivant :

SELS EN ACTION.	Coefficients de décomposition.	SELS EN ACTION.	Coefficients de décomposition.
$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de potassium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de zinc.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de potassium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de zinc.} \dots \end{array}} \right\} = 84$		$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de potasse.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de soude.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de potasse.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de soude.} \dots \end{array}} \right\} = 62$	
$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de sodium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de zinc.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de sodium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de zinc.} \dots \end{array}} \right\} = 72$		$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de potasse.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de strontiane.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de potasse.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de strontiane.} \dots \end{array}} \right\} = 67$	
$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de potasse.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de plomb.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de potasse.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de plomb.} \dots \end{array}} \right\} = 92$		$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de baryte.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de plomb.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de baryte.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de plomb.} \dots \end{array}} \right\} = 77$	
$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de zinc.} \dots \\ + \quad + \\ \text{Sulfate de potasse.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de zinc.} \dots \\ + \quad + \\ \text{Sulfate de potasse.} \dots \end{array}} \right\} = 17$		$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de strontiane.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de plomb.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de strontiane.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Azotate de plomb.} \dots \end{array}} \right\} = 60$	
$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de zinc.} \dots \\ + \quad + \\ \text{Sulfate de soude.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de zinc.} \dots \\ + \quad + \\ \text{Sulfate de soude.} \dots \end{array}} \right\} = 29$		$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de potassium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de manganèse.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de potassium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de manganèse.} \dots \end{array}} \right\} = 58$	
$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de plomb.} \dots \\ + \quad + \\ \text{Azotate de potasse.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Acétate de plomb.} \dots \\ + \quad + \\ \text{Azotate de potasse.} \dots \end{array}} \right\} = 09$		$\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de potassium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de magnésie.} \dots \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} - \quad + \\ \text{Chlorure de potassium.} \dots \\ + \quad - \\ \text{Sulfate de magnésie.} \dots \end{array}} \right\} = 56$	

SELS EN ACTION.	COEFFICIENTS de décomposition.	SELS EN ACTION.	COEFFICIENTS de décomposition.
$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Chlorure de sodium} \dots \end{array}$	} = 54	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Acétate de plomb} \dots \end{array}$	} = 33
$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Sulfate de magnésie} \dots \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Azotate de strontiane} \dots \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Acétate de soude} \dots \end{array}$	} = 36	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Chlorure de manganèse} \dots \end{array}$	} = 42
$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Sulfate de potasse} \dots \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Sulfate de potasse} \dots \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Acétate de strontiane} \dots \end{array}$	} = 34	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Chlorure de magnésium} \dots \end{array}$	} = 43
$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Azotate de potasse} \dots \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Sulfate de potasse} \dots \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Acétate de plomb} \dots \end{array}$	} = 22	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{Chlorure de magnésium} \dots \end{array}$	} = 46
$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Azotate de baryte} \dots \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Sulfate de soude} \dots \end{array}$	

Le signe algébrique, dont chaque base et chaque acide sont accompagnés, représente l'énergie relative, d'après l'opinion générale des chimistes. Ainsi, dans le même couple salin, l'acide et la base qui sont surmontés du signe positif sont considérés comme étant plus puissants que l'acide et la base qui ont le signe négatif.

La première chose qui frappe dans ce tableau, c'est que lorsqu'il existe une grande différence d'énergie chimique entre acide et acide, ou entre base et base, le partage est extrêmement inégal. Ainsi dans le couple où se trouvent de la potasse et du zinc, de la potasse et du plomb, de la baryte et du plomb, de l'acide acétique et de l'acide sulfurique ou azotique, le coefficient de décomposition le plus bas s'élève presque aux deux tiers de l'équivalent des deux sels mis en présence : dans les couples où figurent des acides et des bases qui ne sont pas extrêmement différents sous le rapport de l'énergie, le coefficient de décomposition est généralement élevé lorsque l'acide puissant est combiné avec la base faible, et réciproquement : en effet, toutes les fois que l'acide acétique est combiné avec une base puissante, la décomposition est très-prononcée; elle est faible lorsque cet acide est combiné avec une base relativement faible.

De l'ensemble de ces faits, on peut conclure que lorsque deux sels d'espèce et de genre différents se trouvent dans la même dissolution, ils échangent *partiellement* leurs éléments de manière à donner naissance à deux nouveaux sels, pourvu qu'il n'y ait pas d'influences perturbatrices, telles que l'insolubilité ou la volatilité des produits. La formation des deux nouveaux sels sera considérable si chaque sel primitif renferme un principe relativement puissant; elle sera faible si les principes les moins énergiques se trouvent dès le commencement réunis dans le même sel; ce qui n'exclut pas le cas possible d'une décomposition complète.

(M. MALAGUTI.)

ACTION DES SELS SOLUBLES SUR LES SELS INSOLUBLES. — On doit à Dulong une observation importante sur l'action mutuelle des carbonates alcalins et des sels insolubles.

Dulong a reconnu que *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, agira sur les 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'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 pendant plusieurs heures à l'ébullition.

Quand on veut reconnaître un sel insoluble, on le décompose par un carbonate alcalin; l'acide du sel forme un sel soluble au moyen duquel on en détermine aisément la nature; la base forme un carbonate que l'on dissout dans l'acide azotique; il est ensuite facile de reconnaître la base de cet azotate.

Supposons que l'on veuille reconnaître du sulfate de baryte par cette méthode. On réduit le sel en une 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. Ce 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. On décompose le carbonate de soude qui s'y trouve par un excès d'acide azotique, et l'on reconnaît dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Le carbonate de baryte provenant de la réaction du carbonate de soude sur le sulfate de baryte est dissous dans de l'acide azotique étendu d'eau. 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 généralement.

Dulong pensait que les phénomènes de double décomposition entre sels solubles et insolubles dépendent de la cohésion, et que par conséquent lorsqu'un sel insoluble est plus ou moins décomposé par un sel

soluble, cela tient à ce que sa cohésion est plus ou moins grande que celle du nouveau sel insoluble qui doit se former.

M. Malaguti, qui a fait de nombreuses expériences sur l'action réciproque des sels solubles et insolubles, admet : que cette action ne diffère pas essentiellement de celle des sels solubles; que si, dans la majorité des cas, les coefficients de décomposition fournis par deux couples salins renfermant les mêmes principes, mais inversement distribués, ne sont pas complémentaires entre eux, on doit l'attribuer à l'obstacle qu'oppose cette condition que les chimistes appellent tantôt cohésion, tantôt insolubilité, tantôt adhérence;

Que la cause principale qui arrête la décomposition d'un couple salin est l'action mutuelle de nouveaux sels qu'engendre la première décomposition;

Que la progression de la décomposition d'un couple salin, non-seulement n'est pas proportionnelle à la durée de l'ébullition, mais est représentée par une courbe dont les sinuosités sont d'autant plus grandes que le coefficient est moins élevé;

Que les résultats de l'action réciproque des sels solubles et insolubles ne dépendent essentiellement ni du degré relatif de cohésion, ni du degré relatif d'insolubilité des sels qui se décomposent et des nouveaux sels qui en résultent;

Que le fait général de la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles n'est enfin qu'un cas particulier de la loi naturelle qui veut que, *lorsque deux systèmes moléculaires agissent l'un sur l'autre, leurs éléments tendent toujours à constituer de nouveaux systèmes à équilibre plus stable.*

GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES.

L'eau, en s'unissant aux acides, aux bases et aux sels, produit des composés que l'on désigne sous le nom d'*hydrates*.

Il nous paraît utile de présenter ici quelques généralités sur cette classe de corps, en réunissant ce qui se rapporte aux hydrates formés par les acides, les bases et les sels.

COMBINAISONS DES ACIDES AVEC L'EAU.

Quelques chimistes ont admis que les acides hydratés peuvent seuls se combiner avec les bases pour former des sels, et qu'un acide, en perdant son eau, perd en même temps ses caractères acides.

Cette opinion ne peut être admise d'une manière absolue : en effet, des expériences nombreuses démontrent que les acides anhydres se combinent directement avec les bases pour former des sels, et ont même la propriété de déplacer de leurs combinaisons salines les acides moins fixes qu'eux, d'après les principes posés par Berthollet.

C'est ainsi que les acides borique, silicique, stannique, etc., anhydres, décomposent sous l'influence de la chaleur, les carbonates, les sulfates alcalins, et que l'acide sulfureux anhydre déplace l'acide carbonique du carbonate de soude sec.

Mais si, dans plusieurs cas, les acides anhydres peuvent se combiner avec les bases et se comporter comme de véritables acides, souvent aussi l'eau modifie profondément les propriétés des acides.

Ainsi l'acide phosphorique PhO^5 forme avec l'eau trois hydrates : PhO^5, HO — $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$ — $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$, qui prennent, pour produire des sels neutres, autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau. (Voyez *Acide phosphorique*.)

Ce fait n'est pas isolé ; et nous démontrerons, en traitant de la Chimie organique, que les acides tartrique et paratartrique forment aussi différents hydrates dont l'eau se trouve remplacée dans les sels neutres par une quantité équivalente de base.

Non-seulement l'eau modifie la capacité de saturation des acides, mais, en se dégageant complètement, elle peut rendre indifférent un oxyde qui, à l'état d'hydrate, jouissait de propriétés acides bien tranchées.

Ainsi les hydrates de protoxyde d'étain, de bi-oxyde de cuivre, de sesqui-oxyde de chrome, etc., qui peuvent se dissoudre dans les alcalis

et fonctionner comme des acides faibles, deviennent complètement insolubles dans les alcalis, lorsqu'on les déshydrate.

Les acides silicique, antimonique, stannique, les hydrates d'oxyde de zinc, d'oxyde d'antimoine, etc., se dissolvent très-difficilement dans les dissolutions alcalines quand on les déshydrate par la calcination, et ne reprennent leur solubilité dans les alcalis que lorsqu'on les a fondus au creuset d'argent avec un excès de potasse ou de soude.

On peut résumer de la manière suivante les phénomènes que présente l'action de l'eau sur les acides :

1° Il arrive souvent que l'eau d'hydratation des acides est sans influence sur leur capacité de saturation, et qu'une déshydratation partielle ou complète ne détruit nullement l'affinité de ces acides pour les bases : tels sont les acides sulfurique, sulfareux, azotique, borique, silicique, la plupart des acides organiques, etc.

2° On peut modifier la capacité de saturation de quelques acides en faisant varier la proportion de leur eau d'hydratation ; la quantité d'eau qu'ils retiennent à l'état d'hydrate représente alors la quantité de base que ces acides prennent pour former des sels neutres : les acides phosphorique, tartrique, paratartrique, offrent des exemples d'hydrates dans lesquels il existe une relation évidente entre l'eau d'hydratation et la capacité de saturation.

3° Certains acides faibles, et principalement les oxydes métalliques hydratés, perdent en partie, et souvent même en totalité, leur solubilité dans les alcalis étendus en devenant anhydres : tels sont les acides silicique, stannique, antimonique, etc., et les hydrates de sesqui-oxyde de chrome, de protoxyde d'étain, etc.

COMBINAISONS DES BASES AVEC L'EAU.

On a admis jusqu'à présent que l'eau, en se combinant avec les bases, ne modifie pas sensiblement leur affinité pour les acides.

Cependant il existe un certain nombre de bases, telles que l'ammoniaque et les bases organiques, qui forment toujours des sels hydratés avec les oxacides, et perdent la propriété de former des sels lorsqu'elles sont anhydres et qu'on les fait agir sur des oxacides anhydres.

Les bases formées par les oxydes des huit dernières familles se dissolvent quelquefois avec lenteur dans les acides lorsqu'on les a déshydratées par la calcination ; toutefois la plupart de ces oxydes ainsi calcinés se dissolvent dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Certaines bases hydratées semblent se combiner intégralement avec les acides en conservant la quantité d'eau qui leur est propre ; et si la proportion de cette eau vient à varier, les propriétés de ces bases se trouvent sensiblement modifiées.

Ainsi, lorsqu'on prépare du protoxyde de cuivre en décomposant le protochlorure de cuivre par un carbonate alcalin, ou en faisant agir le glucose sur le tartrate double de potasse et de bi-oxyde de cuivre, on obtient un précipité jaune qui est un hydrate de protoxyde de cuivre. Cet hydrate peut se dissoudre dans tous les acides et régénérer des sels de protoxyde de cuivre. Mais si on le déshydrate par une légère élévation de température, ou même à froid par l'action d'une liqueur alcaline, l'oxyde prend une teinte rouge, perd complètement la propriété de régénérer des sels de protoxyde de cuivre, et dans son contact avec les acides les plus faibles, même avec les acides organiques affaiblis, comme l'acide acétique étendu d'eau, il se transforme en cuivre métallique et en bi-oxyde de cuivre qui se dissout dans l'acide.

(FREMY.)

On voit donc que, dans certains cas, l'eau forme avec l'oxyde métallique un groupement complexe; et de même que certains acides métalliques ne peuvent se combiner avec les oxydes que lorsqu'ils contiennent de l'eau, de même aussi quelques oxydes perdent leurs propriétés basiques lorsqu'on leur enlève leur eau d'hydratation.

COMBINAISONS DES SELS AVEC L'EAU.

Les sels peuvent, comme nous l'avons dit précédemment, se combiner avec l'eau pour former des hydrates.

Il arrive souvent que l'eau, en s'unissant aux sels, ne change pas leurs propriétés chimiques, et n'apporte de modifications que dans quelques-unes de leurs propriétés physiques, telles que la couleur ou la forme cristalline.

Ainsi les différents hydrates formés par le sulfate de soude ou le sulfate de fer, etc., se comportent de la même manière avec les réactifs. L'eau n'exerce aucune influence sur les phénomènes de double décomposition qu'ils produisent.

Mais, dans d'autres cas, l'eau contenue dans les sels y joue le rôle de base, comme l'a reconnu pour la première fois M. Graham. Ainsi le phosphate de soude desséché $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$ forme dans les sels d'argent un précipité jaune qui a pour formule $(\text{AgO})^3, \text{PhO}^5$: dans cette double décomposition l'équivalent d'eau du phosphate de soude se comporte comme une base et se trouve remplacé par 1 équivalent d'oxyde d'argent. En effet, le même sel qui a perdu 1 équivalent d'eau par la calcination, et qui est devenu $(\text{NaO})^2, \text{PhO}^5$, donne avec le sel d'argent un précipité blanc $(\text{AgO})^2, \text{PhO}^5$ correspondant au sel de soude.

Plusieurs autres classes de sels peuvent, comme les phosphates, contenir de l'eau basique, c'est-à-dire de l'eau qui se comporte comme une véritable base dans les phénomènes de double décomposition.

On peut citer des exemples dans lesquels l'eau contenue dans les sels modifie complètement quelques-unes des propriétés de ces sels : ainsi l'antimoniade neutre de potasse $\text{KO, Sb}^2\text{O}^5$ sera soluble dans l'eau ou complètement insoluble ; il pourra former un précipité dans les sels de soude, ou ne pas les troubler, selon qu'il sera plus ou moins hydraté.

On voit donc que des proportions d'eau différentes peuvent communiquer aux sels des propriétés chimiques toutes spéciales.

Il peut arriver aussi que l'eau entre comme élément nécessaire dans la constitution de certains groupes salins. Ainsi les métastannates de potasse et de soude sont des sels hydratés, représentés par les formules suivantes : $\text{KO, Sn}^5\text{O}^{10}, 4\text{HO}$ — $\text{NaO, Sn}^5\text{O}^{10}, 4\text{HO}$. Lorsqu'on les déshydrate, ils se décomposent complètement ; l'acide se sépare à l'état de liberté et abandonne la base. (FREMY.)

DÉSHYDRATATION DES ACIDES, DES OXYDES ET DES SELS.

DÉSHYDRATATION DES ACIDES. — Certains acides, tels que les acides sulfurique, phosphorique, retiennent leur eau avec une telle énergie, qu'on ne peut la leur enlever par l'action de la chaleur seule.

Quelques autres acides se déshydratent complètement lorsqu'on les chauffe au rouge : tels sont les acides silicique, borique, stannique, antimonique, etc.

Lorsqu'un acide faible, comme l'acide stannique ou l'acide antimonique, peut se combiner avec l'eau en plusieurs proportions, il arrive souvent que cet acide se déshydrate partiellement lorsqu'on le dessèche à l'air à la température ordinaire, ou qu'on le soumet à une dessiccation dans le vide.

DÉSHYDRATATION DES BASES. — Les seules bases qui retiennent leur eau à une température rouge sont la potasse, la soude, la lithine, la baryte, la strontiane ; les autres sont déshydratées souvent par la plus faible chaleur.

Il suffit même, dans plusieurs cas, de faire bouillir dans l'eau un hydrate d'oxyde métallique pour le déshydrater : c'est ce qui a lieu pour les oxydes de cuivre, d'antimoine, de bismuth, etc.

Souvent les hydrates qui ne se décomposent pas dans l'eau bouillante deviennent anhydres lorsqu'on ajoute à l'eau certains sels alcalins ou des bases telles que la potasse, la soude et l'ammoniaque. Il se produit alors des oxydes anhydres qui peuvent affecter des couleurs et des formes cristallines différentes suivant la nature des corps employés pour effectuer la déshydratation.

En soumettant les hydrates d'oxyde d'étain et d'oxyde de plomb à l'influence des alcalis ou des sels, on obtient le premier de ces oxydes

avec une couleur olive, noire ou rouge. L'oxyde de plomb peut, dans les mêmes circonstances, affecter des teintes variables.

DÉSHYDRATATION DES SELS. — L'eau d'hydratation des sels se dégage toujours complètement lorsqu'on les soumet à l'action d'une température rouge. L'eau qui joue le rôle de base se volatilise beaucoup plus difficilement que l'eau de cristallisation.

La présence d'un acide, et principalement de l'acide sulfurique, dans une dissolution saline, empêche souvent le sel de se combiner avec l'eau.

C'est ainsi que les sulfates de fer et de cuivre se déposent à l'état anhydre des dissolutions qui contiennent un grand excès d'acide sulfurique.

L'alcool peut aussi empêcher l'hydratation de certains sels ou les précipiter à l'état anhydre de leur dissolution aqueuse.

CARACTÈRES DES PRINCIPAUX SELS.

CHLORURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les chlorures, à l'exception du chlorure d'argent et du protochlorure de mercure, sont solubles dans l'eau. Le chlorure de plomb, les protochlorures de cuivre, d'or et de platine sont peu solubles.

Les chlorures des métaux dont les oxydes sont des bases faibles ou des acides, affectent ordinairement la forme de liquides volatils. Au contact de l'eau, ils développent une grande quantité de chaleur et se décomposent en acide chlorhydrique et en oxydes. Dans la plupart des cas, la quantité d'acide chlorhydrique produite n'étant pas assez grande pour dissoudre l'oxyde formé, celui-ci reste en partie à l'état insoluble et joue souvent le rôle d'acide. Ordinairement, la décomposition du chlorure liquide et volatil n'est pas complète, et le corps qui se dépose est une combinaison en proportions simples d'oxyde ou d'hydrate d'oxyde avec le chlorure non décomposé. On désigne sous le nom d'*oxy-chlorure* le résultat de cette combinaison qui se présente quelquefois sous une forme cristalline.

Les chlorures qui correspondent aux oxydes jouant le rôle de bases énergiques, donnent lieu à un abaissement de température lorsqu'on les dissout dans l'eau.

Quelques chlorures résistent à l'action d'une température rouge ; les chlorures d'or et de platine, et plusieurs autres chlorures des deux dernières familles, sont décomposés par la chaleur, dégagent tout leur chlore et laissent le métal pur.

Les chlorures ne sont pas décomposés par le charbon. Ils sont réduits par l'hydrogène : excepté ceux de potassium, de sodium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, d'aluminium, de manganèse, de glucinium, de zirconium, d'yttrium, de thorium, de cérium, de lanthane, de didyme, d'erbium et de terbium. Lorsqu'on les chauffe avec du bi-oxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ils dégagent du chlore : avec l'acide sulfurique seul, ils 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 chauffer ces chlorures avec de la potasse ou de la soude avant de les mettre en contact avec l'acide sulfurique.

Traités à chaud par l'acide azotique, les chlorures donnent de l'eau régale, caractérisée par la propriété qu'elle possède de dissoudre l'or : cependant le chlorure d'argent ne produit pas d'eau régale avec l'acide azotique.

Les chlorures 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).

On a donné le nom d'*acichlorides* aux combinaisons des chlorures avec des acides du même métal : tels sont le chromate de chlorure de chrome, le tungstate de chlorure de tungstène, le molybdate de chlorure de molybdène, etc. Ces combinaisons sont volatiles, elles sont considérées comme des acides métalliques dans lesquels le tiers de l'oxygène est remplacé par 1 équivalent de chlore. En présence des oxydes basiques, ces corps sont décomposés : l'acide s'unit à la base, et il se forme des chlorures.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — L'azotate d'argent est le meilleur réactif pour reconnaître les chlorures; il forme dans leur dissolution un précipité blanc, qui se rassemble promptement par l'agitation en flocons caillébottés, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans les acides, très-solubles dans l'ammoniaque et dans les hyposulfites alcalins et se colorant rapidement en violet par l'exposition à la lumière.

Les chlorures insolubles sont facilement transformés en chlorures alcalins en les calcinant au rouge avec du carbonate de potasse ou de soude.

Les chlorures ne sont précipités ni par l'azotate de protoxyde de palladium, ni par le chlorure de palladium.

Pour reconnaître la présence du chlore dans un oxychlorure, il suffit de dissoudre ce composé dans de l'acide azotique dilué et froid, puis de précipiter cette dissolution par l'azotate d'argent.

Un chlorure, chauffé dans une cornue avec de l'acide sulfurique et du chromate de potasse, donne du chromate de chlorure de chrome, liquide, d'un rouge de sang, qui, traité par une dissolution d'ammoniaque, produit une liqueur jaune contenant du chromate d'ammoniaque.

Les chlorures se reconnaissent au chalumeau par le procédé suivant :

On introduit une petite quantité du chlorure dans une perle de sel de phosphore (exempt de chlorures) et d'oxyde de cuivre, et on soumet le tout à la flamme du chalumeau. La perle est alors entourée d'une belle flamme bleue. Si la proportion de chlore contenue dans le composé à analyser est faible, le phénomène ne dure qu'un temps très-court; mais il se reproduit aussitôt qu'on jette du chlorure dans la flamme. (BERZELIUS.)

PRÉPARATION. — La plupart des chlorures peuvent être facilement préparés en faisant agir le chlore ou l'acide chlorhydrique gazeux sur les métaux. Comme les chlorures sont volatils, la surface du métal reste toujours exposée à l'action du gaz.

On prépare aussi les chlorures en attaquant les métaux ou les oxydes par l'acide chlorhydrique ou par l'eau régale. Dans ce dernier cas, il se forme ordinairement des perchlorures.

Certains chlorures ne peuvent être préparés qu'en faisant agir le chlore sur des mélanges d'oxydes et de charbon.

DOSAGE. — Le chlore des chlorures solubles dans l'eau est dosé par l'azotate d'argent, en ayant soin d'ajouter de l'acide azotique lorsque la liqueur à précipiter est neutre ou alcaline, et en se conformant aux précautions que nous avons indiquées au dosage du chlore et de l'acide chlorhydrique. Il ne faut pas précipiter immédiatement par l'azotate d'argent les chlorures d'étain ou d'antimoine, car ce n'est pas seulement du chlorure d'argent qui formerait le précipité, mais un stannate d'argent ou un sel basique d'antimoine : il est donc nécessaire de précipiter préalablement ces métaux par un courant de gaz acide sulfhydrique.

La précipitation du métal par l'acide sulfhydrique doit être faite à froid, pour éviter une déperdition d'acide chlorhydrique; la liqueur est ensuite additionnée de sulfate de fer au minimum, qui décompose l'excédant d'acide sulfhydrique.

Nous ferons observer également que, d'après la remarque de M. Péligot, dans l'analyse des chlorures de chrome, il est indispensable d'éliminer le chrome par l'ammoniaque, l'azotate d'argent ne précipitant que les deux tiers du chlore du chlorure vert de chrome.

Le chlore peut aussi être déterminé par différence, en dosant le métal à l'état de sulfate. La substance à analyser est décomposée, dans un creuset de platine, par l'acide sulfurique; lorsque la substance est dissoute, on chauffe fortement pour chasser l'excès d'acide sulfurique, et on pèse après refroidissement. Ce procédé ne pourrait pas être employé pour doser les chlorures de plomb, d'étain et de mercure qui ne sont pas ou qui sont imparfaitement décomposés par l'acide sulfurique.

Le chlore des chlorures insolubles dans l'eau et l'acide azotique (chlorures d'argent et de plomb, protochlorure de mercure) peut être dosé soit directement, soit par différence.

Le dosage direct se fait, pour les chlorures d'argent et de plomb, en les mêlant avec 4 fois leur poids de carbonate double de potasse et de soude, et en faisant fondre ce mélange dans un creuset de porcelaine. La masse refroidie est reprise par l'eau qui ne dissout que le chlorure double de potassium et de sodium, la liqueur est aiguisée d'acide azotique et précipitée par l'azotate d'argent. Quant au protochlorure de mercure, il faut le traiter par une dissolution bouillante de

potasse caustique. Le protochlorure de mercure cède son chlore à la potasse, et il ne reste plus qu'à précipiter la dissolution de chlorure de potassium par l'azotate d'argent comme par les méthodes précédentes.

La détermination du chlore par différence s'effectue en chauffant un poids connu du composé à analyser dans de l'hydrogène, et en pesant ensuite le résidu métallique. Le chlorure est introduit dans une nacelle de porcelaine, préalablement tarée, que l'on place dans un tube de porcelaine *ab* (fig. 17) chauffé sur un fourneau D, et dans lequel passe

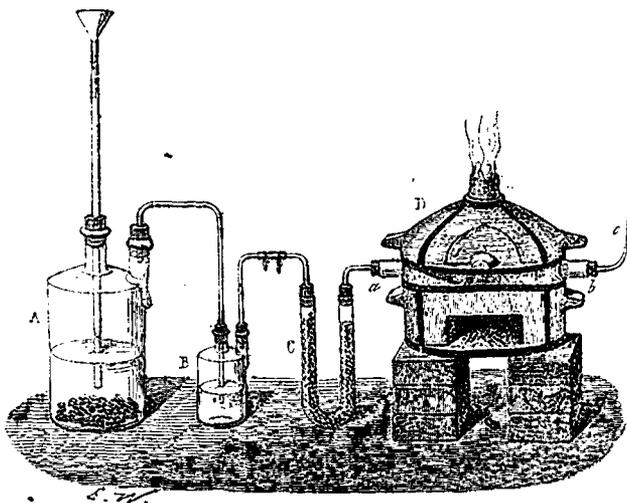


Fig. 17.

un courant d'hydrogène que dégage un flacon A, où se trouvent du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique. Le gaz, avant de se rendre dans le tube *ab*, passe dans un flacon laveur B et se dessèche dans un tube C plein de chlorure de calcium. L'acide chlorhydrique produit se dégage par l'allonge *c*. Il faut éviter une température élevée pour la réduction du chlorure de plomb, car ce sel se volatilise sensiblement sous l'influence d'une forte chaleur.

BROMURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les bromures sont moins volatils que les chlorures, avec lesquels ils sont isomorphes. Les bromures sont solubles, excepté le bromure d'argent et le protobromure de mercure. Le bromure de plomb est également insoluble, ce qui le distingue du chlorure. Un certain nombre de bromures sont décomposés par l'eau : tel est le bromure d'antimoine.

L'acide chlorhydrique transforme les bromures en chlorures ; il se forme de l'acide bromhydrique.

Chauffés dans un tube de verre avec du bisulfate de potasse, les bromures dégagent du brôme, 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 ou de chlorate de potasse produit aussi un dégagement de brôme quand on le chauffe avec un bromure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — La dissolution d'un bromure est décomposée par le chlore et se colore en rouge jaunâtre : l'éther qu'on agite avec la liqueur la décolore en dissolvant le brôme, et prend une teinte jaune foncé.

Les bromures forment avec l'azotate d'argent un précipité blanc légèrement jaunâtre qui est insoluble dans les acides et soluble dans l'ammoniaque.

Une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure donne, avec les bromures, un précipité de protobromure de mercure, qui est de couleur blanc jaunâtre. Ce précipité, insoluble dans l'acide azotique, se dissout aisément dans l'eau chlorée : la liqueur produite est jaune-rougeâtre. Le protochlorure de palladium ne produit pas de précipité dans les dissolutions de bromures, même à chaud et au bout d'un temps assez long, ce qui dépend de la solubilité du bromure de palladium dans les chlorures ; tandis que l'azotate de protoxyde de palladium forme un précipité de bromure de palladium, si la proportion de bromure est faible, le précipité ne se dépose qu'au bout de quelque temps contre les parois du vase.

Les bromures donnent au chalumeau une coloration bleue comme les chlorures, lorsqu'ils sont chauffés dans une perle de sel de phosphore, contenant en dissolution du bi-oxyde de cuivre ; seulement la coloration de la flamme produite par les bromures est plutôt verdâtre, notamment sur les bords.

(BERZELIUS.)

PRÉPARATION. — Les bromures s'obtiennent par l'action du brôme ou de l'acide bromhydrique sur les métaux ou les oxydes.

DOSAGE. — Le brôme des bromures est dosé, comme le chlore, à l'état de bromure d'argent.

Les chlorures et les bromures se rencontrant souvent ensemble dans la nature, il est nécessaire de pouvoir les séparer ; ce but est atteint par deux méthodes, l'une directe, l'autre indirecte.

Par la première méthode, la dissolution du mélange composé d'un bromure et d'un chlorure est placée dans une éprouvette très-allongée et munie d'un robinet à sa partie inférieure. On verse une couche d'éther, et on fait arriver au fond de l'éprouvette un courant de chlore pur. On bouche ensuite l'éprouvette et on l'agite vivement ; l'éther se charge

de tout le brome. Après un repos suffisant, on laisse écouler l'eau chlorée par le robinet inférieur, on lave plusieurs fois le liquide éthéré avec de l'eau distillée, et ensuite on agite avec une dissolution étendue de potasse caustique. Cette dissolution est évaporée à siccité; le résidu est dissous dans l'eau aiguisée d'acide azotique, et précipité par l'azotate d'argent. La quantité de chlore est déterminée en précipitant une autre partie du mélange à analyser par un excès d'azotate d'argent, et retranchant du poids du précipité, contenant à la fois du chlorure et du bromure d'argent, le poids déjà calculé de bromure d'argent.

Le procédé suivant a été indiqué : on précipite, par l'azotate d'argent, le brome et le chlore, et on met le précipité en contact avec de l'acide sulfurique dilué et du zinc. Lorsque la réduction de l'argent est complète, on filtre la liqueur, et on y ajoute un léger excès de baryte, qui précipite le zinc et l'acide sulfurique; la liqueur filtrée de nouveau est évaporée à siccité. Le résidu, composé de chlorure et de bromure de baryum mélangés avec l'excès de baryte, est traité par l'alcool absolu qui ne dissout que le bromure de baryum.

(M. O. HENRY.)

Par la méthode indirecte, on soumet un poids connu du mélange de chlorure et de bromure d'argent, à l'action du chlore, tout le brome est chassé et remplacé par une quantité équivalente de chlore. La quantité de brome est calculée en multipliant par 1,1796 la perte de poids : le brome éliminé est à la perte de poids comme l'équivalent du brome (1000,00) est à la différence des équivalents du brome et du chlore (1000,00 — 443,20). La quantité de bromure d'argent contenue dans le mélange se calcule de la même manière. Les formules du chlorure et du bromure d'argent étant AgCl et AgBr, on a pour la composition de ces composés :

Cl.....	443,20	} Chlorure d'argent... 1793,20
Ag	1350,00	
Br.....	1000,00	} Bromure d'argent... 2350,00
Ag	1350,00	

Lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux sels haloïdes dans un courant de chlore, 443,20 de ce métalloïde déplaceront toujours 1000 de brome, ce qui revient à dire que 2350 parties de bromure d'argent sont réduites, par l'action du chlore, à 1793,20 de chlorure d'argent et subissent ainsi une perte de 556,80.

La perte de 556,80 est donc à 2350 de bromure d'argent, comme la perte de poids trouvée dans l'analyse est à la quantité de bromure cherchée. Le poids du bromure d'argent s'obtiendra alors en multipliant la perte de poids produite par le chlore par $\frac{2350}{556,80}$ ou par 4,2206.

Cette méthode se pratique de la manière suivante : La liqueur con-

tenant le mélange de bromure et de chlorure est traitée par l'azotate d'argent. Le précipité est recueilli, lavé, desséché, fondu et pesé avec beaucoup de soin. On introduit un poids connu de ce mélange dans un tube à boule D préalablement taré (fig. 18). On chauffe ce tube

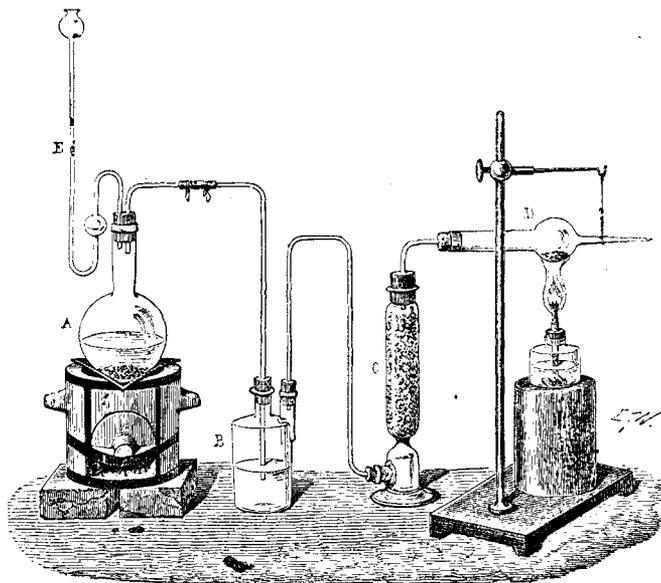


Fig. 18.

jusqu'à ce que la matière entre en fusion, on le pèse lorsqu'il est refroidi et on l'adapte à un appareil à chlore composé d'un ballon à deux tubulures A contenant du peroxyde de manganèse et muni d'un tube recourbé E destiné à introduire de l'acide chlorhydrique ; d'un flacon laveur B et d'une éprouvette C pleine de chlorure de calcium. Le chlore ainsi lavé et desséché passe dans le tube D qui est chauffé pendant une demi-heure par une petite lampe à alcool ; il est nécessaire de le retourner un certain nombre de fois pour que le chlore puisse réagir sur toutes les parties du mélange. Le tube est ensuite enlevé de l'appareil et soumis à l'action de la chaleur pour enlever l'excès de chlore, puis il est pesé après son complet refroidissement. Il faut soumettre encore la matière fondue à l'action du chlore et répéter cette opération jusqu'à ce que les résultats de deux pesées consécutives soient concordants.

(M. H. ROSE.)

IODURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les iodures formés par les métaux proprement dits sont pour la plupart insolubles dans l'eau ; mais ils se dis-

solvent aisément dans les iodures alcalins qui ont une grande tendance à former avec eux des iodures doubles.

Les iodures sont beaucoup moins volatils que les chlorures.

Les iodures alcalins ne se décomposent pas quand on les chauffe au contact de l'air ; un grand nombre d'iodures se transforment en oxydes et dégagent de l'iode par la calcination à l'air libre.

Le chlore décompose les iodures en formant des chlorures et mettant l'iode en liberté.

Les iodures sont décomposés incomplètement par la calcination avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Des calcinations répétées de chlorhydrate d'ammoniaque et d'iodure de potassium transforment une partie de ce dernier sel en chlorure de potassium.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — 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 sur l'amidon, et produit de l'*iodure d'amidon* qui colore la liqueur en bleu très-intense. Dans cette expérience, il faut se garder d'ajouter un excès de chlore qui, agissant sur l'iode et sur l'eau, produirait de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique qui est sans action sur l'amidon.

L'inconvénient qui résulte de l'emploi d'un excès de chlore peut être évité en se servant de l'eau oxygénée. Une petite quantité d'un iodure mêlée avec du bi-oxyde de baryum et traitée par l'acide chlorhydrique faible bleuit l'amidon d'une manière très-sensible. (M. A. REYNOSO.)

Il est facile de reconnaître la présence de la plus faible quantité d'iode en traitant un iodure par de l'acide azotique qui tient en dissolution des produits nitreux : cet acide doit être étendu ; en agitant le mélange avec une petite quantité de sulfure de carbone, ce liquide prend une coloration violette très-sensible en dissolvant l'iode mis en liberté.

Les iodures dégagent de l'iode sous forme de vapeurs violettes très-intenses, lorsqu'on les chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ou avec de l'azotate d'ammoniaque.

Le bisulfate de potasse décompose les iodures à l'aide de la chaleur, et en dégage des vapeurs violettes caractéristiques.

Les iodures solubles forment avec les sels d'argent un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'ammoniaque ; ce caractère permet de les distinguer des chlorures et des bromures.

De plus, les iodures en dissolution sont précipités en jaune par les sels de plomb, en rouge par les sels de mercure au maximum, et en jaune verdâtre par les sels de mercure au minimum. Un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfureux versé dans les iodures alcalins y forme un précipité blanc jaunâtre de proto-iodure de cuivre.

L'azotate de protoxyde de palladium produit dans les dissolutions d'iodures, un précipité noir foncé d'iodure de palladium qui se dépose

complètement au bout d'un temps assez court. Le chlorure de palladium produit la même réaction : toutefois, le précipité reste longtemps en suspension. L'iodure de palladium n'est pas soluble dans l'acide azotique froid et les chlorures alcalins, mais il se dissout avec facilité dans un excès d'iodure : la dissolution a une couleur brune très-foncée.

Au chalumeau, le caractère des iodures est de communiquer à la flamme une belle couleur vert-émeraude, lorsqu'ils sont ajoutés à une perle de sel de phosphore contenant en dissolution du bi-oxyde de cuivre.
(BERZELIUS.)

PRÉPARATION. — Les iodures alcalins s'obtiennent par l'action de l'iode sur les alcalis ; on doit dans ce cas chauffer au rouge la masse saline pour transformer l'iodate en iodure. Les autres iodures sont préparés par double décomposition.

DOSAGE. — L'iode des iodures peut être dosé à l'état d'iodure d'argent toutes les fois que le composé soumis à l'analyse ne contient pas de corps que l'azotate d'argent précipite. Le poids du précipité desséché, multiplié par 0,5404 donne la quantité d'iode et par 0,5441 celle de l'acide iodhydrique.

L'iode d'un iodure peut également être dosé au moyen de l'azotate ou du chlorure de palladium. Le précipité est recueilli après deux jours de repos et lavé successivement avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther ; ensuite on le dessèche dans le vide, en présence de l'acide sulfurique. Pour connaître la quantité d'iode, il suffit de multiplier le poids du précipité par 0,7044, et, par 0,7099 pour avoir le poids de l'acide iodhydrique. (LASSAIGNE.) On peut aussi déterminer la quantité d'iode en calcinant l'iodure de palladium. Le poids du résidu de palladium métallique multiplié par 2,383 donne la quantité d'iode et par 2,402 celle de l'acide iodhydrique.
(M. BUNSEN.)

Lorsqu'il s'agit de doser l'iode des iodures insolubles, tels que les iodures de cuivre, de mercure ou de palladium, il ne faut pas dissoudre ces composés dans l'acide azotique qui mettrait une partie de l'iode en liberté, mais il est préférable de les décomposer en les faisant bouillir avec de la potasse caustique, puis de doser l'iode d'après la méthode qui vient d'être indiquée.

Séparation d'avec le chlore et le brome. — Les chlorures et les bromures accompagnent ordinairement les iodures ; aussi est-il important de pouvoir déterminer rigoureusement les quantités respectives de chacun de ces corps.

L'azotate de palladium est employé avec avantage pour séparer l'iode du chlore. On opère de la manière suivante : le mélange est dissous et traité par un excès d'azotate de palladium, qui ne précipite que l'iode ;

L'iodure de palladium est recueilli, lavé et pesé avec les soins qui sont indiqués plus haut. Quant à la liqueur filtrée, elle contient le chlore qu'on précipite par l'azotate d'argent, après avoir précipité l'excès d'azotate de palladium par l'hydrogène sulfuré, et détruit l'excédant de ce dernier réactif par une dissolution de sulfate de sesqui-oxyde de fer. Ces deux traitements successifs peuvent être évités, en divisant la liqueur en deux parties, précipitant l'une par l'azotate de palladium, l'autre par l'azotate d'argent; le premier précipité donne le poids de l'iode qu'il faut déduire du poids du second précipité qui est un mélange d'iodure et de chlorure d'argent.

Une liqueur contenant un iodure et un chlorure peut être traitée par un excès d'azotate d'argent; le précipité est chauffé dans un courant de chlore, comme nous l'avons indiqué pour le mélange de bromure et de chlorure d'argent; l'iode est complètement éliminé; en multipliant la perte de poids par 2,569 on connaît la quantité d'iodure d'argent que contient le mélange.

Pour doser un mélange d'iodure et de bromure, il suffit de diviser la liqueur en deux parties; dans l'une on verse un excès d'azotate d'argent, et l'on pèse le précipité, mélange d'iodure et de bromure d'argent; dans l'autre on précipite l'iode par l'azotate de palladium, ou par le chlorure en présence d'une certaine quantité de chlorure de sodium. Un simple calcul donne par différence la quantité de brome, que contenait le composé soumis à l'analyse.

FLUORURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les fluorures alcalins neutres sont solubles et ont une très-grande tendance à se combiner avec l'acide fluorhydrique pour former des fluorhydrates de fluorures; les fluorures alcalino-terreux sont presque insolubles. Les fluorures métalliques proprement dits sont assez peu solubles. Le fluorure d'argent est soluble, de sorte que les fluorures ne précipitent pas l'azotate d'argent. Un certain nombre de fluorures se dissolvent dans les acides et surtout dans l'acide fluorhydrique.

Les fluorures sont peu volatils, excepté quelques perfluorures, comme le perfluorure de chrome.

Les fluorures en dissolution dans l'eau attaquent le verre à la longue et le dépolissent. Cette action se manifeste promptement sous l'influence de la chaleur.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les fluorures, traités par l'acide sulfurique concentré, donnent des vapeurs qui attaquent le verre. Certains minéraux qui contiennent des fluorures, la topaze, par exemple, ne sont point attaqués par l'acide sulfurique. Pour reconnaître alors la

présence du fluor, on les fond avec un excès de carbonate de soude dans un creuset de platine ; il se forme ainsi du fluorure de sodium, sur lequel on constate les caractères des fluorures solubles.

Chauffés avec un mélange de silice et d'acide sulfurique concentré, les fluorures donnent du fluorure de silicium qui, dans son contact avec l'eau, produit 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 vapeurs blanches très-intenses qu'il répand à l'air.

Les fluorures solubles donnent, avec le chlorure de calcium ammoniacal, un précipité blanc, volumineux, légèrement translucide, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et que l'ammoniaque précipite de cette dissolution.

Il n'est pas toujours facile de reconnaître les fluorures au chalumeau, surtout quand ils sont dans des combinaisons dont ils forment la partie essentielle : tels sont le spath-fluor et la topaze. Voici le procédé qu'il faut suivre pour découvrir un fluorure par cette méthode. La substance à analyser est mélangée avec du sel de phosphore préalablement fondu ; le mélange est placé à l'extrémité d'un tube ouvert et chauffé de telle façon que la flamme soit chassée dans le tube par le courant d'air. En opérant sur des composés exempts d'acide silicique, il se produit de l'acide fluorhydrique hydraté, qui passe dans le tube et qu'il est facile de reconnaître non-seulement à son odeur particulière, mais aussi à ce que le tube de verre est corrodé intérieurement et devient mat dans toute sa longueur, surtout dans les endroits où il s'est déposé de l'humidité. Un papier de Fernambouc humecté placé dans la partie froide du tube devient jaune.

(BERZELIUS.)

PRÉPARATION. — Les fluorures se préparent le plus souvent en traitant les métaux ou les oxydes métalliques par l'acide fluorhydrique. On peut obtenir les fluorures insolubles par double décomposition, au moyen d'un fluorure alcalin et d'un sel métallique.

DOSAGE. — Lorsqu'on doit doser le fluor d'un fluorure soluble qui se trouve dans une dissolution acide, il faut le précipiter à l'état de fluorure de calcium, en versant d'abord dans la liqueur un excès d'une dissolution de soude, puis du chlorure de calcium, en opérant comme nous l'avons indiqué au dosage de l'acide fluorhydrique. Quant aux fluorures insolubles, il faut les réduire en poudre, et en prendre un poids déterminé que l'on chauffe longtemps avec de l'acide sulfurique, puis on chasse l'excès d'acide sulfurique par une forte calcination ; le résidu est un sulfate qui, pesé, sert à calculer la quantité de fluor par différence.

Les fluorures naturels se présentent très-souvent combinés avec des phosphates ; le dosage du fluor avec de l'acide phosphorique peut, quand le composé est soluble dans l'eau, être fait à l'aide du procédé

suivant, qui consiste à déterminer le fluor par différence, après que les bases et l'acide sulfurique ont été dosés directement. Pour cela, il faut précipiter la dissolution par du chlorure de calcium, recueillir sur un filtre le précipité composé de phosphate de chaux et de fluorure de calcium, le laver, le dessécher, le calciner et le peser. Ce précipité est alors traité par l'acide sulfurique dans un creuset de platine et chauffé jusqu'à complète élimination du fluor, en évitant cependant de chauffer au point de volatilisation de l'acide sulfurique; puis on dose dans le résidu l'acide sulfurique et la chaux. En retranchant du poids du précipité de phosphate de chaux et de fluorure de calcium la somme des poids de l'acide phosphorique et de la chaux, la différence multipliée par 1,73 fera connaître le poids du fluor. En effet, le précipité, traité par l'acide sulfurique, gagne 1 équivalent d'oxygène pour chaque équivalent de fluor éliminé; ce qui revient à dire que la perte est égale à 137,50. (M. H. ROSE.)

Lorsque la substance est insoluble dans l'eau, mais décomposable par les acides, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, et on évapore la dissolution en présence d'un excès d'acide sulfurique. Une fois le fluor expulsé, on dose dans le résidu le phosphore et les bases, et l'on détermine par différence la proportion du fluor. (M. CHANCEL.)

HYDROFLUOSILICATES, OU COMBINAISONS DU FLUORURE DE SILICIUM AVEC LES FLUORURES MÉTALLIQUES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les hydrofluosilicates sont représentés par la formule $2\text{SiF}_2, 4\text{MF}$.

Les hydrofluosilicates de potasse et de baryte sont à peine solubles dans l'eau. Ceux de soude et de strontiane s'y dissolvent au contraire en proportion considérable; les autres sont encore plus solubles.

Les hydrofluosilicates de potasse, de soude, de baryte et de strontiane sont insolubles dans l'alcool.

Les alcalis libres ou carbonatés décomposent les hydrofluosilicates en formant des fluorures alcalins et des silicates.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les hydrofluosilicates soumis à l'action de la chaleur se dédoublent en fluorure de silicium qui se dégage et en fluorures métalliques. L'acide sulfurique les décompose et en dégage du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique.

Au chalumeau, les hydrofluosilicates présentent la même réaction que les fluorures. C'est à la prompte volatilisation du fluorure de silicium que les hydrofluosilicates doivent de ne pas donner avec le sel de phosphore, et même avec la soude les réactions de l'acide silicique. Si on les chauffe sur le charbon, celui-ci se recouvre, près de la place où se fait l'essai, d'un dépôt d'acide silicique.

PRÉPARATION. — On prépare les hydrofluosilicates en traitant les bases par l'acide hydrofluosilicique. Il faut avoir soin de ne pas employer un excès de base qui décomposerait le sel formé.

DOSAGE. — *Séparation du fluor et de la silice.* Le procédé suivant est employé pour séparer le fluor d'avec la silice et doser ces deux corps dans les hydrofluosilicates naturels. La substance à analyser est pulvérisée et fondue avec 4 fois son poids de carbonate de soude anhydre ; il en résulte du fluorure de sodium soluble dans l'eau. Pour compléter la désagrégation, il faut maintenir pendant longtemps le mélange en fusion à une température très-élevée. Après le refroidissement la masse fondue est traitée par l'eau bouillante, en ayant soin, avant de séparer le précipité, d'ajouter du carbonate d'ammoniaque pour précipiter de petites quantités de silice et d'alumine qui ont pu se dissoudre. Le résidu recueilli sur un filtre est lavé avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, puis il est repris par l'acide chlorhydrique pour séparer la silice de l'alumine. Tout le fluor existe dans la liqueur filtrée à l'état de fluorure de sodium mélangé à du carbonate de soude et à du carbonate d'ammoniaque. La liqueur est soumise à l'évaporation pour chasser le carbonate d'ammoniaque, ensuite on ajoute d'abord de l'acide azotique pour saturer une partie du carbonate de soude, puis du chlorure de calcium qui produit un précipité de carbonate de chaux et de fluorure de calcium. Le mélange est abandonné à une douce chaleur afin que le précipité se sépare complètement ; il est recueilli sur un filtre, lavé et soumis à la calcination. Le résidu est traité par l'acide acétique qui transforme le carbonate de chaux en acétate ; le liquide est évaporé au bain-marie jusqu'à ce que l'acide acétique en excès soit tout à fait éliminé. La masse desséchée est ensuite épuisée par l'eau chaude qui ne dissout que l'acétate de chaux ; puis le fluorure de calcium est recueilli, lavé, desséché, calciné et pesé. Si le précipité que donne le chlorure de calcium était transformé en acétate sans avoir subi une calcination préalable, le fluorure de calcium passerait à travers les pores du papier, et la liqueur filtrée serait trouble. (BERZELIUS.)

HYDROFLUOBORATES, OU COMBINAISONS DU FLUORURE DE BORE AVEC LES FLUORURES MÉTALLIQUES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les hydrofluoborates sont représentés par la formule MFl, BFl^3 . Ils sont solubles dans l'eau ; l'hydrofluoborate de potasse est très-peu soluble. On le distingue aisément de l'hydrofluosilicate en ce qu'il n'est point décomposé par l'ammoniaque.

Un certain nombre d'hydrofluoborates paraissent ne point être décomposés par les alcalis ou les carbonates alcalins. Par l'action prolongée

d'une forte chaleur, ils sont tous transformés en fluorures métalliques, et du fluorure de bore se dégage.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — L'acide sulfurique concentré décompose les hydrofluoborates en dégageant d'abord du fluorure de bore, puis de l'acide fluorhydrique.

Les hydrofluoborates en dissolution dans l'alcool communiquent à la flamme de celui-ci une belle couleur verte.

Au chalumeau, les hydrofluoborates alcalins fondent et se transforment en fluorures. Placés sur le charbon et humectés d'acide sulfurique concentré, les hydrofluoborates communiquent une couleur verte instantanée à la flamme extérieure du chalumeau; si l'on remplace l'acide sulfurique par du bisulfate de potasse, la réaction est identique.

PRÉPARATION. — On obtient les hydrofluoborates en faisant agir l'acide hydrofluoborique sur les bases.

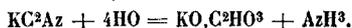
DOSAGE. — *Séparation du fluor et du bore.* Il n'existe pas de méthode qui permette de séparer quantitativement ces deux corps, car le fluor ne peut pas être dosé en présence de l'acide borique. Voici le procédé qui est ordinairement suivi : la substance à analyser est chauffée avec de l'acide sulfurique concentré ; elle se décompose lentement en laissant dégager tout le bore et tout le fluor à l'état de fluorure de bore et d'acide fluorhydrique. Le sulfate qui constitue le résidu est soumis à l'action de la chaleur pour chasser l'excès d'acide sulfurique, son poids sert à déterminer la quantité de métal unie au fluor ; ce mode de dosage suffit pour connaître la composition de la substance lorsqu'elle ne contient pas d'eau de cristallisation.

Dans le cas où le composé à analyser serait hydraté, il faudrait l'introduire dans une cornue avec cinq ou six fois son poids d'oxyde de plomb récemment calciné, recouvrir ce mélange d'une couche du même oxyde et chauffer doucement : il ne se dégage alors que de l'eau dont la quantité est déterminée par la perte de poids de la cornue qu'on a eu soin de peser avant de commencer l'opération. (M. H. ROSE.)

CYANURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les cyanures de potassium, de sodium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, d'aluminium, de glucinium, de zirconium, de thorium, d'yttrium, d'erbium, de terbium, de cérium, de lanthane, de didyme et de mercure 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 et qu'ils ne contiennent pas un excès de base, 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 cyanures solubles forment, avec les sels de fer au minimum, un précipité blanc qui bleuit au contact de l'air.

Les cyanures insolubles se dissolvent directement dans les cyanures alcalins, et forment des combinaisons nombreuses dont les plus importantes sont les *cyanoferrures* et les *cyanoferrides*. Ces derniers composés seront décrits à l'article *Fer*.

Quelques cyanures métalliques proprement dits dégagent de l'azote par l'action de la chaleur et donnent des carbures métalliques : tels sont les cyanures de zinc et de plomb. D'autres se dédoublent en cyanogène et en métaux, comme les cyanures de mercure et d'argent. Mais le plus souvent les cyanures donnent à la fois de l'azote et du cyanogène, des métaux et des carbures métalliques.

Les cyanures de mercure et d'argent, soumis à l'action de l'eau à 280° dans des tubes fermés aux deux bouts, se décomposent en donnant du carbonate d'ammoniaque et du mercure ou de l'argent. Les autres cyanures produisent dans les mêmes circonstances du formiate et du carbonate d'ammoniaque et des acides métalliques. (M. A. REYNOSO.)

Les cyanures alcalins, et particulièrement le cyanure de potassium, sont des agents puissants de réduction ; à une température élevée, le cyanure de potassium réduit presque tous les oxydés, il en sépare le métal et se transforme en cyanate de potasse. Les sulfures sont réduits partiellement par les cyanures alcalins, il y a en même temps production de sulfocyanure de potassium.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — On reconnaît aisément les cyanures à l'odeur d'acide cyanhydrique qu'ils dégagent quand on les traite par un acide. On doit employer, dans cette expérience, l'acide chlorhydrique, un certain nombre de cyanures n'étant point attaqués par les acides sulfurique et azotique.

Les combinaisons doubles des cyanures alcalins avec les cyanures métalliques proprement dits se décomposent par l'action des acides étendus moins facilement que les cyanures alcalins qu'elles contiennent. On peut diviser les cyanures doubles en deux sections, d'après la manière dont ils se comportent avec les acides.

En réagissant à la température ordinaire sur les dissolutions des cyanures doubles des sixième et septième familles, les acides étendus décomposent le cyanure alcalin et en dégagent l'acide cyanhydrique, tandis que le cyanure métallique proprement dit est précipité dans la plupart des cas. En effet il n'est soluble généralement ni dans l'eau, ni dans les

acides étendus. Cependant, il arrive quelquefois que quand le cyanure métallique qui était combiné avec le cyanure alcalin est soluble dans l'eau, il ne se produit pas de précipité.

Les acides étendus, en réagissant à la température ordinaire sur les dissolutions des cyanures doubles des huitième, neuvième et dixième familles, en séparent l'acide cyanhydrique contenu dans le cyanure alcalin; mais l'acide cyanhydrique se combine avec le cyanure métallique pour former un cyanure soluble dont il ne peut être séparé qu'à une température élevée, et encore cette séparation ne peut pas être complète même dans ce cas. Il en résulte qu'il ne se produit point de précipité de cyanure métallique à la température ordinaire lorsqu'on ajoute un acide; mais la combinaison de l'acide cyanhydrique avec le cyanure métallique peut souvent être séparée au moyen de l'éther.

Pour reconnaître facilement la présence du cyanogène, soit dans les cyanures solubles ou insolubles, soit dans les cyanures doubles, il faut les faire fondre avec l'hydrate de potasse, traiter par l'eau la masse fondue et filtrer; le cyanure de potassium et l'excès d'hydrate de potasse se trouvent alors dans la dissolution filtrée. Lorsqu'on ajoute à cette liqueur une dissolution de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer, et que l'on sursature ensuite par l'acide chlorhydrique étendu, on peut être convaincu de la présence du cyanogène par la production du précipité de *bleu de Prusse*. (M. H. ROSE.)

PRÉPARATION. — Les cyanures insolubles s'obtiennent par double décomposition, au moyen des cyanures alcalins dont la préparation sera décrite à l'article *Cyanure de potassium*.

DOSAGE. — On dose le cyanogène des cyanures solubles à l'état de cyanure d'argent en opérant par la méthode qui a été indiquée au dosage de l'acide cyanhydrique. Pour analyser le cyanure de mercure, qui ne précipite pas l'azotate d'argent, il faut séparer le mercure par un courant d'acide sulfhydrique, et doser l'azote en brûlant dans un tube à combustion une autre portion du sel avec de l'oxyde de cuivre; le mélange gazeux recueilli sur la cuve à mercure doit contenir 2 volumes d'acide carbonique pour 1 d'azote.

Il existe plusieurs méthodes pour doser le cyanogène des cyanures insolubles, voici les principales :

1° Quand le composé est soluble dans l'acide azotique, on en met un poids déterminé avec de l'acide azotique dilué, dans un flacon bouché à l'émeri, on agite jusqu'à dissolution complète et l'on précipite à l'état de cyanure d'argent.

2° Le cyanogène peut être dosé comme nous venons de le voir pour le cyanure de mercure, en évaluant la quantité d'azote que donne un poids connu du composé brûlé avec de l'oxyde de cuivre. Il est possible également de doser le cyanogène par différence en déterminant directe-

ment le poids du métal. Dans ce but, il faut soumettre la matière à une température rouge, jusqu'à ce qu'elle soit complètement décomposée. On connaît la quantité de résidu métallique, soit par une pesée directe, soit en le dissolvant dans l'acide azotique et le précipitant par un réactif approprié.

3° Presque tous les cyanures simples sont décomposés complètement par une ébullition avec de l'oxyde de mercure. Le métal se sépare sous forme d'oxyde, pendant que le cyanogène se dissout à l'état de cyanure basique. Le précipité, recueilli sur un filtre, est pesé après qu'on a eu soin de le calciner pour chasser l'excédant d'oxyde de mercure. Pour doser le cyanogène dans la liqueur filtrée, on en élimine le mercure par l'hydrogène sulfuré, et, après avoir détruit l'excès de réactif à l'aide du sulfate de sesqui-oxyde de fer, on précipite le cyanogène à l'état de cyanure d'argent.

Lorsqu'un cyanure se trouve mélangé à des chlorures, des bromures et des iodures, on précipite simultanément tous ces corps par l'azotate d'argent, on recueille le précipité sur un filtre pesé, on le dessèche à 120° jusqu'à ce que son poids devienne invariable, puis on en prend une portion dans laquelle on détermine le cyanogène par la combustion avec l'oxyde de cuivre.

SULFOCYANURES.

Les sulfocyanures sont, pour la plupart, solubles dans l'eau. La réaction la plus caractéristique de ces composés est la coloration rouge de sang qu'ils produisent dans les dissolutions de sels de sesqui-oxyde de fer, et le précipité blanc dans les dissolutions de sulfate de cuivre. Il faut cependant faire attention de ne pas confondre avec cette coloration celle que donne l'acide méconique dans un sel de sesqui-oxyde de fer ou celle, moins intense, il est vrai, des formiates et des acétates. On peut s'assurer de la présence d'un sulfocyanure en faisant passer un courant de chlore dans une liqueur qui en renferme : il se forme bientôt, si cette dissolution est suffisamment concentrée, un précipité jaune rougeâtre, qui paraît tout à fait jaune après la dessiccation. L'acide azotique concentré donne naissance au même précipité jaune s'il n'a pas été ajouté en excès ; dans ce dernier cas, une réaction excessivement vive se manifeste bientôt dans la liqueur et il ne se dépose pas de poudre jaune.

PERSULFOCYANURES.

Les persulfocyanures alcalins sont solubles et forment, dans les dissolutions des autres métaux, des précipités jaunes. Les persulfocyanures, traités par l'acide chlorhydrique, laissent déposer de l'acide persulfocyanhydrique pulvérulent, d'un beau jaune, peu soluble dans l'eau et rougissant le tournesol.

MELLONURES.

Les mellonures sont décomposés par l'acide chlorhydrique bouillant ; il se forme un précipité blanc d'acide mellonhydrique. Les mellonures sont détruits par la calcination.

AZOTURES.

Les azotures sont des corps, généralement peu stables, qui se forment par l'action du gaz ammoniac sur les oxydes métalliques à une température modérée. L'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, tandis que l'azote reste uni au métal.

Les azotures se dédoublent à une température qui varie pour chaque métal ; cette décomposition se fait toujours avec dégagement de chaleur et, quelquefois même, avec explosion. Un choc léger suffit pour produire le dédoublement de certains azotures, tandis que d'autres exigent une forte percussion. Les acides les détruisent en formant un sel ammoniacal et un sel métallique.

Certains azotures se combinent directement avec le chlorure du métal et donnent ainsi un corps un peu plus stable, quoique décomposable aussi à une température élevée.

Le titane se combine directement à l'azote de l'air.

SULFURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Ils sont également solubles dans l'alcool ; mais, lorsqu'ils contiennent des hyposulfites ou des sulfates, ils ne se dissolvent pas dans ce véhicule ; une dissolution contenant à la fois des sulfures, des hyposulfites et des sulfates alcalins traités par l'alcool, abandonne à ce dissolvant les sulfures sous forme d'un liquide oléagineux, tandis que les hyposulfites et les sulfates restent à l'état de poudre.

Les sulfures d'aluminium, de zirconium et de magnésium sont décomposés par l'eau ; le dernier n'est attaqué que par l'eau bouillante ; il se dégage de l'acide sulfhydrique et il se forme de l'alumine, de la zircone et de la magnésie. Les sulfures métalliques proprement dits sont insolubles dans l'eau. Ils présentent souvent un éclat métallique très-prononcé. Quelques-uns sont très-fusibles ; mais ils sont rarement volatils.

La plupart des sulfures sont indécomposables par la chaleur, ou du moins ne dégagent qu'une partie de leur soufre ; quelques-uns cependant sont ramenés à l'état métallique : tels sont les sulfures d'or et de platine, qui se décomposent lorsque la température est suffisamment élevée.

L'oxygène agit sur les sulfures à l'aide de la chaleur ou même à la température ordinaire : le soufre se dégage en partie à l'état d'acide sulfureux et les métaux restent à l'état d'oxydes, d'oxysulfures, de sulfates, d'hyposulfites, etc.

L'hydrogène opère la décomposition d'un certain nombre de sulfures.

Un sulfure soumis à l'action de l'eau régale n'est que partiellement oxydé; le métal étant toujours oxydé avant le soufre, il se forme un dépôt de soufre gris et pulvérulent, qu'une longue ébullition ramène à la couleur jaune. Pour oxyder complètement le soufre d'un sulfure, il faut le faire digérer pendant très-longtemps avec de l'eau régale, et répéter le traitement plusieurs fois. La meilleure manière d'oxyder le soufre d'un sulfure est de le faire digérer, réduit en poudre très-fine, avec de l'eau régale très-concentrée et à une température basse pour que le soufre ne puisse pas s'agréger et se fondre.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse ou de l'acide azotique d'une densité de 1,2 réagissent comme l'eau régale sur les sulfures.

L'acide azotique fumant agit sur les sulfures avec beaucoup plus d'énergie que les agents précédents. La réaction de cet acide sur un sulfure est ordinairement accompagnée d'un dégagement de lumière; dans ce cas le sulfure est entièrement transformé en sulfate.

Les sulfures se combinent entre eux pour former des *sulfosels*; les sulfures alcalins jouent le rôle de *sulfobases*, de sorte qu'un sulfure qui est soluble dans les dissolutions des sulfures alcalins doit être ordinairement considéré comme un *sulfacide*. Les sulfosels à sulfobases alcalines sont solubles dans l'eau; ceux qui sont formés par des sulfures des métaux proprement dits jouant le rôle de sulfobases sont insolubles.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sulfures traités par les acides dégagent en général de l'acide sulfhydrique facilement reconnaissable à son odeur et à son action sur les sels de plomb. Les sulfures chauffés à la flamme oxydante du chalumeau ou dans un tube ouvert dégagent de l'acide sulfureux qu'on reconnaît à son odeur et à son action sur les couleurs végétales, et forment souvent des sulfates faciles à caractériser.

PRÉPARATION. — Le soufre se combine directement avec la plupart des métaux; aussi prépare-t-on un grand nombre de sulfures en chauffant des mélanges de soufre et de différents métaux.

Plusieurs sulfures peuvent être obtenus en décomposant des sulfates par le charbon, ou les oxydes par le sulfure de carbone à une température élevée. (FREMY.)

La plupart des sulfures métalliques proprement dits se préparent en précipitant les dissolutions métalliques par l'acide sulfhydrique, ou les sulfures alcalins qu'on obtient en faisant agir le soufre ou l'acide sulfhydrique sur les alcalis.

La méthode suivante permet d'obtenir un certain nombre de sulfures qui ne se combinent pas avec les sulfures alcalins: on calcine au creuset brasqué un mélange de soufre, d'un carbonate alcalin et d'un oxyde

métallique; cet oxyde se réduit, l'oxygène se dégage à l'état d'oxyde de carbone, et le métal se combine avec une partie du soufre du polysulfure alcalin qui se forme en même temps.

MONOSULFURES.

Les monosulfures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; leurs dissolutions sont incolores et peuvent donner des cristaux qui renferment de l'eau de cristallisation; leur saveur est sulfureuse, et leur réaction est fortement alcaline: Ils répandent à l'air une légère odeur d'acide sulfhydrique.

Ils forment, avec les sels des métaux proprement dits, des précipités diversement colorés, qui servent souvent de caractères pour reconnaître les métaux. Les sulfures de fer, de plomb, de cuivre, etc., 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, même les plus faibles, 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 :



Si l'on eût employé un hydracide HR, au lieu d'un oxacide, la réaction eût été représentée ainsi :



Comme les monosulfures ne contiennent que 1 équivalent de soufre pour 1 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 la réaction 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 un mélange de carbonate et d'hyposulfite.

Avant de se décomposer complètement, les monosulfures se colorent en jaune, et se transforment d'abord en polysulfures qui se changent par une oxydation subséquente en hyposulfites incolores. La coloration des monosulfures au contact de l'air n'a lieu qu'autant que le soufre provenant de l'acide sulfhydrique dégagé par l'acide carbonique de l'air, et dont l'hydrogène a été brûlé par l'air, s'est redissous dans la partie du monosulfure non encore altérée. (MM. FORDOS et GÉLIS.) (Voy. *Monosulfure de potassium*.)

Les monosulfures résistent en général à l'action de la chaleur, lors-

qu'ils sont anhydres : quelques-uns cependant perdent une partie de leur soufre quand on les chauffe.

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 reprend bientôt sa couleur jaune naturelle. Dans leur décomposition 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 du bisulfure d'hydrogène.

Lorsqu'on ajoute des polysulfures dans les différentes dissolutions métalliques, ils y forment des précipités qui sont, en général, des mélanges de sulfures et de soufre ; mais il arrive aussi quelquefois qu'ils produisent des polysulfures métalliques. C'est ainsi qu'en précipitant un sel de plomb par un polysulfure alcalin, on voit se former d'abord une poudre rouge, qui est probablement un polysulfure de plomb ; mais ce corps, étant très-instable, noircit au bout de quelques instants, et se transforme en un mélange de soufre et de protosulfure de plomb.

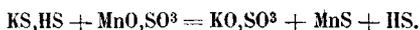
Les polysulfures alcalins en dissolution dans l'eau se décolorent peu à peu au contact de l'air et se changent en hyposulfites. Si le polysulfure contient plus de 2 équivalents de soufre pour 1 équivalent de métal, sa dissolution, exposée à l'air, laisse précipiter du soufre.

Le peroxyde de manganèse transforme rapidement les polysulfures en hyposulfites.

SULFHYDRATES DE SULFURES.

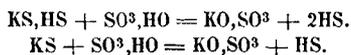
Les monosulfures alcalins et alcalino-terreux sont les seuls qui puissent se combiner avec l'acide sulfhydrique pour former des sulfhydrates de sulfures MS,HS . (Voy. *Sulfure de potassium*.)

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 :



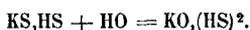
Pour la même quantité de métal alcalin, les sulfhydrates de sulfures

dégagent avec les acides une quantité d'hydrogène sulfuré double de celle que dégagent les monosulfures :

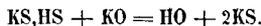


On retrouve, dans les sulfhydrates de sulfures, l'odeur, la saveur hépatique et la réaction alcaline des monosulfures. Les produits de leur décomposition au contact de l'air sont les mêmes que ceux des monosulfures.

Les sulfhydrates de sulfures en dissolution dans l'eau peuvent être considérés comme des bisulfhydrates :



Mêlés avec des dissolutions alcalines, ils se changent aussitôt en monosulfures :



Les sulfhydrates de sulfures sont décomposés par la concentration en monosulfures et en acide sulfhydrique qui se dégage ; toutefois ceux de potasse et de soude ont été obtenus en cristaux incolores, très-solubles dans l'eau.

DOSAGE. — Le soufre des sulfures peut être dosé : 1° à l'état de sulfate de baryte, en convertissant le soufre en acide sulfurique, soit par l'action de l'acide azotique fumant ou de l'eau régale, soit avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, ou bien encore, par voie sèche, avec un mélange de carbonate de soude et de salpêtre ; 2° à l'état de soufre libre, en recueillant le soufre qui se dépose fréquemment dans la réaction de l'acide azotique sur les sulfures ; 3° par différence, pour les métaux dont les chlorures ne sont pas volatils : on décompose à chaud le sulfure par un courant de chlore, et on pèse le résidu de chlorure.

Dosage des sulfures par voie humide. — Tous les sulfures dont les sulfates correspondants sont solubles peuvent être oxydés par l'acide azotique ; les sulfures de plomb, de baryum, de strontium et de calcium dont les sulfates correspondants sont insolubles ou peu solubles ne peuvent pas être traités par cette méthode.

Pour oxyder complètement le sulfure il faut opérer de la manière suivante : la substance à analyser étant pesée, on l'introduit dans un petit tube de verre fermé à l'une de ses extrémités et on le jette dans un flacon à large goulot, bouché à l'émeri, et contenant déjà l'acide azotique en quantité plus que suffisante pour décomposer le sulfure. Il est nécessaire que le flacon destiné à cette expérience soit d'une grande capacité et à parois très-résistantes ; il faut le fermer immédiatement après l'introduction du sulfure. La réaction est très-vive au premier moment ; lorsqu'elle s'est un peu ralentie, on agite le flacon à plusieurs reprises, jus-

qu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ; on chauffe ensuite légèrement en soulevant le bouchon. Si le soufre est complètement oxydé, la liqueur est claire, il suffit de l'étendre d'eau et d'y ajouter un excès de chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique formé à l'état de sulfate de baryte. Le poids de ce précipité multiplié par 0,1372 donne le poids du soufre.

Si, comme il arrive souvent, l'oxydation du sulfure n'est pas complète, on peut l'achever en jetant dans la liqueur acide de petites quantités de chlorate de potasse : le liquide, exposé au bain-marie jusqu'à la complète dissolution du soufre, est ensuite précipité par le chlorure de baryum. Ce procédé n'est pas applicable lorsque le composé contient du bismuth. Dans ce cas, il faut étendre d'eau le liquide acide dans lequel le soufre est en suspension, recueillir ce métalloïde sur un filtre taré, le laver avec de l'acide acétique dilué, le dessécher à 100° et le peser ; on précipite le bismuth par un courant d'hydrogène sulfuré et on filtre : la liqueur filtrée est alors aiguisée d'acide chlorhydrique et additionnée d'un excès de chlorure de baryum. Le poids du soufre est ajouté à celui que donne le poids du sulfate de baryte multiplié par 0,1372.

Dosage des sulfures par voie sèche. — Quand la combinaison sulfurée à doser ne perd pas de soufre par la calcination, on en prend un poids déterminé, que l'on mélange avec 3 parties de carbonate de soude et 3 parties d'azotate de potasse. Si le sulfure à analyser perd du soufre par l'action de la chaleur, il faut le mêler à 16 parties de chlorure de sodium très-sec, 8 parties d'azotate de potasse et 4 parties de carbonate de soude.

Dans les deux cas on place le mélange dans un creuset de porcelaine et on le chauffe lentement et graduellement jusqu'à ce qu'il soit en parfaite fusion. Il doit être maintenu quelque temps dans cet état, puis on le laisse refroidir, on le traite par l'eau bouillante et on filtre : la liqueur filtrée contient le soufre à l'état de sulfate alcalin qu'on précipite par le chlorure de baryum.

Lorsque les sulfures sont mélangés à des chlorures, des bromures ou des iodures, deux procédés peuvent être employés pour en effectuer la séparation.

1° La liqueur est traitée par une dissolution d'azotate de cuivre ou d'acide arsénieux aiguisée d'acide azotique. Le soufre est complètement précipité à l'état de sulfure insoluble, pendant que les autres composés restent en dissolution.

2° Voici un procédé qui est préférable au précédent : La liqueur qui tient en dissolution le mélange est précipitée par un excès d'azotate d'argent ; on recueille le précipité, composé de sulfure et de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent, sur un filtre taré, et, après l'avoir lavé et desséché dans une étuve chauffée à 100°, on le pèse. On détermine ensuite la quantité de soufre contenue dans un poids du précipité en trans-

formant le sulfure en sulfate et précipitant par le chlorure de baryum.

SÉLÉNIURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les sélénieurs naturels ou artificiels présentent beaucoup d'analogie avec les sulfures.

Les sélénieurs alcalins sont solubles dans l'eau; l'odeur et la saveur de leurs dissolutions sont les mêmes que celles des sulfures solubles.

Les sélénieurs sont transformés en oxydes par la calcination; le sélénium se volatilise et brûle partiellement en formant de l'acide sélénieux. Il est plus difficile de chasser par le grillage le sélénium des sélénieurs que le soufre des sulfures; ce qui tient à ce que le sélénium est beaucoup moins volatil que le soufre.

Les sélénieurs alcalins se combinent avec d'autres sélénieurs et forment avec eux des composés analogues aux sulfosels auxquels on a donné le nom de *sélénisels*.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sélénieurs, chauffés à la flamme extérieure du chalumeau, dégagent une odeur caractéristique de raifort.

En calcinant un sélénieur dans un tube ouvert aux deux bouts, on peut obtenir un sublimé rouge-cinabre de sélénium qui vient se condenser sur les parties froides du tube.

PRÉPARATION. — On obtient les sélénieurs insolubles en précipitant les dissolutions métalliques par l'acide sélénydrique. On peut aussi fondre des mélanges de sélénium et de différents métaux.

Les sélénieurs solubles peuvent être obtenus en faisant agir le sélénium sur les alcalis; il se forme, en même temps des sélérites.

DOSAGE. — Le sélénium des sélénieurs peut être dosé à l'état de sélénium libre. On arrive à ce résultat soit en oxydant le sélénium par l'eau régale, il ne se forme que de l'acide sélénieux que l'on réduit par l'acide sulfureux; soit en traitant le sélénieur par le chlore, il se forme du chlorure de sélénium qui, transformé en acide sélénieux, est également réduit par l'acide sulfureux ou un sulfite alcalin. Voici la manière d'opérer par ce dernier procédé, qui peut être employé pour le dosage du tellure, et qui, appliqué à celui du sélénium, donne d'excellents résultats.

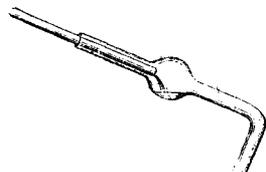


Fig. 19.

On met un poids déterminé du sélénieur à analyser dans la boule d'un tube recourbé (*fig. 19*), en ayant soin de l'introduire à l'aide d'un tube qui plonge jusque dans la boule, de manière à ce qu'il ne reste pas contre les parois du tube. Le tube *d* est mis en communication avec un appareil à chlore (*fig. 20*); on verse de l'acide chlorhydrique par le tube *f*

dans le ballon *a* contenant du peroxyde de manganèse; le chlore qui se dégage est desséché dans le flacon *b* rempli d'acide sulfurique et dans le tube à chlorure de calcium *c*. L'extrémité recourbée du tube *d* plonge

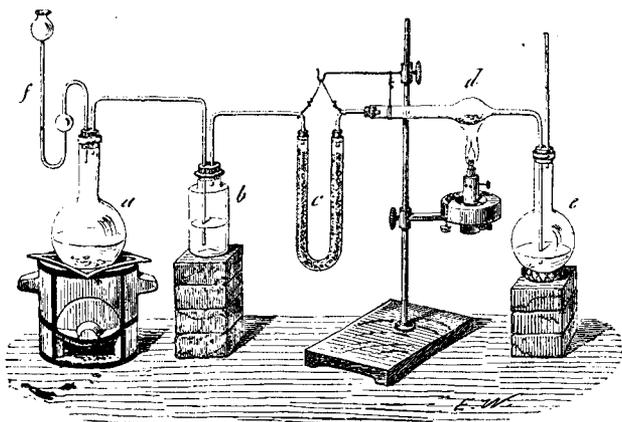


Fig. 20.

dans l'eau du ballon *e*. Lorsque l'appareil est plein de chlore, on chauffe la boule avec précaution. Aussitôt que le chlorure de sélénium commence à se produire, il se volatilise sur-le-champ et vient se condenser dans le flacon *e* sous forme d'un liquide oléagineux que l'eau décompose en mettant du sélénium en liberté, mais qui se redissout bientôt après, grâce à un excès de chlore; plus tard il se forme du bichlorure de sélénium qui se condense dans le tube à angle droit et qui pourrait l'obstruer; aussi il est nécessaire de chauffer fréquemment ce tube, afin de chasser, dans le flacon *e*, le chlorure qui s'y est déposé. La plupart des sélénures sont si aisément décomposés par le chlore, qu'au bout d'une demi-heure tout le sélénium est converti en chlorure. Le courant de chlore doit être excessivement lent, autrement les vapeurs de chlorure de sélénium pourraient traverser le liquide sans être absorbées. Afin de remédier à cet inconvénient, on peut substituer, au ballon *d*, un tube en U à trois boules (fig. 21). L'une des branches verticales de ce tube est fixée à l'aide d'un bouchon à la branche recourbée du tube à boule, dont l'extrémité ne fait que dépasser

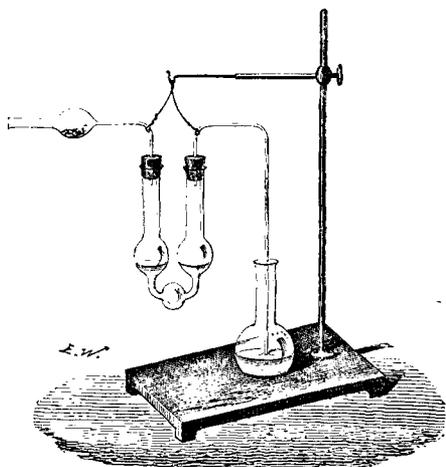


Fig. 21.

le bouchon et ne pénètre pas dans le liquide; l'autre branche reçoit un tube destiné à conduire le chlore dans un flacon contenant de l'alcool. La quantité de liquide introduite dans l'appareil condenseur doit être telle que les boules des branches verticales ne soient remplies qu'au tiers. Avec cette disposition le liquide ne peut dans aucun cas arriver dans la boule chauffée, car, après s'être élevé jusqu'à une certaine hauteur dans la branche verticale, il est forcé de redescendre. A défaut d'un tube en U à trois boules, on peut faire usage d'un petit flacon à deux tubulures. La branche verticale du tube à boule pénètre dans le flacon par l'une des tubulures à laquelle on la fixe avec un

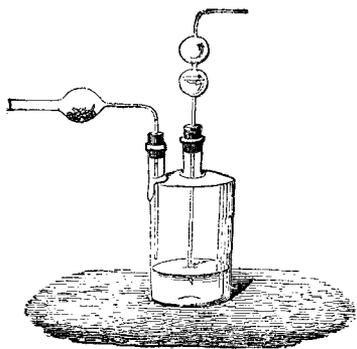


Fig. 22.

bouchon (fig. 22); l'extrémité du tube ne doit pas plonger dans le liquide, mais être éloignée de sa surface de quelques millimètres. A la seconde tubulure on fixe un tube dont la branche verticale est munie d'une ou deux boules; l'extrémité inférieure de ce tube est coupée en biseau et plonge un peu au-dessous de la surface de l'eau; de manière que le liquide refoulé dans le tube soit obligé de redescendre quand les boules sont remplies à moitié ou aux deux tiers. (M. CHANCEL.)

L'opération est terminée quand, à l'aide d'une petite lampe à alcool, on a chassé le bichlorure de sélénium de la boule et qu'il ne s'en forme plus de nouveau. Après le refroidissement de la boule, il est nécessaire de couper la portion du tube dans laquelle se trouve encore du bichlorure de sélénium et de l'introduire dans le ballon ou dans le tube en U. Ensuite il faut faire chauffer ce liquide jusqu'à ce que le chlore soit complètement volatilisé, ajouter de l'acide chlorhydrique et précipiter le sélénium par un sulfite alcalin.

La précipitation s'effectue avec peine quand un courant de gaz a traversé longtemps une dissolution aqueuse de bichlorure de sélénium. La dissolution d'acide sélénieux prend une teinte rouge quelques instants après l'addition du sulfite; mais, souvent, ce dernier n'y fait pas naître sur-le-champ le moindre précipité, ce qui prouve qu'il a dû se produire de l'acide séléniq.

Une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique est nécessaire pour que la précipitation par le sulfite alcalin soit complète. Il est même convenable de conserver encore longtemps la liqueur séparée par la filtration, du sélénium réduit, de la faire bouillir une seconde fois avec de l'acide chlorhydrique, et d'y ajouter encore du sulfite alcalin pour constater si la totalité du sélénium a été réduite. (M. H. ROSE.)

Lorsque, dans une substance à analyser, il se trouve à la fois un séléniure et un sulfure, il faut, pour doser séparément ces deux corps, trai-

ter le mélange par l'eau régale et prolonger le contact. On sépare l'acide sulfurique par le bichlorure de baryum ; l'acide sélénieux, résultant de l'oxydation du séléniure par l'eau régale, est réduit par un sulfite alcalin, après avoir eu le soin de séparer de la liqueur l'excès de chlorure de baryum qui avait été ajouté.

TELLURURES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les tellurures présentent une analogie complète avec les sulfures et avec les séléniures.

Les tellurures alcalins sont solubles dans l'eau ; leurs dissolutions sont colorées en rouge vineux.

Les tellurures traitées par les acides faibles dégagent de l'hydrogène telluré.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les tellurures soumis à la calcination dans un tube ouvert aux deux bouts donnent un sublimé blanc d'acide tellureux.

Chauffés à la flamme extérieure du chalumeau, ils n'exhalent aucune odeur, ce qui les distingue des séléniures.

PRÉPARATION. — Les tellurures alcalins s'obtiennent en calcinant les alcalis avec un mélange d'acide tellureux et de charbon. Les tellurures insolubles se préparent au moyen de l'acide tellurhydrique et des dissolutions métalliques. On peut aussi combiner directement le tellure avec les métaux.

DOSAGE. — Le procédé qui a été indiqué pour doser le sélénium des séléniures peut être appliqué au dosage du tellure des tellurures. Il en est de même pour la méthode de séparation du soufre et du sélénium : elle peut servir à doser les mélanges de sulfures et de tellurures.

Quand le sélénium et le tellure ont été précipités ensemble par l'acide sulfureux ou un sulfite alcalin, dans le cours de l'analyse d'un mélange de séléniures et de tellurures, on fond ces deux métalloïdes avec un mélange d'azotate et de carbonate alcalins, à une température qui ne soit pas trop élevée ; on ajoute de l'acide azotique et de l'azotate de baryte à la dissolution de la masse fondue, et, à l'aide de la filtration, il est facile de séparer le séléniate de baryte insoluble du tellurate de baryte dissous. L'acide tellurique transformé, par une addition d'acide chlorhydrique, en acide tellureux, est réduit par l'acide sulfureux. Toutefois, une perte pouvant facilement se produire pendant la fusion du mélange de séléniure et de tellure avec le carbonate et l'azotate alcalins, il est préférable de traiter un pareil mélange par l'acide azotique ou par l'eau régale ; puis, quand il a été complètement oxydé, et qu'il existe encore une quantité d'acide azotique libre, il faut ajouter du car-

bonate de soude en excès, évaporer le tout à siccité, et fondre le résidu sec. La masse fondue est traitée comme précédemment.

PHOSPHURES.

Les phosphures alcalins et alcalino-terreux sont décomposés par l'eau avec dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Les autres phosphures sont insolubles dans l'eau.

Le phosphore peut se combiner directement avec un certain nombre de métaux et surtout avec ceux des sixième et septième familles.

Les phosphures alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent par l'action du phosphore sur les oxydes.

On peut préparer les phosphures de cuivre, de plomb, d'étain en précipitant par l'hydrogène phosphoré les dissolutions des sels formés par ces métaux.

Quelques phosphures peuvent être obtenus en décomposant les phosphates par le charbon.

Le phosphore des phosphures est dosé à l'état d'acide phosphorique : les phosphures chauffés avec de l'acide azotique ou de l'eau régale sont complètement transformés en phosphates ; cette transformation effectuée, il ne reste plus qu'à suivre la marche que nous avons indiquée au dosage de l'acide phosphorique.

ARSÉNIURES.

Les arséniures possèdent souvent l'éclat métallique ; ils sont insolubles dans l'eau ; ils présentent la propriété caractéristique de dégager de l'hydrogène arsénié quand on les traite par l'acide chlorhydrique, de donner un sublimé d'arsenic d'un aspect métallique lorsqu'on les chauffe à l'abri du contact de l'air et de dégager une odeur d'ail caractéristique lorsqu'on les expose à la flamme du chalumeau.

On prépare les arséniures en chauffant des mélanges d'arsenic et de différents métaux, ou en réduisant les arsénates par le charbon.

DOSAGE. — Pour doser l'arsenic des arséniures, on transforme ces corps en arsénates par l'action oxydante de l'acide azotique ou de l'eau régale et on précipite l'acide arsénique produit d'après la méthode indiquée pour le dosage de cet acide.

L'arsenic peut également être séparé d'un métal, à l'état de chlorure, en employant l'appareil qui sert au dosage des tellures. Le chlorure d'arsenic volatilisé se rend dans l'eau du flacon condensateur où il se dédouble en acide chlorhydrique et en acide arsénieux ; cet acide est transformé en acide arsénique en ajoutant à la liqueur de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. L'acide arsénique est précipité à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien. La lenteur

avec laquelle les arséniures se décomposent sous l'influence du chlore fait qu'on ne doit recourir à cette méthode que pour les métaux qui ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque.

CARBURES.

Soumis à l'action des acides, les carbures abandonnent la plus grande partie de leur carbone et dégagent un carbure d'hydrogène infect. Les combinaisons du carbone avec les métaux prennent naissance soit quand on réduit un métal, soit quand on le fond avec du charbon.

BORURES.

Les borures sont peu connus. Il paraît qu'en réduisant les borates de potasse et de soude par le charbon et le borate de fer par l'hydrogène, on obtient des borures de potassium, de sodium et de fer. L'acide borique chauffé avec du platine, en présence du charbon, donne du borure de platine.

SILICIURES.

Les siliciures sont également très-peu connus. Le silicium s'unit très-facilement au platine en présence du charbon et à une température très-élevée. Certains siliciures, tels que ceux de magnésium et de manganèse, traités par l'acide chlorhydrique, dégagent de l'hydrogène silicié, gaz spontanément inflammable.

AZOTATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — 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, et qui contiennent 2, 3 et 6 fois plus 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.

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

Les azotates chauffés avec du charbon ou d'autres matières combustibles produisent souvent une détonation.

Tous les azotates *fusent* en activant la combustion lorsqu'on les jette sur des charbons incandescents; 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.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les azotates chauffés avec de l'acide chlorhydrique 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. Les azotates chauffés au chalumeau, dans un petit tube fermé, avec du sulfate de potasse et un peu de tournure de cuivre, dégagent des vapeurs rutilantes. En faisant bouillir un azotate avec de 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 additionnée 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 bi-oxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azotique par le fer sous l'influence de l'acide sulfurique.

Les azotates peuvent être reconnus par un procédé très-sensible qui consiste à les chauffer graduellement jusqu'au rouge dans un petit tube, ou mieux dans un petit appareil distillatoire, après les avoir préalablement mêlés avec le double de leur poids de potasse ou de soude caustiques et une petite quantité de charbon. La décomposition de l'azotate et celle de l'eau en présence du charbon et d'un alcali produisent du carbonate de potasse ou de soude et un dégagement d'ammoniaque. Ce dégagement d'ammoniaque, facile à constater, indique la présence d'un azotate. Avant de procéder à un essai de ce genre, il faut s'assurer que le corps que l'on examine ne contient pas des sels ammoniacaux ni des matières organiques azotées.

PRÉPARATION. — Les azotates se préparent en traitant par l'acide azotique les métaux, les oxydes, les carbonates ou les sulfures métalliques.

DOSAGE. — Tous les azotates étant solubles, il n'est pas possible de les doser par précipitation, aussi c'est toujours par des méthodes indirectes ou par différence qu'on obtient le poids de l'acide azotique renfermé dans une combinaison.

Le dosage des azotates dont les métaux sont précipitables par l'hydrogène sulfuré s'effectue en les dissolvant dans une grande quantité d'eau et ajoutant ensuite une dissolution concentrée d'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré est traité par un excès de carbonate de baryte; il se forme de l'azotate de baryte et une petite quantité de sulfure de baryum qui se transforme au contact de l'air en sulfate et en hyposulfite de baryte insolubles.

Le liquide filtré est précipité par l'acide sulfurique, chaque équivalent de sulfate de baryte correspond à un équivalent d'acide azotique; le poids de cet acide sera obtenu en multipliant celui du sulfate par 0,4630.

Pour doser l'acide azotique combiné aux métaux qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, mais qui le sont par le sulfhydrate d'ammoniaque, on précipite le métal par le carbonate de baryte, on filtre et on détermine, dans le liquide filtré, la quantité de baryte dissoute en la précipitant à l'état de sulfate.

Quant aux azotates de baryte, de strontiane ou de chaux, on précipite les bases par un faible excès d'acide sulfurique, en facilitant la précipitation de la chaux ou de la strontiane par une addition d'alcool, on ajoute à la liqueur filtrée de l'eau de baryte jusqu'à ce que la réaction soit légèrement alcaline et on précipite par l'acide sulfurique.

L'acide azotique des azotates alcalins est dosé par différence: soit en les transformant en sulfates, en les décomposant dans un creuset de platine par l'acide sulfurique; soit en les changeant en chlorures par leur calcination ménagée avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que le poids reste fixe.

On peut analyser les azotates anhydres à base fixe en les chauffant lentement et graduellement, dans un creuset de platine, avec 2 ou 3 parties de borax fondu; lorsque la matière est en fusion tranquille, on laisse refroidir et l'on pèse le creuset dont le poids a été déterminé une fois le mélange introduit: la perte indique exactement la quantité d'acide azotique. (M. DE SCHAFFGOTSCH).

L'acide azotique des azotates peut également être dosé à l'état d'azote en suivant la méthode d'analyse des matières organiques azotées. (*Voy.* le dosage de l'azote au quatrième volume.)

A l'essai des salpêtres nous indiquerons un procédé de dosage des azotates fondé sur l'oxydation des sels de protoxyde de fer par l'acide azotique.

AZOTITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — On ne connaît aucun azotite acide. Les azotites basiques contiennent 2, 3, 4 et 6 fois plus de base que les azotites neutres; ces derniers ont pour formule: MO, AzO^3 . Les azotites neutres

alcalins et alcalino-terreux présentent une réaction alcaline aux réactifs colorés.

Tous les azotites sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. L'azotite d'argent est peu soluble dans l'eau. Les azotites sont solubles sans décomposition dans l'acide acétique, à la température ordinaire.

Un mélange d'acide chlorhydrique et d'un azotite ne dissout pas l'or.

Les azotites activent la combustion du charbon, mais à un degré moindre que les azotates.

Leurs dissolutions se transforment en azotates par une ébullition prolongée avec l'eau, et laissent dégager du bi-oxyde d'azote.

Les azotites produisent dans les dissolutions des sels de protoxyde de fer une coloration noir foncé, peu à peu la liqueur se décolore et laisse déposer un précipité rouge brun formé d'un sel basique de sesqui-oxyde de fer. Les dissolutions de tous les azotites neutres noircissent les dissolutions des sels de protoxyde de fer, ce qui les distingue essentiellement des azotates.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les azotites, traités à froid par l'acide sulfurique étendu, dégagent immédiatement des vapeurs rutilantes.

PRÉPARATION. — On obtient l'azotite de potasse, qui sert à préparer ensuite les autres azotites, en recevant dans une dissolution de potasse le produit qui résulte de l'action de l'acide azotique sur l'amidon. On peut obtenir encore l'azotite de potasse en soumettant l'azotate de potasse à une calcination modérée.

DOSAGE. — La meilleure méthode pour doser l'acide azoteux dans ses combinaisons salines consiste à déterminer la quantité de base qu'elles contiennent, et à doser celle de l'acide d'après la perte. Dans ce but, on peut ou détruire l'acide azoteux par la calcination du sel et peser l'oxyde qui constitue le résidu ; ou bien, décomposer les azotites par l'acide sulfurique et calculer la quantité d'acide azoteux d'après le poids du sulfate produit.

L'acide azoteux d'un azotite peut être déterminé en transformant ce sel en azotate. Ce résultat est obtenu en mélangeant un poids connu de l'azotite à du bi-oxyde de baryum et versant de l'eau sur le mélange ; par un contact prolongé, l'acide azoteux est converti en acide azotique ; l'excès de bi-oxyde de baryum est décomposé en portant la liqueur à l'ébullition : il se forme de l'hydrate de baryte et de l'oxygène se dégage. Il ne reste plus qu'à doser l'azotate de baryte en suivant la méthode indiquée plus haut.

Les azotites peuvent, comme les azotates, être analysés au moyen de l'oxyde de cuivre en suivant la marche des analyses organiques.

CHLORATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Dans les chlorates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 5 : 1. On ne connaît pas de chlorates acides, ni de chlorates basiques. Les chlorates neutres sont neutres aux réactifs colorés.

Tous les chlorates sont très-solubles dans l'eau, excepté le chlorate de potasse, qui est peu soluble dans l'eau froide.

Les chlorates sont décomposables par la chaleur. Les chlorates alcalin et alcalino-terreux donnent, lorsqu'on les chauffe, de l'oxygène et un résidu de chlorure; en général, les autres chlorates dégagent de l'oxygène, du chlore, et laissent un résidu d'oxyde et 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 l'action de la chaleur.

Les chlorates sont décomposés par l'iode, surtout en présence d'une petite quantité d'acide azotique, et transformés en iodates.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — L'acide sulfurique concentré décompose les chlorates en acide perchlorique et en acide hypochlorique, dont l'odeur et la couleur jaune rougeâtre sont caractéristiques; mais cette réaction ne doit être essayée que sur une petite quantité de chlorate, car elle donne lieu à des détonations.

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

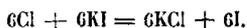
PRÉPARATION. — Les chlorates s'obtiennent facilement au moyen du chlorate de baryte dont la préparation a été indiquée à l'article *Acide chlorique*.

DOSAGE. — La propriété que possèdent les chlorates alcalins, les chlorates de plomb et d'argent de laisser par la calcination un résidu de chlorure permet de doser l'acide chlorique de ces composés par différence, après avoir dosé la base dans une autre portion du composé.

Les chlorates, chauffés avec un excès d'acide chlorhydrique, sont complètement décomposés : il se forme de l'eau et 6 équivalents de chlore se dégagent ainsi que le démontre l'équation suivante :



Si l'on fait arriver ce chlore dans une dissolution d'iodure de potassium, il déplacera une quantité correspondante d'iode; la réaction est exprimée par :



On se rappelle que l'iode peut être dosé par une dissolution étendue et titrée d'acide sulfureux ; il y a production d'acides sulfurique et iodhydrique :



On a fondé sur cette série de réactions un procédé de dosage volumétrique de l'acide chlorique : un poids connu de la matière à analyser est placé dans un petit ballon *a* (fig. 23), soufflé à la lampe, et que l'on

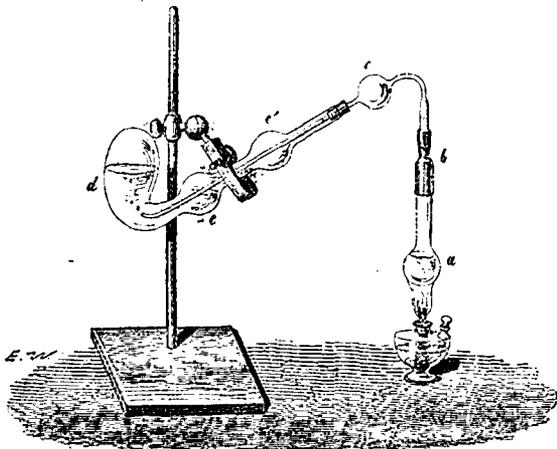


Fig. 23.

remplit aux deux tiers d'acide chlorhydrique concentré ; le ballon est ensuite ajusté au tube à boules *c* à l'aide d'un tube *b* en caoutchouc très-épais. Le tube *c* pénètre dans le col d'une cornue renversée *d* contenant une dissolution d'iodure de potassium au dixième. La boule *c* et les renflements *e* et *e'*, de la cornue sont destinés à prévenir une absorption. Il suffit de faire bouillir la liqueur pendant quelques minutes pour que tout le chlore soit dégagé ; le liquide contenu dans la cornue est versé

dans un vase à précipité *P* (fig. 24) ; il ne reste plus qu'à déterminer la quantité d'iode au moyen d'une solution normale d'acide sulfureux ainsi que nous l'avons indiqué au dosage de l'iode. En multipliant le poids de l'iode par 0,0991 on obtient celui de l'acide chlorique. (M. BUNSEN.) (*Voy. Dosage de l'iode* au premier volume, p. 459.)

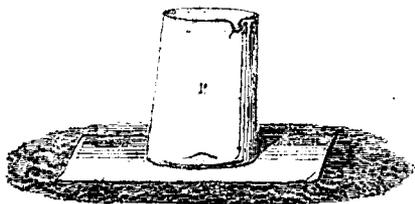


Fig. 24.

Il arrive souvent que, dans une analyse, on a à doser des chlorates et des chlorures ; pour déterminer les proportions respectives d'acide chlorique et de chlore, on dissout une quantité connue du mélange : cette

dissolution, traitée par l'azotate d'argent, donne un précipité dont le poids fait connaître celui du chlorure; une autre portion du mélange, calcinée, dissoute et précipitée par l'azotate d'argent, produit du chlorure d'argent qui sert à calculer le poids du chlorate.

L'impossibilité de doser les chlorates et les azotates par des moyens directs empêche d'indiquer une marche générale de séparation d'avec les autres sels, les procédés à appliquer variant pour chaque cas spécial.

Pour les mélanges d'azotates et de chlorates, il faut déterminer spécialement sur des portions séparées l'acide azotique et l'acide chlorique.

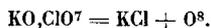
Dans un mélange de chlorures, d'azotates et de chlorates, si les phosphates correspondant aux chlorures sont insolubles, on effectue la séparation au moyen du phosphate d'argent. Dans ce but, il faut ajouter, à la solution à analyser, du phosphate d'argent, récemment précipité et lavé avec soin, et faire bouillir pendant longtemps. Le chlore et le métal du chlorure sont précipités l'un et l'autre, le premier à l'état de chlorure d'argent, le second sous forme de phosphate insoluble, tandis que les azotates et les chlorates restent en dissolution. Cette méthode convient particulièrement pour l'analyse des eaux minérales qui contiennent des azotates de chaux ou de magnésie en présence des chlorures de calcium et de magnésium. (M. CHANCEL.)

PERCHLORATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les perchlorates sont en général solubles dans l'eau, et la plupart sont déliquescents et solubles dans l'alcool. Le perchlorate de potasse est très-peu soluble dans l'eau froide, et complètement insoluble dans l'alcool : aussi l'acide perchlorique précipite les sels de potasse, sans excepter le chlorate, et sert à les caractériser. Le perchlorate d'ammoniaque est aussi très-peu soluble.

Tous les perchlorates sont neutres aux réactifs colorés.

Ils se décomposent à une température plus élevée que les chlorates, et dégagent plus d'oxygène pour le même poids de sel décomposé :



Perchlorate
de potasse.



Chlorate
de potasse.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — 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.

PRÉPARATION. — Le perchlorate de baryte, dont la préparation a été

indiquée à l'article *Acide perchlorique*, sert à préparer les autres perchlorates au moyen des sulfates.

DOSAGE. — La détermination de l'acide perchlorique dans les perchlorates se fait en soumettant ces sels à une calcination prolongée. Ils se convertissent en chlorures pendant que de l'oxygène se dégage. Quand un perchlorate ne contient pas d'eau de cristallisation, il est facile de calculer sa composition d'après la quantité de chlorure qu'il fournit, ou bien encore d'après le volume d'oxygène qu'il dégage.

CHLORITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les chlorites ont pour formule générale MO, ClO^3 ; ils sont solubles dans l'eau. Les chlorites de plomb et d'argent sont peu solubles et se précipitent facilement de leurs dissolutions sous forme de paillettes micacées. Les chlorites alcalins sont déliquescents; la dissolution du chlorite de potasse se décompose par l'ébullition en un mélange de chlorate et de chlorure. Le chlorite de soude ne se décompose qu'à 250° . Les chlorites de baryte et de strontiane sont très-solubles.

Les chlorites possèdent des propriétés oxydantes énergiques.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les chlorites alcalins forment un précipité de peroxyde de manganèse ou de peroxyde de fer dans les dissolutions des sels de protoxyde de manganèse ou de fer.

Traités par un acide affaibli, les chlorites dégagent de l'acide chloreux que l'on distingue de l'acide hypochlorique en ce qu'il ne forme pas de chlorate quand on le sature par la potasse.

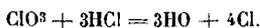
Les chlorites décolorent l'indigo sous l'influence des acides, et en présence de l'acide arsénieux, ce qui les distingue des hypochlorites.

PRÉPARATION. — On obtient le chlorite de potasse en faisant arriver de l'acide chloreux dans une dissolution de potasse. Quand on emploie l'acide tartrique pour préparer l'acide chloreux, le chlorite ainsi obtenu est mélangé de carbonate; il vaut mieux, dans ce cas, saturer l'acide avec de l'eau de baryte; le carbonate de baryte, qui est insoluble, se sépare.

Le chlorite de plomb s'obtient par double décomposition au moyen d'un chlorite alcalin et d'une dissolution d'azotate de plomb bien neutre. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique faible, donne de l'acide chloreux très-pur.

Le chlorite d'argent se prépare avec le chlorite de potasse et l'azotate d'argent. Il se présente, comme le chlorite de plomb, sous forme de paillettes jaunes brillantes. Il se décompose avec explosion à 405° .

DOSAGE. — Les chlorites peuvent être analysés, comme les chlorates, en traitant ces composés par l'acide chlorhydrique :



On recueille le chlore qui se dégage dans une dissolution d'iodure de potassium et on titre l'iode mis en liberté par une dissolution normale d'acide sulfureux. Le poids de l'iode libre, multiplié par 0,1171, donne celui de l'acide chloreux.

HYPOCHLORITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — On ne connaît que des hypochlorites neutres MO, ClO.

Ils sont tous solubles dans l'eau et possèdent l'odeur de l'acide hypochloreux. Ils détruisent les couleurs végétales et même l'indigo, surtout en présence d'un acide.

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. Ils dégagent de l'acide hypochloreux, plus ou moins mélangé de chlore, sous l'influence des acides les plus faibles, et même de l'acide carbonique.

Les hypochlorites ont peu de stabilité. 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. La présence d'un excès de base retarde cette décomposition.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — La propriété que possèdent les hypochlorites de décolorer l'indigo sous l'influence des acides faibles suffit pour les distinguer. De plus, leurs dissolutions forment dans les sels de manganèse et de plomb des précipités de bi-oxyde de manganèse et d'acide plombique.

PRÉPARATION. — Les hypochlorites de potasse, de soude et de chaux sont les seuls qui aient été étudiés; ils sont formés par l'action du chlore sur les bases libres ou carbonatées.

DOSAGE. — Les hypochlorites pourraient être également analysés par la méthode de M. Bunsen; en effet, au contact de l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore :



En recevant le chlore dans une dissolution d'iodure de potassium et en multipliant par 0,1712 le poids de l'iode éliminé, on obtient celui de l'acide hypochloreux.

Il existe, pour doser les hypochlorites, plusieurs procédés industriels, que nous indiquerons en traitant des chlorures décolorants.

BROMATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — On ne connaît que des bromates neutres MO, BrO⁵. Ces composés sont solubles dans l'eau, excepté le bromate de

plomb qui est peu soluble et le bromate d'argent qui est presque insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique. Ce bromate est soluble dans l'ammoniaque; il n'est pas décomposé par la lumière, ce qui le distingue du chlorure d'argent.

Les bromates se comportent avec les corps combustibles comme les chlorates.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, même très-étendu, ils se décomposent; le brôme et l'oxygène se séparent complètement, tandis que l'acide sulfurique s'unit à leur base. La dissolution d'un bromate devient immédiatement jaune verdâtre sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il se produit une effervescence et il se dégage une odeur d'acide chloreux. La chaleur décompose les bromates alcalins et alcalino-terreux, en oxygène et en bromures.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les bromates se distinguent facilement des chlorates, en ce qu'ils précipitent l'azotate d'argent et qu'ils dégagent du brôme quand on les traite par l'acide sulfurique ou par l'acide azotique.

PRÉPARATION. — Le bromate de potasse se produit dans l'action du brôme sur la potasse. Les autres bromates solubles peuvent s'obtenir au moyen des bases et de l'acide bromique libre.

DOSAGE. — Les bromates sont analysés en les soumettant à l'action de la chaleur : la quantité de bromure que donne un bromate par la calcination permet d'en calculer la composition.

IODATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — L'acide iodique forme quelques sels acides, principalement avec la potasse. Les iodates neutres (MO, IO^5) sont très-peu solubles, excepté les iodates alcalins, qui sont au contraire très-solubles.

L'acide sulfurique et d'autres oxacides décomposent les iodates en les transformant en sels acides, ou en mettant l'acide iodique en liberté.

Si l'on ajoute à la dissolution d'un iodate de l'acide sulfurique et un petit morceau de zinc, cette dissolution se colore immédiatement en brun, et l'iode de l'acide iodique est complètement séparé.

Les iodates sont tous décomposés par la chaleur; plusieurs laissent dégager de l'oxygène et des vapeurs d'iode; d'autres, comme les iodates de potasse, de soude et de chaux, dégagent seulement de l'oxygène et laissent un résidu d'iodure.

Les acides sulfureux et sulfhydrique s'emparent de leur oxygène et mettent l'iode en liberté.

Les iodates projetés sur des charbons rouges en activent la combustion, mais avec moins de vivacité que les chlorates.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les iodates solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité d'iodate d'argent soluble dans l'ammoniaque, mais insoluble dans l'acide azotique, ce qui les distingue des bromates.

PRÉPARATION. — On obtient facilement une dissolution d'iodate de soude ou de potasse, mêlée de chlorure de sodium ou de potassium, en traitant l'iode par une dissolution de chlorate de potasse ou de soude additionnée d'acide azotique (voyez *Acide iodique*); la plupart des autres iodates étant insolubles, on peut les préparer par double décomposition au moyen de l'un des iodates alcalins.

DOSAGE. — On peut doser l'acide iodique contenu dans les iodates en soumettant ceux-ci à la calcination et calculer d'après l'iodure produit la quantité d'iodate, ainsi que nous l'avons dit précédemment pour les chlorates et les bromates. Comme certains iodures peuvent perdre de l'iode sous l'influence de la chaleur, il est préférable, pour les métaux précipitables par l'acide sulfhydrique ou les sulfures et les carbonates alcalins, de calculer d'après la quantité du métal celle de l'acide.

PERIODATES OU HEPTA-IODATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les periodates neutres sont très-peu solubles dans l'eau, ou bien ils sont décomposés par ce liquide; cependant le periodate neutre de soude est très-soluble. Les periodates basiques sont très-peu solubles dans l'eau, mais l'acide azotique les dissout aisément.

Soumis à l'action de la chaleur, les periodates dégagent de l'oxygène et laissent pour résidu un iodure ou un mélange d'oxyde et d'iodure, suivant qu'ils sont neutres ou basiques :



CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les periodates neutres ou basiques donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune de periodate d'argent basique soluble dans l'acide azotique.

Le periodate de soude bibasique est à peine soluble dans l'eau et sert à caractériser la soude.

PRÉPARATION. — Le periodate de soude bibasique s'obtient en traitant l'iodate de soude par le chlore. La dissolution de ce sel basique dans l'acide azotique permet d'obtenir par double décomposition la plupart des autres periodates, tels que le periodate d'argent neutre. Au

moyen de ce sel dissous dans l'acide azotique et d'un chlorure, on peut préparer un periodate neutre quelconque.

DOSAGE. — Les periodates se dosent exactement de la même manière que les iodates, et les observations relatives à la détermination de l'acide iodique de certains iodates se rapportent à la même classe de periodates.

SULFATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les sulfates neutres et les sulfates acides sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux de baryte et de plomb, qui ne se dissolvent ni dans l'eau ni dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique concentré et bouillant : les sulfates de strontiane et de chaux sont très-peu solubles. Les sulfates sont en général insolubles dans l'alcool. Les sulfates basiques sont peu solubles dans l'eau et se dissolvent dans les acides étendus.

Les sulfates neutres rougissent le tournesol, à l'exception des sulfates alcalins, alcalino-terreux, et des sulfates de protoxyde de manganèse et d'argent.

Tous les sulfates, excepté les sulfates alcalins et alcalino-terreux, le sulfate de magnésie et le sulfate de plomb, sont décomposés par la chaleur : ils 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 calcine.

Tous les sulfates sont décomposés par le charbon : les sulfates de potasse, de soude, de lithine, de baryte, de strontiane, de chaux et de manganèse, donnent des monosulfures lorsqu'on les chauffe avec du charbon à une température blanche, et des polysulfures mêlés à des oxydes, si la température ne dépasse pas le rouge sombre.

Les sulfates des métaux proprement dits, 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 ainsi formé se trouve réduit par le charbon à l'état de sulfure alcalin : un composé de ce genre étant plus facile à reconnaître que les sulfates métalliques insolubles, on fait intervenir souvent les alcalis ou leurs carbonates pour reconnaître la présence des sulfates. Toutefois on doit se rappeler que la

propriété de former des sulfures avec les alcalis et le charbon appartient à tous les sels formés par l'union des bases avec les divers oxydes du soufre.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sulfates solubles sont caractérisés surtout 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. Les sélénates seuls présentent ce même caractère.

Les sulfates se reconnaissent au chalumeau de la manière suivante. La substance à analyser est mélangée à une quantité égale d'acide tartrique et de soude, puis elle est chauffée fortement dans une petite cuiller de platine à la flamme du chalumeau jusqu'à ce que le charbon soit brûlé en grande partie. Si l'on verse une goutte d'eau dans la petite cuiller et si l'on agite avec un fil d'argent ce fil se colore en brun.

PRÉPARATION. — Les sulfates se préparent le plus souvent par l'action de l'acide sulfurique sur les métaux, les oxydes, les carbonates, les chlorures, les azotates métalliques; quelquefois par l'oxydation des sulfures au contact de l'air et sous l'influence de l'eau : c'est ainsi qu'on prépare les sulfates de fer et de cuivre.

DOSAGE. — L'acide sulfurique, dont les combinaisons salines sont solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, est dosé à l'état de sulfate de baryte. Pour déterminer la quantité d'acide sulfurique d'un sulfate insoluble, il faut mélanger exactement le composé à analyser, réduit en poudre impalpable, avec 4 fois son poids de carbonate de soude et de potasse et faire fondre ce mélange dans un creuset de platine. Il se produit un carbonate insoluble et des sulfates solubles; on traite la masse par l'eau bouillante, le liquide est jeté sur un filtre et le résidu est lavé à l'eau bouillante. L'acide sulfurique est ensuite précipité par le chlorure de baryum.

Le sulfate de chaux peut être analysé en le faisant bouillir pendant longtemps avec une dissolution de carbonate de soude ou de potasse. La décomposition finit par être complète; il se fait du carbonate de chaux insoluble et du sulfate de soude ou de potasse qui reste en dissolution. (DULONG.)

SULFITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les sulfites alcalins sont solubles; les sulfites alcalino-terreux sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus.

Les sulfites solubles, et particulièrement les sulfites alcalins, absor-

bent 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; la chaleur chasse l'acide sulfureux des sulfites des huit dernières familles.

Les sulfites les mieux connus sont les sulfites neutres (MO, SO^2) et les bisulfites ($\text{MO}, 2\text{SO}^2$).

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent les sulfites et en dégagent de l'acide sulfureux, sans former de dépôt de soufre et sans qu'il y ait production d'acide sulfurique. Cette décomposition est accompagnée d'une vive effervescence, lorsque les liqueurs sont concentrées. On reconnaît aisément la présence de l'acide sulfureux à son odeur, ou à la propriété qu'il possède de décolorer le permanganate de potasse, de réduire le chlorure d'or, etc.

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 :



PRÉPARATION. — Les sulfites s'obtiennent par l'action directe de l'acide sulfureux sur les bases.

DOSAGE. — Afin de déterminer la quantité d'acide sulfureux contenue dans une combinaison saline, il faut transformer le sulfite en sulfate. Le meilleur moyen pour opérer cette transformation consiste à mélanger un poids connu de sulfite avec 5 ou 6 fois son poids d'azotate de potasse; ce mélange introduit dans un creuset est recouvert d'une couche d'azotate de potasse, puis il est exposé à une température qu'on élève graduellement jusqu'au moment où il entre en fusion; l'acide sulfureux se transforme alors en acide sulfurique. La masse est reprise par l'eau bouillante; le liquide filtré, aiguisé d'acide chlorhydrique, est précipité par le chlorure de baryum et le poids du sulfate de baryte obtenu sert à calculer la quantité de sulfite contenue dans la substance soumise à l'analyse.

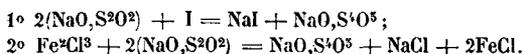
HYPOSULFITES.

Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. L'hyposulfite de baryte est très-peu soluble dans l'eau. Les hyposulfites alcalins laissent pour résidu un mélange de sulfate et de polysulfure. Une dissolution d'hyposulfite de chaux se décompose par la chaleur en soufre et en sulfite de chaux.

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.

Le chlore et les hypochlorites font passer à l'état d'acide sulfurique tout le soufre contenu dans les hyposulfites. L'iode et les sels de peroxyde de fer les transforment en tétrathionates. Ces deux dernières réactions sont représentées par les formules suivantes :



Les pentathionates ($\text{MO}, \text{S}^5\text{O}^5$), dont l'acide est isomérique avec l'acide hyposulfureux S^2O^2 , n'exercent aucune action sur l'iode, ce qui permet de distinguer facilement les hyposulfites des pentathionates; une dissolution alcoolique d'iode est subitement décolorée par les hyposulfites.

Le chlorure d'argent se dissout dans les hyposulfites alcalins avec la même facilité que dans l'ammoniaque; il se produit un hyposulfite double, qui présente d'abord une saveur sucrée très-prononcée, bientôt suivie de la saveur métallique et styptique des sels d'argent.

L'acide azotique produit dans les hyposulfites un abondant dépôt de soufre, accompagné d'un dégagement de vapeurs rutilantes.

Les perchlorures de cuivre et d'or sont ramenés par les hyposulfites à l'état de protoxyde : les produits de cette réaction consistent en tétrathionates et en hyposulfites doubles à bases d'alcali et de protoxyde d'or ou de cuivre.

Les hyposulfites forment avec l'azotate d'argent neutre un précipité d'hyposulfite d'argent qui est blanc au moment de sa formation, mais qui ne tarde pas à devenir noir. Cette coloration est due à du sulfure d'argent qui se forme, et qui retient la moitié du soufre de l'hyposulfite, l'autre moitié passant à l'état d'acide sulfurique :



Les seuls hyposulfites assez peu solubles pour être obtenus par précipitation sont ceux de baryte et de plomb. La plupart des hyposulfites formés par les métaux proprement dits ont une grande tendance à se décomposer.

L'acide hyposulfureux ne forme avec les bases qu'une série de sels neutres ($\text{MO}, \text{S}^2\text{O}^2$). Ils se combinent souvent entre eux pour produire des sels doubles peu solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool.

DOSAGE. — La méthode que nous avons indiquée pour la détermination de l'acide sulfureux dans ses combinaisons salines peut également servir pour doser l'acide hyposulfureux.

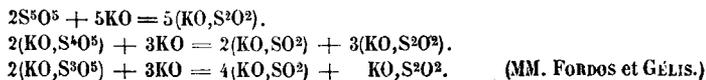
On a souvent à analyser des mélanges d'hyposulfites et de sulfures. Ces composés se produisent toutes les fois que du soufre est fondu avec des alcalis hydratés ou qu'il est mis en ébullition avec des dissolutions alcali-

lines. Voici la manière de déterminer les proportions relatives de ces corps : La dissolution du mélange à essayer est introduite avec un sel de zinc dans un flacon bouché à l'émeri; il faut avoir soin d'éviter le contact de l'air : le sulfure en dissolution est décomposé, il se forme du sulfure de zinc qui se précipite; on le recueille sur un filtre et on le lave très-promptement avec de l'eau distillée. Ce sulfure est transformé en sulfate à l'aide d'acide azotique fumant et le sulfate produit est précipité par le chlorure de baryum; le poids du précipité sert à calculer celui du soufre contenu dans le sulfure. La liqueur séparée du sulfure de zinc par la filtration est traitée à chaud par un excès d'azotate d'argent : l'azotate d'argent est décomposé, tout l'oxygène de l'acide et la moitié de l'oxygène de l'oxyde transforment exactement la moitié de l'acide hyposulfureux en acide sulfurique qui se combine à l'oxyde d'argent non décomposé et reste en dissolution dans la liqueur; tandis que l'autre portion du soufre se combine à l'argent réduit et se dépose sous la forme d'un précipité noir, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau bouillante. Le poids de l'acide hyposulfureux peut alors être déterminé soit en précipitant à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique contenu dans la liqueur filtrée, soit en transformant le sulfure d'argent en sulfate et le dosant également sous la forme de sel de baryte : dans les deux méthodes le poids du sulfate de baryte représentera exactement la moitié du soufre contenu dans l'hyposulfite soumis à l'analyse. La propriété, que possèdent les hyposulfites alcalins d'être insolubles dans l'alcool, donne une méthode pour les séparer des sulfures alcalins que ce véhicule dissout. On traite le mélange solide par l'alcool absolu. L'hyposulfite reste dans le dissolvant ou sous forme de cristaux déliés ou sous celle d'une liqueur de consistance oléagineuse. On le sépare de la dissolution alcoolique du sulfure et on le lave avec de l'alcool; l'hyposulfite et le sulfure sont alors analysés en suivant les procédés propres à chacun de ces composés. (M. H. ROSE.)

SELS DE LA SÉRIE THIONIQUE.

Les dithionates ou hyposulfates sont tous solubles dans l'eau, et cristallisent en général avec une grande facilité.

Les produits de la série thionique prennent de la stabilité en présence des acides, mais les alcalis les décomposent facilement, en exceptant toutefois les dithionates. Ainsi les acides polythioniques produisent avec la potasse les réactions suivantes :



La chaleur décompose les dithionates en sulfates et en sulfites. L'acide

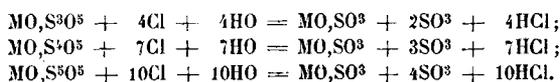
dithionique est déplacé de ses combinaisons par l'acide sulfurique. Lorsque ce dernier acide est étendu d'eau, on ne sent aucune odeur d'acide sulfureux, parce que la réaction consiste en un seul déplacement de l'acide dithionique; mais si l'acide sulfurique est concentré, et surtout si l'on chauffe le mélange, l'acide dithionique se décompose en acide sulfurique et en acide sulfureux, dont l'odeur pénétrante est facile à reconnaître. Dans cette réaction, il ne se dépose pas de soufre.

Cette propriété permet de distinguer les dithionates ou hyposulfates des sulfates, des sulfites et des hyposulfites; en effet, les sulfates ne répandent aucune odeur; les sulfites dégagent de l'acide sulfureux dans leur contact avec l'acide sulfurique faible, mais ne produisent pas d'acide sulfurique; les hyposulfites donnent un dégagement d'acide sulfureux qui est toujours accompagné d'un dépôt de soufre.

Les hyposulfates n'absorbent pas l'oxygène de l'air; leurs dissolutions sont beaucoup plus stables que celles des autres composés de la série thionique: le chlore même ne les altère qu'à la température de l'ébullition.

Les trithionates ($\text{MO}, \text{S}^3\text{O}^5$), les tétrathionates ($\text{MO}, \text{S}^4\text{O}^5$) et les pentathionates ($\text{MO}, \text{S}^5\text{O}^5$), se caractérisent moins facilement que les sels précédents: pour les reconnaître d'une manière certaine, il faut les soumettre à l'analyse.

La proportion de chlore qu'ils absorbent pour se changer en acide sulfurique, et le poids du sulfate qu'ils laissent par la calcination permettent de les distinguer; on peut analyser ces sels avec des dissolutions titrées très-étendues d'hypochlorites alcalins (MM. FORDOS ET GÉLIS). Les formules suivantes indiquent les quantités de chlore absorbées par 1 équivalent de chacun des sels de la série thionique, et la quantité d'acide sulfurique qu'ils produisent:



Après avoir converti en acide sulfurique le soufre contenu dans ces trois acides, on traite les dissolutions par un excès de chlorure de baryum, et le poids du sulfate de baryte ainsi obtenu fait connaître celui du soufre. Quant à l'oxygène, son poids se déduit de la quantité de chlore employée; les formules précédentes montrent que chaque équivalent de chlore absorbé représente 1 équivalent d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau: en retranchant l'oxygène ainsi produit de l'oxygène contenu dans le sulfate de baryte, on a l'oxygène que renfermait l'acide de la série thionique.

SÉLÉNIATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les sélénates acides et les sélénates neutres sont solubles dans l'eau, excepté les sélénates de baryte, de strontiane,

de chaux et de plomb, qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau et dans les acides, de même que les sulfates correspondants. Les sélénates solubles ou insolubles sont décomposés par l'acide chlorhydrique à l'aide de l'ébullition; l'acide sélénié est ramené à l'état d'acide sélénieux, et il se dégage du chlore :



L'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux ne décomposent pas l'acide sélénié libre ou combiné.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — En soumettant à l'action de la chaleur un séléniate mélangé de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient du sélénium, dont les vapeurs se condensent sous la forme d'une poussière rouge.

Les sélénates solubles donnent avec les sels de baryte un précipité que l'on distingue du sulfate de baryte en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute un peu de sulfate d'indigo. La liqueur est décolorée par le chlore qui se produit dans cette réaction.

Les sélénates chauffés sur un charbon avec de la soude, à la flamme intérieure du chalumeau, exhalent une odeur caractéristique de raifort.

PRÉPARATION. — Le séléniate de potasse s'obtient en calcinant avec du nitre, du sélénium, un séléniure ou un sélénite. Les sélénates insolubles se préparent au moyen de ce sel, par double décomposition. On peut produire les autres sélénates au moyen de l'acide sélénié obtenu en décomposant le séléniate de plomb par l'acide sulfhydrique.

DOSAGE. — L'acide sélénié se dose, dans les sélénates, à l'état de séléniate de baryte. Lorsqu'il s'agit d'analyser un séléniate insoluble, il faut le mélanger avec 4 fois son poids de carbonate de soude ou de potasse et fondre ce mélange dans un creuset de platine. La masse fondue est traitée par l'eau qui dissout le séléniate alcalin; la dissolution aidée d'acide azotique est précipitée par le chlorure de baryum.

Quand des sulfates et des sélénates se rencontrent dans un mélange, il faut, pour les séparer, les dissoudre dans une petite quantité d'eau, y ajouter de l'acide chlorhydrique et chauffer jusqu'à ce que l'acide sélénié soit complètement transformé en acide sélénieux; on ajoute du chlorure de baryum: l'acide sulfurique est précipité, tandis que le sélénite de baryte reste dissous dans l'acide chlorhydrique; la liqueur est jetée sur un filtre qui retient le sulfate de baryte; on réduit ensuite l'acide sélénieux par un sulfate alcalin, comme nous le verrons plus loin en traitant du dosage des sélérites. Si les sulfates et les sélénates sont insolubles dans l'eau, tels que le sulfate et le séléniate de baryte, il faut employer la méthode suivante indiquée par Berzelius. Une quantité pesée de la substance est placée dans une nacelle que l'on introduit dans le tube D,

(fig. 25) en communication avec un appareil ABC, qui fournit un courant continu d'hydrogène sec. On chauffe avec une lampe à alcool; l'hydrogène réduit le séléniate de baryte; la réaction est si vive qu'elle est

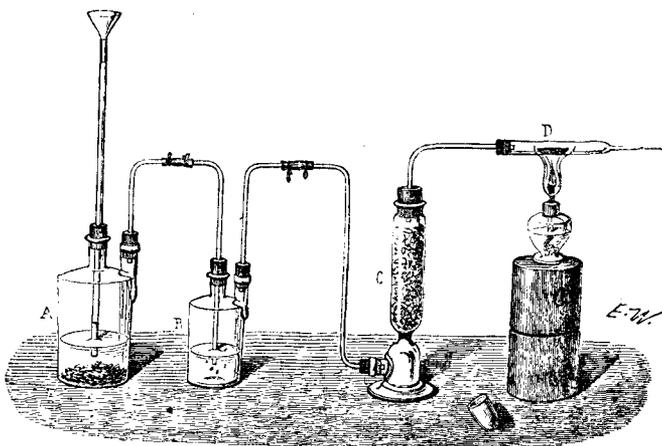


Fig. 25.

accompagnée d'un dégagement de lumière. Lorsqu'il ne se forme plus d'eau, on cesse de chauffer, puis on traite la masse par l'acide chlorhydrique dilué; le sélénure de baryum se dissout avec dégagement d'hydrogène sélénié, tandis que le sulfate de baryte reste comme résidu; ordinairement l'air contenu accidentellement dans l'acide chlorhydrique décompose des traces d'acide sélénydrique, ce qui fait prendre une teinte rouge à la liqueur. Mais il est facile de débarrasser le sulfate de baryte de cette couleur en le chauffant au rouge ou en le traitant par l'eau régale.

SÉLÉNITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les sélénites acides sont très-solubles dans l'eau. Les sélénites neutres sont insolubles ou très-peu solubles, excepté les sélénites alcalins. La plupart des sélénites insolubles dans l'eau sont solubles dans les acides; ce qui permet de distinguer le sélénite de baryte du séléniate et du sulfate de la même base. Les sélénites alcalins neutres rougissent le tournesol.

L'acide chlorhydrique n'exerce aucune action sur les sélénites. Mais l'acide sulfhydrique les décompose en formant du sulfure de sélénium. L'acide sulfureux et les sulfites réduisent facilement l'acide sélénieux libre ou combiné, surtout en présence des acides; le sélénium se précipite sous la forme d'une poudre rouge. Le zinc métallique opère la même réduction.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Le chlorhydrate d'ammoniaque, chauffé avec un sélénite, donne du sélénium, comme avec un séléniate.

Les sélénites en dissolution dans l'eau ou dans les acides produisent avec l'acide sulfureux un précipité rouge cinabre de sélénium.

Au chalumeau, les sélénites se comportent comme les séléniates.

PRÉPARATION. — On obtient les sélénites alcalins au moyen de l'acide sélénieux qu'on prépare avec le sélénium et l'acide azotique. Les autres sélénites peuvent être produits par double décomposition.

DOSAGE. — Le dosage de l'acide sélénieux dans les sélénites est basé sur la propriété que possède l'acide sulfureux de réduire l'acide sélénieux. On acidifie, avec de l'acide chlorhydrique, la liqueur qui contient le sélénite à analyser, puis on y verse une dissolution de sulfite alcalin. Dans la plupart des cas, le sélénium se réduit sous la forme d'une poudre d'un rouge de cinabre, qui reste pendant un temps fort long en suspension dans la liqueur ; mais quand celle-ci est portée à l'ébullition, le sélénium prend un volume moindre et se colore en noir. Si une nouvelle addition de sulfite alcalin ne produit plus de coloration rouge, on réunit le sélénium réduit sur un filtre pesé, et on le lave ; ensuite on le fait sécher avec les plus grands soins, et, quand son poids reste stationnaire, on en détermine la quantité. Comme la réduction de l'acide sélénieux est souvent très-lente, il est bon d'ajouter à la liqueur filtrée une nouvelle quantité de sulfite alcalin, et de laisser le mélange en repos pendant un certain temps dans un endroit chaud ; s'il ne se précipite plus de sélénium, c'est une preuve que ce métalloïde avait déjà été réduit complètement dans la première expérience.

TELLURATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les tellurates alcalins sont solubles dans l'eau, mais ils sont très-peu solubles dans une dissolution alcaline, de sorte que leur dissolution aqueuse est précipitée quand on y ajoute un alcali. Les autres tellurates sont à peu près insolubles, et les tellurates alcalins eux-mêmes deviennent souvent insolubles lorsqu'on les calcine à une température voisine du rouge.

La chaleur rouge décompose les tellurates en tellurites et en oxygène. A cette température un grand nombre de tellurates sont décomposés par le charbon en présence d'un alcali et se transforment en tellures alcalins dont la dissolution est d'un rouge vineux.

L'acide chlorhydrique dissout les tellurates sans les altérer, mais à la température de l'ébullition, il forme avec eux du chlore et de l'acide tellureux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Quand on traite à chaud, par l'acide sulfu-

reux ou par un sulfite, la dissolution d'un tellurate dans l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité noir de tellure réduit.

Les tellurates solubles donnent avec le chlorure de baryum un précipité de tellurate de baryte soluble dans les acides, ce qui le distingue du séléniate et du sulfate de baryte.

PRÉPARATION. — Le tellurate de potasse s'obtient en traitant par un courant de chlore une dissolution de tellurite de potasse renfermant un excès de potasse. Au moyen de ce sel on prépare les autres tellurates par double décomposition.

DOSAGE. — Le procédé employé pour doser l'acide tellurique des tellurates consiste à les convertir en tellurites par une ébullition avec l'acide chlorhydrique et à réduire l'acide tellureux par un sulfite alcalin en suivant une méthode identique à celle indiquée pour le dosage des sélérites.

TELLURITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les tellurites alcalins sont solubles dans l'eau; les autres tellurites y sont insolubles ou peu solubles, mais ils se dissolvent aisément dans l'acide chlorhydrique. Ces dissolutions ont une couleur jaune; elles sont précipitées par l'eau qui en sépare de l'acide tellureux hydraté quand l'excès d'acide n'est pas assez considérable pour redissoudre ce précipité.

Les tellurites décomposés par le charbon sont transformés en tellures, de même que les tellurates.

Ils sont aussi décomposés par l'acide sulfureux qui en sépare du tellure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les tellurites donnent, avec l'acide sulfhydrique ou le sulphydrate d'ammoniaque, un précipité brun de sulfure de tellure très-soluble dans un excès de sulphydrate d'ammoniaque.

Quand on soumet à l'ébullition les dissolutions des tellurites dans l'acide chlorhydrique, il ne se dégage pas de chlore, ce qui les distingue des tellurates.

PRÉPARATION. — Les tellurites s'obtiennent en unissant directement l'acide tellureux aux différentes bases.

DOSAGE. — Les tellurites sont analysés, comme les sélérites, en précipitant le tellure par un sulfite alcalin en présence d'un léger excès d'acide chlorhydrique.

PHOSPHATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les phosphates peuvent être représentés par les formules suivantes :

$(MO)^3, PhO^5$	Phosphates basiques ;
$(MO)^2, HO, PhO^5$	Phosphates neutres ;
$MO, (HO)^2, PhO^5$	Phosphates acides.

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres phosphates ne s'y dissolvent qu'à l'aide 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. Quelques phosphates acides, notamment ceux de potasse ou de soude, deviennent insolubles dans les acides quand ils ont subi l'action de la chaleur rouge.

Les phosphates sont précipités de leurs dissolutions dans les acides, quand on sature ces acides par un alcali. Mais il arrive souvent qu'un excès d'alcali redissout le précipité, surtout lorsque la base du phosphate est soluble dans les alcalis. Le phosphate de sesqui-oxyde de fer est complètement soluble dans l'ammoniaque, qui cependant ne dissout pas le sesqui-oxyde de fer.

Les phosphates terreux acides donnent du phosphore lorsqu'on les chauffe au rouge vif avec du charbon. Les phosphates neutres ou basiques, portés à une chaleur rouge avec un mélange de charbon et d'acide borique, donnent également du phosphore.

Les phosphates, formés par des oxydes réductibles par la chaleur seule, sont les seuls qui soient décomposés par la chaleur ; tous les autres résistent à l'action de la température la plus élevée.

Les phosphates insolubles, formés par des protoxydes, sont complètement décomposés par un sel soluble à base de sesqui-oxyde soit à froid, soit à l'aide de l'ébullition. Il se forme un phosphate de sesqui-oxyde insoluble et il reste en dissolution un sel de protoxyde.

(M. GUIGNET.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — 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 alliécée.

Les phosphates basiques $(MO)^3, PhO^5$ forment avec l'azotate d'argent un précipité d'un jaune serin $(AgO)^3, PhO^5$, soluble dans l'ammoniaque, dans l'azotate d'ammoniaque et dans un excès d'acide azotique. La liqueur reste neutre après la précipitation.

Les phosphates neutres $(MO)_2, HO, PhO^5$ 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. Toutefois elle ne renferme pas assez d'acide libre pour retenir en dissolution le phosphate d'argent.

Les phosphates alcalins neutres précipitent les sels de magnésie en présence de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque; le phosphate ammoniaco-magnésien, ainsi formé, est complètement insoluble dans une liqueur qui contient des sels ammoniacaux en dissolution. •

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.

Les phosphates des huit dernières familles, qui sont insolubles, peuvent être convertis en phosphates alcalins par une ébullition avec du carbonate de potasse ou de soude; en neutralisant ensuite la liqueur avec un acide, on peut, au moyen de réactifs, reconnaître le phosphate alcalin.

La chaleur fait éprouver aux phosphates alcalins des modifications qui ont été examinées à l'article *Acide phosphorique*.

PRÉPARATION. — Les phosphates se préparent en faisant agir l'acide phosphorique sur les bases, ou en précipitant les dissolutions métalliques par les phosphates solubles.

DOSAGE. — Nous avons exposé, dans le volume précédent, les différentes méthodes suivies pour doser l'acide phosphorique. Depuis la publication de ce volume, on a indiqué un nouveau mode de détermination de l'acide phosphorique fondé sur l'entière insolubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs qui contiennent de l'acide azotique libre, même en proportion notable. Si l'on verse, dans une liqueur contenant un phosphate dissous à l'aide de l'acide azotique, une dissolution d'azotate de bismuth assez étendue pour ne pas être troublée par l'eau, il se forme immédiatement un précipité blanc, très-dense, qui se rassemble rapidement, surtout à chaud, en laissant le liquide tout à fait limpide. Le précipité est exactement représenté par la formule Bi^2O^3, PhO^5 .

L'acide pyrophosphorique est précipité aussi complètement par l'azotate acide de bismuth. Quand on ajoute ce réactif dans la dissolution froide d'un pyrophosphate, il se forme un précipité blanc, beaucoup plus volumineux que celui que donne l'acide phosphorique tribasique. Ce précipité se réduit considérablement par la dessiccation, et peut être représenté par la formule $2Bi^2O^3, 3PhO^5$.

Le pyrophosphate de bismuth possède la propriété de se transformer instantanément en phosphate tribasique, quand on le chauffe en présence d'un excès d'azotate de bismuth. Ainsi, il suffit de porter le liquide à l'ébullition pour que le précipité change d'aspect et de-

viennent beaucoup plus dense. Lavé et desséché, il a pour composition $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$.

Les métaphosphates se comportent de même; le précipité exige seulement une ébullition plus prolongée pour être complètement transformé en phosphate ordinaire. Il n'y a donc pas lieu de se préoccuper, dans les dosages sous forme de phosphate de bismuth, sous quelles modifications se trouve l'acide phosphorique dans la substance à analyser.

Les sels de bismuth ayant une grande tendance à se dédoubler en sels acides et en sels basiques insolubles, il est indispensable que le réactif, dont on doit faire usage, soit en dissolution assez étendue et suffisamment acide pour ne plus être troublé ni par l'ébullition, ni par l'eau, en quelque proportion qu'on l'ajoute. Ces conditions seront réalisées quand la dissolution contiendra 10 ou 12 équivalents d'acide azotique supposé anhydre, pour 1 équivalent d'oxyde de bismuth Bi^2O^3 . Il faut, pour obtenir un réactif convenable, dissoudre à chaud une partie de sous-azotate de bismuth pur et cristallin ($\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{AzO}^5$) dans 4 parties d'acide azotique de 1,36 de densité; ajouter à la dissolution 30 parties d'eau distillée, porter la liqueur à l'ébullition et filtrer s'il est nécessaire. Chaque centimètre cube du réactif ainsi préparé précipitera 7 à 8 milligrammes d'acide phosphorique.

La séparation de l'acide phosphorique en présence de diverses bases est fort simple à l'aide de ce réactif. On pèse la substance, et, si elle n'est pas soluble dans l'eau, on la traite par une suffisante quantité d'acide azotique, en évitant d'en employer un trop grand excès. Quand tout est dissous, il faut étendre la dissolution d'eau distillée, y verser de l'azotate de bismuth, jusqu'à ce que ce réactif ne détermine plus de précipité, porter le liquide à l'ébullition, filtrer et laver à l'eau bouillante. Le lavage est extrêmement rapide; on s'assure qu'il est complet, soit en évaporant une goutte du liquide qui tinte sur une lame de platine, soit en le traitant par l'hydrogène sulfuré qui ne doit pas y produire la plus légère coloration. Il faut alors dessécher avec soin le précipité, puis l'enlever aussi complètement que possible de dessus le filtre, incinérer celui-ci à part dans un creuset de platine taré, ajouter ensuite le précipité, calciner au rouge et peser après complet refroidissement. Le poids du précipité, multiplié par 0,2306, fait connaître la quantité d'acide phosphorique que contient la substance soumise à l'analyse. Les bases se dosent sans difficulté dans la liqueur, après qu'on a éliminé l'excédant de bismuth par l'hydrogène sulfuré.

Ce procédé exige que la liqueur soit exempte de chlorures et de sulfates; quand ils s'y trouvent, il faut éliminer le chlore par l'azotate d'argent, et l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, avant de verser l'azotate acide de bismuth.

La précipitation de l'acide phosphorique est non-seulement complète, mais aussi d'une sensibilité extrême. On a pu déceler et caractériser

nettement 4 milligramme d'acide phosphorique, qui se trouvait en présence de 120 milligrammes d'alumine libre, dans une dissolution étendue contenant plus de 4 gramme d'acide azotique. Comme la précipitation est très-rapide à chaud, et que la liqueur s'éclaircit presque instantanément, il sera facile de doser l'acide phosphorique par une liqueur titrée d'azotate acide de bismuth. Un tel procédé pourra être fort utile pour l'analyse des produits physiologiques ou industriels.

(M. CHANCEL.)

PHOSPHITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — La composition des phosphites neutres peut être représentée par la formule $(MO)_2HO, PhO^3$; ils se décomposent quand on cherche à leur enlever l'eau qu'ils contiennent. Les phosphites acides ont pour formule $MO, (HO)_2, PhO^3$. (M. WURTZ.)

Tous les phosphites, excepté ceux de potasse et de soude, sont insolubles, ou très-légèrement solubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

Projetés sur des charbons ardents, ils donnent une flamme jaunâtre.

L'acide azotique les convertit en phosphates en dégageant des vapeurs rutilantes.

Tous sont décomposés par la chaleur; ils laissent un résidu de phosphate, en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et de phosphore d'hydrogène gazeux, ou à du phosphore et à de l'hydrogène. Le phosphite d'ammoniaque se transforme, par l'action de la chaleur, en acide phosphoreux hydraté.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — L'acide phosphoreux, libre ou combiné, n'est point altéré quand on le fait bouillir avec une dissolution de potasse.

Les phosphites réduisent avec facilité les sels d'or, d'argent et de mercure, surtout en présence des acides.

Les phosphites solubles forment un précipité dans l'eau de chaux, dans l'eau de baryte, et dans l'acétate de plomb.

PRÉPARATION. — Les phosphites s'obtiennent directement au moyen des bases et de l'acide phosphoreux.

DOSAGE. — Pour déterminer la quantité d'acide phosphoreux contenue dans un composé salin, on fait passer cet acide à l'état d'acide phosphorique; le poids de ce dernier, déterminé par l'une des méthodes employées pour doser cet acide, sert à calculer celui de l'acide phosphoreux renfermé dans la substance analysée.

HYPOPHOSPHITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les hypophosphites sont tous solubles dans l'eau. Leur composition est représentée par $\text{MO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}$; ils ne perdent leur eau qu'en se décomposant. (M. WURTZ.)

Ils présentent beaucoup d'analogie avec les phosphites. Ils réduisent comme eux, et même avec plus de facilité encore, les sels d'or, de mercure et d'argent; ils dégagent de l'hydrogène phosphoré par la chaleur, et communiquent à la flamme de l'alcool une teinte jaune.

Les hypophosphites sont attaqués rapidement par le chlore qui les transforme en phosphates sous l'influence de l'eau; l'acide azotique les change en métaphosphates, en produisant d'abondantes vapeurs rutilantes.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Quand on fait bouillir, avec de la potasse ou de la soude caustique, de l'acide hypophosphoreux, ou un hypophosphite, il se dégage de l'hydrogène pur, et il se forme un phosphate. Cette réaction permet de distinguer les hypophosphites des phosphites, avec lesquels ils ont plusieurs caractères communs.

PRÉPARATION. — L'hypophosphite de baryte s'obtient aisément en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de sulfure de baryum; au moyen de ce sel et d'un sulfate on peut préparer un hypophosphite quelconque.

DOSAGE. — On analyse les hypophosphites de la même manière que les phosphites.

Dans l'analyse des mélanges de phosphates, des phosphites ou d'hypophosphites, on dissout ces sels dans l'eau, ou, s'ils y sont insolubles, dans de l'acide chlorhydrique; on acidifie la liqueur, dans le premier cas, avec de l'acide chlorhydrique, et on procède de la manière suivante: on verse lentement la liqueur dans une dissolution concentrée de bichlorure de mercure; il est indispensable de verser avec précaution, car si l'on ajoutait une grande quantité de la liqueur acide dans la dissolution de bichlorure de mercure, il pourrait arriver que du mercure se séparât à l'état métallique, ce qu'il faut éviter. Il se dépose du protochlorure de mercure, dont la quantité augmente peu à peu. On laisse le liquide exposé pendant plusieurs jours à une très-douce chaleur, parce que les dernières portions du protochlorure de mercure ne se précipitent qu'à la suite d'une digestion prolongée. Le précipité, recueilli sur un filtre préalablement taré, est desséché à une douce chaleur, jusqu'à ce que son poids reste fixe. D'après la quantité obtenue, on calcule celle de l'acide phosphoreux ou celle de l'acide hypophosphoreux qui, tous deux, ont été transformés en acide phosphorique. Une autre portion de la liqueur est

traitée par l'acide azotique, et l'acide phosphorique, dont une partie existait déjà dans le mélange, tandis que l'autre provient de l'oxydation des acides phosphoreux ou hypophosphoreux, est dosé à l'état de phosphate de plomb. (Voyez au *Dosage de l'acide phosphorique.*) Comme on sait, d'après la première expérience, à combien d'acide phosphoreux ou d'acide hypophosphoreux correspond l'acide phosphorique, on n'a plus qu'à déduire cette quantité de la totalité de celle de l'acide phosphorique trouvée, pour connaître combien il existait de cet acide dans le composé salin.

(M. H. ROSE.)

ARSÉNIATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les arsénates présentent une grande analogie avec les phosphates; ces deux classes de sels sont isomorphes (M. MITSCHERLICH); les phosphates et les arsénates correspondants paraissent contenir la même quantité d'eau de cristallisation. Il est plus facile de séparer l'arsenic des arsénates que le phosphore des phosphates.

L'acide arsénique s'unit avec les bases dans les mêmes rapports que l'acide phosphorique.

Les arsénates neutres sont insolubles, à l'exception des arsénates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque.

Les arsénates insolubles se dissolvent dans les acides chlorhydrique et azotique, ainsi que dans les dissolutions qui contiennent des sels ammoniacaux, et surtout du chlorhydrate d'ammoniaque. Les arsénates solubles, ou ceux qui ont été dissous dans l'acide azotique, donnent avec les sels de plomb un précipité qui fond au chalumeau et se décompose ensuite par la chaleur en répandant une très-forte odeur d'arsenic.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les arsénates alcalins forment avec l'azotate d'argent un précipité rouge-brique très-soluble dans les acides; aussi doit-on opérer sur des liqueurs neutres. Les arsénates traités par l'appareil de Marsh donnent des taches brillantes d'arsenic métallique.

Les arsénates solubles précipitent le sulfate de cuivre en bleu verdâtre.

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

L'arséniate de plomb est de tous les arsénates celui qui exige le plus d'acide azotique pour se dissoudre. On profite de cette propriété pour constater la présence d'un arséniate dans un composé insoluble; on le traite par l'acide azotique, et l'on verse de l'acétate de plomb dans la liqueur; il se forme un précipité d'arséniate de plomb que l'on reconnaît facilement en le chauffant avec du charbon qui en dégage de l'arsenic, reconnaissable à son odeur alliée. On distingue de cette manière l'arséniate de plomb du phosphate.

L'acide sulfhydrique précipite en jaune les dissolutions étendues des arsénates dans les acides. Cette précipitation se fait ordinairement avec lenteur. Le précipité est très-soluble dans les alcalis et dans les sulfites alcalins.

PRÉPARATION. — Les arsénates s'obtiennent par double décomposition, au moyen des arsénates alcalins qu'on prépare en saturant l'acide arsénique par les alcalis.

DOSAGE. — Voyez au *Dosage de l'arsenic*.

ARSÉNITES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau, les autres arsénites sont peu solubles ou insolubles.

La plupart des arsénites métalliques sont transformés en arsénates par l'action de la chaleur seule et dégagent de l'arsenic.

Les arsénites dont les bases sont faciles à réduire sont ramenés à l'état d'arséniures quand on les calcine avec du charbon : tel est l'arsénite de cuivre. Les autres, l'arsénite de chaux, par exemple, donnent des oxydes et de l'arsenic qui se volatilise.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — On constate la présence de l'arsenic dans les arsénites en les chauffant avec du charbon, ou en les décomposant par un acide dans l'appareil de Marsh.

Leur dissolution concentrée donne par l'action des acides un dépôt cristallin d'acide arsénieux.

On distingue les arsénites des arsénates au moyen de l'azotate d'argent qui les précipite en jaune clair, et du sulfate de cuivre qui les précipite 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. Ils sont solubles aussi dans les alcalis et surtout dans l'ammoniaque.

Les arsénites traités par un excès d'acide chlorhydrique forment presque instantanément avec l'acide sulfhydrique un précipité d'un beau jaune (AsS^3) soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins.

DOSAGE. — Voyez au *Dosage de l'arsenic*.

CARBONATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Dans les carbonates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 2 à 4. Leur formule générale est MO,CO^2 . Il existe des carbonates acides et des carbonates basiques. Tous les carbonates solubles ont une réaction

alcaline aux réactifs colorés, mais cette réaction est beaucoup plus marquée dans les carbonates neutres ou basiques que dans les carbonates acides.

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.

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 dans l'eau à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

Les bicarbonates alcalins sont moins solubles dans l'eau que les carbonates neutres.

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, à une température suffisamment élevée. Lorsque les carbonates sont décomposables par la chaleur, l'action de la vapeur d'eau accélère leur décomposition.

Le charbon agit sur les carbonates, et les décompose tous, même les carbonates de potasse, de soude et de lithine ; l'oxygène se dégage à l'état d'oxyde de carbone, et la base du sel est en général réduite, à moins que l'on n'opère sur les carbonates alcalino-terreux et terreux.

Le phosphore décompose les carbonates alcalins à une température très-élevée ; il se forme des phosphates et le carbone est mis à nu. Le potassium décompose aussi les carbonates en donnant un dépôt de charbon.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — 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 vivè se manifeste dans la liqueur, et il se dégage un gaz incolore, inodore, qui a la propriété de former 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 ne se constate pas non plus, lorsqu'on ajoute dans une dissolution d'un carbonate alcalin assez peu d'acide pour saturer seulement la moitié de la base ; il se produit alors un bicarbonate.

Certains carbonates naturels, comme les carbonates de baryte, le fer spathique, la dolomie sont quelquefois difficilement attaqués par les acides.

PRÉPARATION. — Les carbonates se préparent le plus souvent par double décomposition au moyen des carbonates alcalins. Les bicarbonates s'obtiennent en faisant agir l'acide carbonique sur les carbonates neutres.

DOSAGE. — L'acide carbonique est presque toujours dosé par différence dans ses combinaisons salines, dont on le déplace soit par calcination, soit par un acide.

La première méthode peut être employée pour analyser les carbonates qu'une température élevée décompose complètement; tels sont ceux de chaux, de magnésie, de zinc, de calcium, de cuivre, etc. Lorsque ces substances sont anhydres, on les porte à une température rouge dans un creuset de platine; dans le cas contraire, et si la substance ne peut pas être desséchée sans perdre de l'acide carbonique, il faut doser directement l'eau à l'aide de l'appareil suivant (*fig. 26*), qui se compose

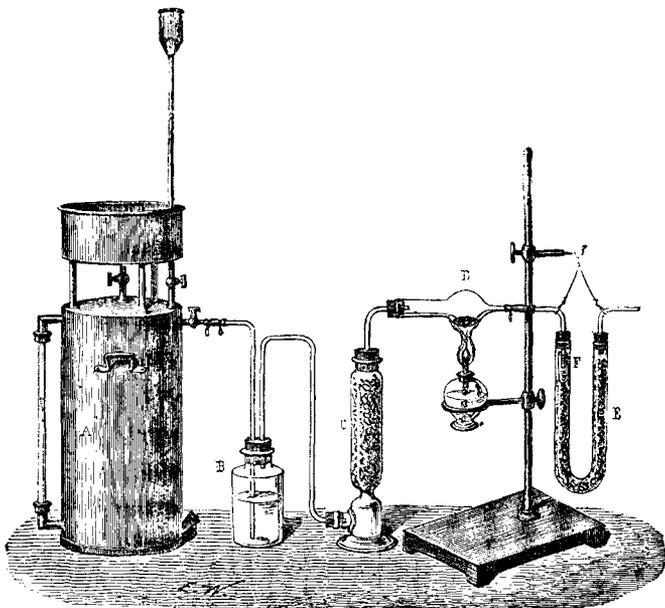


Fig. 26.

d'un tube à boule D dans lequel est introduit un poids déterminé du carbonate hydraté soumis à l'analyse; ce tube communique avec un gazomètre A par l'intermédiaire d'un flacon B plein d'acide sulfurique et d'une éprouvette C garnie de chlorure de calcium. L'air que dégage le gazomètre se dessèche en passant dans le flacon B et l'éprouvette C, et arrive lentement sur la matière chauffée dans le tube D; l'eau se dégage et se condense dans le petit tube E placé à l'intérieur du tube FE plein de ponce imprégnée d'acide sulfurique. L'augmentation de poids du

tube FE, qui avait été préalablement pesé, fait connaître la quantité d'eau contenue dans le carbonate.

La perte de poids du tube D indique la quantité d'eau et d'acide carbonique; connaissant par l'augmentation du tube FE le poids de l'eau, il est facile d'évaluer celui de l'acide carbonique.

Lorsque certains oxydes, tels que ceux de fer, de manganèse, etc., ont la propriété d'absorber l'oxygène de l'air, il faut effectuer la calcination dans un courant d'acide carbonique. La substance est placée dans une nacelle qu'on introduit dans un tube de porcelaine *ab* chauffé sur un fourneau D (*fig. 27*) et communiquant avec un appareil composé d'un

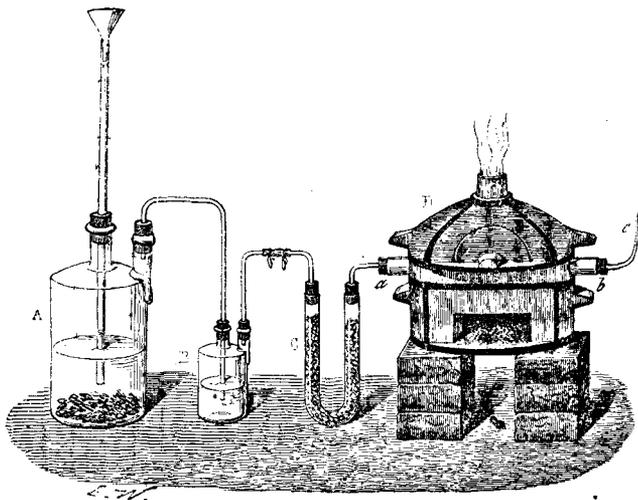


Fig. 27.

flacon tubulé A dans lequel se trouvent de la craie et de l'acide chlorhydrique; l'acide carbonique produit se dessèche dans le flacon B plein d'acide sulfurique et dans le tube C garni de chlorure de calcium, passe sur le carbonate à décomposer dans le tube *ab* et se dégage par le tube effilé *c*.

Les substances anhydres renfermant des carbonates peuvent être analysées en les chauffant au rouge avec 4 fois leur poids de borax récemment fondu. Après le refroidissement on pèse le mélange dont le poids était connu avant l'expérience: la différence permet d'évaluer exactement la quantité d'acide carbonique. (M. DE SCHAFFGOTSCH.)

Le dosage de l'acide carbonique basé sur la décomposition des carbonates par un acide, doit être effectué dans un appareil taré d'où l'acide carbonique ne s'échappe que complètement desséché. Il existe plusieurs appareils pour atteindre ce but, nous n'indiquerons que les deux suivants d'un usage facile et donnant toujours d'excellents résultats (*fig. 28 et 29*). Le carbonate, préalablement pesé, est introduit dans les petits fla-

cons A ou a, et l'acide qui le décomposera dans les tubes B ou b. L'acide employé de préférence est l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; cependant pour les carbonates dont les sulfates correspondants sont in-

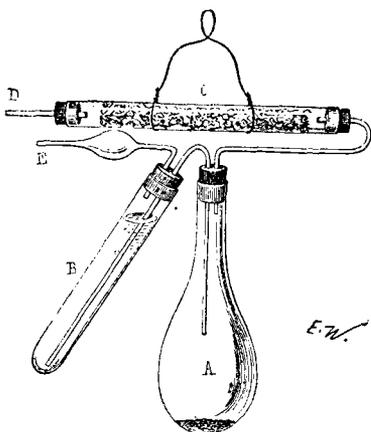


Fig. 28.

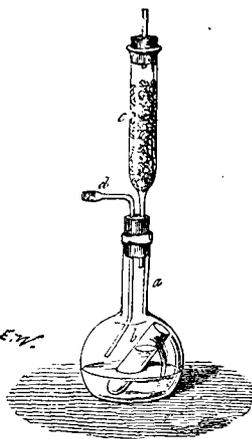


Fig. 29.

solubles, il faut employer de l'acide azotique dilué. C, c sont des tubes remplis de chlorure de calcium. Dans l'appareil représenté par la figure 28 un tube recourbé descendant jusqu'au fond du tube B met celui-ci en communication avec le flacon A. L'appareil étant pesé, on fait passer une petite quantité d'acide dans le flacon A en aspirant légèrement par l'extrémité D; dans l'autre appareil (fig. 29) il n'y a qu'à incliner légèrement le ballon a pour répandre de l'acide sur le carbonate. Dans les deux appareils, on finit par verser tout l'acide sur le composé salin; l'acide carbonique se dégage en traversant les tubes C ou c où il abandonne toute l'eau qu'il a pu entraîner. Lorsque l'effervescence est terminée, il faut chauffer légèrement pour achever la réaction; puis on fait passer un courant d'air dans l'appareil pour expulser tout l'acide carbonique, en adaptant à l'extrémité D un tube d'aspiration et en E un tube à chlorure de calcium, afin de dessécher l'air qui doit parcourir l'appareil (fig. 28); pour l'appareil (fig. 29) le tube dessiccateur sera placé en d et celui d'aspiration communiquera avec le tube c. Au bout d'une demi-heure on pèse: la différence indique la quantité d'acide carbonique que renfermait le sel analysé.

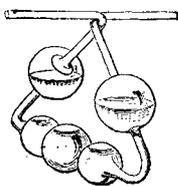


Fig. 30.

L'acide carbonique pourrait également être pesé directement en traitant le carbonate par un acide et recueillant le gaz dans un tube à boules de Liebig (fig. 30) contenant une dissolution de potasse caustique; l'augmentation de poids de ce tube, préalablement taré, permettrait d'évaluer exactement la quantité d'acide carbonique dégagé.

Lorsque le mélange à analyser contient des carbonates et des fluorures, il faut avoir soin d'employer un acide faible, tel que l'acide tartrique, pour décomposer le carbonate.

BORATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — L'acide borique s'unit en un très-grand nombre de proportions avec les bases ; on considère en général comme neutres les borates dans lesquels l'oxygène de la base est à l'oxygène de l'acide comme 1 : 3.

Les borates alcalins sont solubles dans l'eau ; leur dissolution présente toujours une réaction alcaline ; les autres borates sont insolubles ou à peine solubles dans l'eau. Les borates de chaux et de baryte sont très-peu solubles dans l'eau pure, mais ils se dissolvent plus facilement dans l'eau qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque ou du chlorure de calcium ou de baryum.

L'hydrogène, le carbone, le soufre et le phosphore sont sans action sur l'acide borique libre ou combiné avec les bases énergiques ; mais ils peuvent décomposer un grand nombre de borates des dernières familles, en agissant sur les oxydes qu'ils contiennent, et les réduisant à l'état métallique.

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.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — 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.

PRÉPARATION. — Les borates s'obtiennent par double décomposition au moyen des borates alcalins, ou par voie sèche en fondant l'acide borique avec les oxydes métalliques.

DOSAGE. — L'acide borique ne formant pas de combinaisons tout à fait insolubles, il faut le doser par différence dans ses composés salins, soit en précipitant les bases par des réactifs appropriés et évaluant la quan-

tité d'acide borique par la perte obtenue, soit en transformant les borates en sulfates par la méthode suivante : Un poids connu du composé à analyser réduit en poudre fine est délayé avec un excès d'acide fluorhydrique dans une capsule de platine. Après un contact suffisamment prolongé, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré ; puis on chauffe graduellement le mélange jusqu'à ce qu'il soit à une température assez forte pour éliminer l'excès d'acide sulfurique. L'acide borique est transformé en fluorure de bore BoF_3 qui se dégage pendant que les bases restent à l'état de sulfates dont le poids permet de calculer celui de l'acide borique chassé. Le fluorure de calcium peut être substitué à l'acide fluorhydrique, dans la proportion de 4 parties pour 1 partie de la matière à analyser ; cependant l'emploi du spath fluor présente l'inconvénient de laisser une grande quantité de sulfate de chaux, qui rend plus difficile la détermination des bases.

SILICATES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — L'acide silicique se combine avec les bases en un très-grand nombre de proportions, surtout par la voie sèche. On considère, en général, comme des silicates neutres, ceux dans lesquels l'oxygène de l'acide silicique est triple de l'oxygène de la base.

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 3 ou 4 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 insoluble, facile à reconnaître.

Un certain nombre de silicates naturels sont décomposés par l'acide chlorhydrique, soit immédiatement à froid, soit par une digestion prolongée à chaud. L'acide sulfurique concentré attaque presque tous les silicates au bout d'un temps suffisamment long.

L'acide silicique étant fixe, les silicates dont les bases sont irréductibles par la chaleur supportent une température très-élevée sans se décomposer ; en général, la chaleur les fait entrer en fusion : on a remarqué que les silicates contenant plusieurs bases sont toujours plus fusibles que les silicates simples. Le point de fusion d'un silicate multiple est toujours inférieur à la moyenne des points de fusion des silicates simples qui le composent ; souvent même il est inférieur au point de fusion du silicate le plus fusible.

Les silicates simples de chaux et d'alumine sont à peu près infusibles au feu de forge ; les silicates de manganèse, de fer, de plomb, etc., sont au contraire assez fusibles.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — 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 se décompose au contact de l'eau en donnant un dépôt de silice gélatineuse.

Un silicate traité au chalumeau, par le carbonate de soude, fond en un globule limpide : avec le sel de phosphore il forme aussi un globule limpide dans lequel on voit nager des flocons opaques d'acide silicique.

PRÉPARATION. — On obtient généralement les silicates par voie sèche, en soumettant à une température élevée des mélanges de silice et d'oxydes métalliques.

DOSAGE. — Les silicates se divisent en deux classes : 1° les silicates décomposables par les acides minéraux : tels sont le labradorite, l'écume de mer, la stibite, la leucite, la diopside, l'analcite, la chabasite, l'apophyllite ; 2° les silicates indécomposables par les acides minéraux ; tels sont le péridot, le talc, la pierre ponce, le verre, le cristal, la porcelaine, la serpentine, l'amphibole, le mica, le feldspath, la tourmaline, le grenat, le pyroxène.

SILICATES DÉCOMPOSABLES PAR LES ACIDES MINÉRAUX.

La substance à essayer est pulvérisée et mise en digestion à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique ; il faut avoir soin d'agiter pour éviter que la poudre ne s'agglutine.

La silice se sépare tantôt sous forme de gelée, tantôt à l'état pulvérulent ; dans l'un ou l'autre cas l'attaque est terminée lorsqu'on ne sent plus de grains craquer sous l'agitateur. Alors on évapore la liqueur à siccité et on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique : il est indispensable de dessécher complètement la silice pour la rendre tout à fait insoluble ; cependant il ne faudrait pas, pour activer cette dessiccation, chauffer trop fortement le résidu ; dans ce cas, la silice et une partie des bases formeraient des combinaisons qui gêneraient les opérations subséquentes.

La masse refroidie est mise une seconde fois en contact avec de l'acide chlorhydrique qui dissout les bases que le premier traitement avait déjà transformées en chlorures, chlorures décomposés par la calcination précédente. Cette liqueur, additionnée d'eau distillée bouillante, est jetée sur un filtre où le résidu de silice est soumis à un lavage à l'eau chaude. Après une dessiccation complète, la silice est soumise à la calcination dans un creuset de platine préalablement taré, où elle est maintenue pendant un certain temps au rouge vif, puis, le creuset étant refroidi, on le pèse rapidement.

SILICATES INDÉCOMPOSABLES PAR LES ACIDES MINÉRAUX.

Attaque par l'acide fluorhydrique. — 1° *Procédé de Berzelius.* Le composé à analyser, réduit en poudre fine, est placé dans une capsule de platine

où on l'arrose avec une dissolution concentrée d'acide fluorhydrique; l'acide doit être ajouté avec précaution, car la réaction est très-vive; il faut remuer fréquemment avec une spatule de platine, puis ajouter goutte à goutte la quantité nécessaire d'acide sulfurique dilué pour transformer en sulfates toutes les bases; ensuite on évapore jusqu'à siccité, en commençant par une chaleur très-modérée que l'on augmente graduellement. Au début de l'évaporation, il se dégage du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique, l'excès d'acide sulfurique ne se volatilise qu'à une température plus élevée et qui doit aller jusqu'à rougir faiblement le fond de la capsule; après le refroidissement la masse est humectée avec de l'acide chlorhydrique concentré; lorsque cet acide a exercé une réaction suffisante, on ajoute de l'eau qui dissout tout, à l'exception d'un faible résidu d'acide silicique que l'on dessèche et que l'on traite successivement par les acides fluorhydrique, sulfurique et chlorhydrique. La dissolution est alors complète, à moins que la matière essayée ne contienne du plomb, de la baryte ou de la strontiane. La quantité de silice est calculée par différence une fois que toutes les bases ont été dosées directement.

2° *Procédé de Laurent.* Ce procédé consiste à faire arriver l'acide

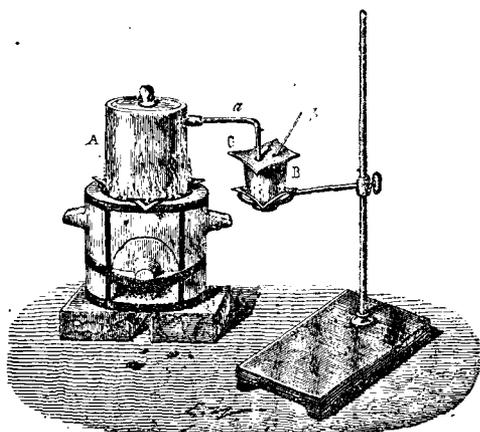


Fig. 31.

fluorhydrique gazeux sur la matière à doser à l'aide de l'appareil suivant (*fig. 31*) qui se compose d'un vase cylindrique en plomb A, fermé hermétiquement par un couvercle à rainure. A la partie supérieure de ce récipient se trouve une petite tubulure dans laquelle s'engage, à frottement, un tube de platine coudé *a* qui plonge dans le creuset de platine B. Pour opérer le dosage on pèse 2 ou 3 grammes du silicate en poudre

fine que l'on introduit dans le creuset en le délayant avec deux ou trois fois son poids d'eau. Le creuset B est recouvert d'une feuille de platine C percée de deux ouvertures dont l'une livre passage au tube *a* et l'autre à la spatule de platine *b* destinée à agiter le silicate. Du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique sont introduits dans le récipient A, sous lequel on place quelques charbons allumés pour faciliter la réaction; l'acide fluorhydrique se dégage et vient se dissoudre dans l'eau que contient le creuset, bientôt il réagit sur le silicate dont le silicium se volatilise à l'état de fluorure. Il faut remuer continuellement et diriger l'opération très-lentement afin d'éviter des projections. L'expérience

dure environ une heure ; quand elle est achevée, il reste une dissolution louche ayant presque l'apparence de l'empois ; on la traite par l'acide sulfurique, et on détermine la quantité de silice comme dans le procédé Berzelius.

3° *Procédé de M. Brunner.* Par cette méthode les silicates sont détruits à l'aide d'une exposition prolongée dans le gaz fluorhydrique. Le silicate réduit en poudre fine est humecté d'eau et introduit dans une capsule en platine que l'on pose sur un trépied en plomb placé dans un récipient en plomb, dans lequel se trouve un mélange de spath-fluor et d'acide sulfurique (fig. 32). On recouvre le récipient d'un couvercle en plomb, et on abandonne le tout pendant une huitaine de jours après avoir eu soin de luter les jointures avec du plâtre. L'opération terminée, la substance est traitée successivement par les acides sulfurique et chlorhydrique comme dans les deux procédés précédents.

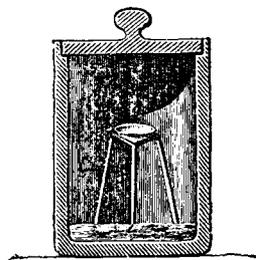


Fig. 32.

Attaque par les carbonates alcalins. — Ce procédé, qui est le plus généralement employé, se pratique de la manière suivante : Un poids déterminé du silicate desséché et réduit en poudre excessivement fine est mélangé intimement, dans un creuset de platine, à 3 ou 4 parties de carbonate de potasse et de soude. Le creuset muni de son couvercle est exposé pendant quelque temps à une température ménagée, puis il est porté au rouge blanc afin de maintenir la masse en fusion pendant une demi-heure environ. L'opération achevée, il faut refroidir brusquement le creuset en le posant sur une plaque de fer, détacher la masse, et la traiter par l'eau et l'acide chlorhydrique ainsi que celle qui serait restée adhérente au creuset. L'analyse se trouve réduite au cas d'un silicate décomposable par un acide.

Attaque par le carbonate de baryte. — Un mélange intime de 1 partie de silicate avec 4 parties de carbonate de baryte est chauffé au rouge intense pendant une demi-heure. La masse refroidie est dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis, la silice est séparée par la méthode employée au dosage des silicates décomposables par les acides.

Attaque par le carbonate de chaux. — Par la méthode suivante, on analyse un silicate en une seule opération ; si l'on y introduit une matière étrangère, c'est en quantité pesée sous deux formes, et la comparaison des deux poids suffit pour en constater la pureté. C'est la chaux qui sous le moindre poids rend les matières inattaquables le plus facilement solubles et fusibles à basse température. Employée en petite quantité, la chaux donne, avec les matières silicatées ou alumineuses, un verre fusible parfaitement limpide et transparent lorsqu'il n'y a pas de métaux colorés ; sa fusion est aussi tranquille que celle du verre ordinaire, parce qu'aucun gaz ne se dégage avant et après sa formation. Cette propriété

fait qu'on peut attaquer 2 ou 3 grammes de silicate dans un creuset très-petit et, par cela même, très-facile à porter à une température élevée. L'exactitude est telle, qu'on peut retrouver, à 1 milligramme près, la chaux que l'on a ajoutée à une matière qui n'en contient pas : par conséquent, on peut doser cette base dans les matières qui en contiennent naturellement. L'expérience prouve qu'une petite quantité de chaux introduite dans un silicate, en le rendant soluble dans les acides, n'en laisse pas moins les alcalis à l'état de combinaison avec la silice et ne nuit pas à leur fixité. Voici comment on opère ces attaques par la chaux : Le silicate, grossièrement pulvérisé au tas d'acier et passé au tamis de soie, est mis en digestion avec une petite quantité d'acide azotique très-étendu, puis lavé et séché. Le silicate calciné (afin de déterminer la perte en eau) est introduit dans un très-petit creuset de platine préalablement taré : un creuset du poids de 5 à 6 grammes suffit pour attaquer 3 grammes de matière. On met ensuite du carbonate de chaux pulvérulent ; alors, au-dessus du silicate, après avoir chauffé à 200°, sans dépasser beaucoup cette température, on mélange ces substances avec le plus grand soin, au moyen d'une petite spatule de platine, puis, avec les barbes d'une plume de corbeau, on nettoie la spatule et les parois du creuset qu'on isole même un peu, en faisant passer les barbes de la plume entre la matière et le creuset jusqu'à une petite profondeur ; toute cette opération n'a rien dû faire perdre de son poids au mélange : remis sur le plateau de la balance, il doit plutôt avoir soumis une légère augmentation de poids, due à l'eau hygrométrique. On fond ensuite ce verre sur une *lampe-forge* ; il faut que la matière ainsi fondue soit limpide, porte toutes les apparences de l'homogénéité déterminée par une limpidité parfaite, ait le même poids que le mélange entièrement fritté, et que ce poids soit tel, qu'il dénote pour la chaux une pureté absolue. Quand on fond des silicates à oxydes métalliques altérables, on remarque, en général, que cette altérabilité est excessivement faible dans l'atmosphère si restreinte d'un petit creuset ; mais elle peut être constatée par la balance avec une précision extrême (quand déjà on s'est assuré que le carbonate de chaux employé perd le poids théorique) en comparant le poids réel du verre avec le nombre qu'on obtient et ajoutant le poids de la matière employée au poids de la chaux calculée. Cet élément est essentiel à déterminer, afin qu'on fixe plus tard l'état d'oxydation des métaux dans la matière primitive et aussi pour qu'on puisse connaître exactement la quantité de chaux qui se trouve artificiellement dans la matière attaquée.

On extrait ensuite le verre qui se détache toujours seul et entièrement lorsqu'il ne contient pas de fer ; quand il en renferme, on déforme successivement dans deux ou trois directions, le creuset de platine qui se répare ensuite avec une très-grande facilité. On pulvérise la masse assez grossièrement dans un mortier d'agate recouvert d'un linge fin, auquel on fait un trou pour laisser passer le pilon. En frappant légèrement sur

le pilon, avec un très-petit maillet, on concasse le verre et on le broie le moins possible ; on peut ainsi ne perdre que quelques milligrammes de la substance si elle est précieuse. Cette petite opération mécanique pourrait être supprimée, car le verre s'attaquerait jusqu'au centre ; toutefois, la dissolution, au lieu d'être complète au bout de quelques minutes, exigerait plusieurs heures. Lorsque le verre est pulvérisé, il suffit de dix minutes de contact avec de l'acide azotique que l'on agite constamment pour que la liqueur soit solidifiée par de la silice en gelée parfaitement limpide et incolore, ce qui est la seule garantie de sa pureté.

On peut effectuer l'analyse sur une partie du verre que l'on peut préparer en assez grande quantité pour qu'il puisse servir à plusieurs opérations.

Voici les quantités de chaux à employer dans quelques cas :

	QUANTITÉ de chaux pour 1 p. de matière.	QUANTITÉ de carbonate de chaux corresp. pour 1 p. de mat.
Roches feldspathiques, porphyritiques, etc.	0,15 à 0,2	0,3 à 0,4
Minéraux analogues aux feldspaths.....	0,23	0,4
Silicates d'alumine (disthène, etc.).....	0,3 à 0,4	0,5 à 0,7
Corindon, aluminates, etc	0,4 à 0,5	0,8 à 0,11

Plus la proportion de chaux à ajouter est grande, plus la chaleur nécessaire à la fusion et à la production d'un verre homogène s'élève. Dans l'attaque on pèse la chaux d'abord sous la forme de carbonate et ensuite à l'état de chaux, et la différence entre les deux poids doit être rigoureusement les $\frac{22}{100}$ du poids du carbonate de chaux. L'équivalent de la magnésie, seule substance que l'on peut craindre d'y avoir laissée, est assez différent de l'équivalent de la chaux pour que cette épreuve soit décisive.

(M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

Quand les silicates sont accompagnés de fluorures et de phosphates, voici le moyen de séparer ces corps quantitativement : Le composé à doser est introduit dans un ballon avec de l'acide sulfurique en excès ; on adapte aussitôt au ballon un tube à chlorure de calcium, puis on pèse cet appareil très-promptement. Alors, en chauffant le ballon, la réaction commence, il se dégage du fluorure de silicium, dont il faut enlever les dernières traces au moyen d'une petite pompe à air. La perte de poids de l'appareil indique quel est celui du gaz dégagé ; ce poids sert à évaluer celui du fluor et de la silice. On dose ensuite par les procédés ordinaires l'acide phosphorique renfermé dans le résidu.

(M. WÖHLER.)

Si le corps à analyser ne contenait qu'une petite quantité de silice relativement au fluor, il serait nécessaire d'en ajouter un poids déterminé qu'on déduirait ensuite de celui que donne l'analyse.

Voici la description de la lampe-forge imaginée par M. H. Deville pour produire de hautes températures dans l'analyse chimique et plus particulièrement dans l'attaque des silicates par la chaux ou dans les expé-

riences qui se font au moyen de creusets de petite dimension : un creuset de 10 à 15 centimètres cubes peut être porté à la température d'un essai de fer ; on y fond facilement un fil de platine de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, qui sert de triangle, si l'on oublie de le charger de son creuset. Les feldspaths, l'albite sont fondus et deviennent très-liquides ; l'émeraude elle-même fond dans les parties inférieures d'un petit creuset de platine. Le combustible employé est l'essence de térébenthine à l'état de vapeur. L'appareil se compose de trois pièces principales (fig. 33) : un flacon

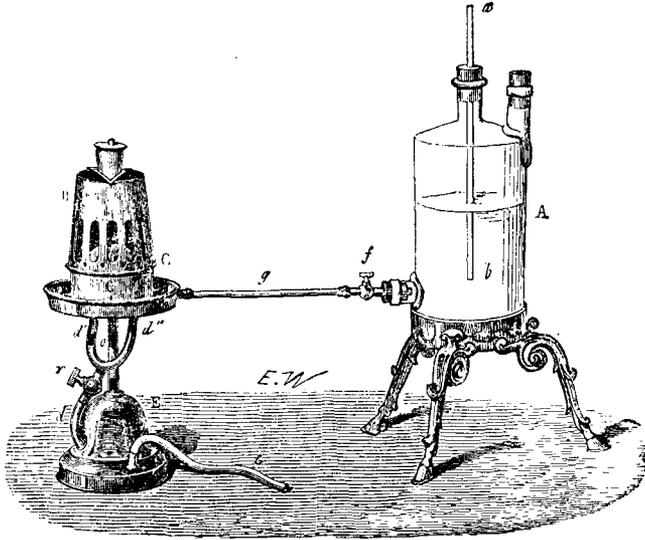


Fig. 33.

à niveau constant A communiquant, par un tube *g*, avec le réservoir CC à essence de térébenthine ou la lampe proprement dite, laquelle communique par les tubes *d*, *d'* avec un appareil à distribution d'air E qui alimente en même temps le chalumeau *o*.

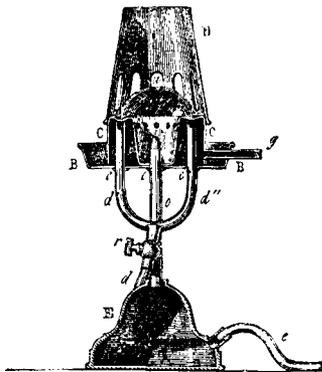


Fig. 34.

L'espace annulaire CC est fermé de toutes parts : en haut et latéralement par une plaque épaisse en cuivre repoussé, à laquelle on fait prendre les courbures et en général la forme indiquées par la figure 34 ; en bas par une lame de cuivre BB, relevée extérieurement de manière à former autour de la lampe un petit godet dans lequel on verse de l'eau : la lame BB est percée de trois trous qui laissent passer les deux tubes *d'*, *d''* et le chalumeau *o*. Le tube *g* perce d'abord le godet extérieur B et pénètre dans l'intérieur de la lampe par

la soudure C. La paroi intérieure *ii*, courbée en forme de coupe allongée, est percée en *t* de trous qui ont de 3 à 4 millimètres de diamètre et qui sont au nombre de huit.

La lampe est surmontée par une cupule libre *u* qui s'appuie sur une rainure ménagée dans la partie supérieure de la lampe, et qui est ouverte à sa partie supérieure pour donner issue à la flamme et au jet de chalumeau dont le prolongement passe par le centre de cette ouverture ; elle doit avoir 23 millimètres de diamètre. Enfin une cheminée un peu conique D, de 75 millimètres de hauteur, s'ajuste sur le tout ; elle doit être à sa base très-largement découpée par des ouvertures pour laisser passer une très-grande quantité d'air.

L'extrémité supérieure du chalumeau *o* doit être munie d'un ajutage mobile fixé à vis percé d'un trou qui doit avoir $2\frac{1}{2}$ millimètres ; il faut que l'ouverture du chalumeau soit placée au-dessus des trous *u* à une distance verticale d'au moins 5 millimètres.

Les tubes *d*, *d'* destinés à porter l'air au-dessus de la surface de l'essence de térébenthine dans la lampe, se réunissent en un seul tube *d*, qui est muni d'un robinet *r* et qui vient aboutir au réservoir E. Celui-ci communique par le tube *e*, avec un soufflet capable de lancer de l'air avec une pression de 7 à 8 centimètres de mercure.

Il faut, lorsque la lampe doit marcher, que la partie inférieure du tube *ab* (*fig. 33*) soit placée à 5 millimètres exactement au-dessous du niveau des ouvertures *u* (*fig. 34*). Autrement, ou l'essence pourrait s'extravaser, ou bien elle pourrait s'enflammer dans l'espace annulaire *ii* ; cette circonstance ne présente aucun danger, mais elle nuit à l'opération.

On ouvre le robinet *f* (*fig. 33*) et on le ferme dès que le niveau s'est établi dans le flacon A et dans la lampe C. On verse de l'eau dans le godet BB qui entr'ouvre cette lampe, et on la fait bouillir quelque temps en chauffant la partie inférieure *ccc* avec une petite lampe à alcool. Alors on donne le vent au moyen du soufflet et l'on ouvre peu à peu le robinet *r* ; en même temps on approche la flamme de la lampe à alcool des ouvertures de la cheminée D, et si l'eau du godet a été maintenue assez longtemps en ébullition, on voit se développer un jet de flamme rougeâtre et tranquille qui brûle sans *flamber* : sinon on ferme le robinet *r* et l'on continue à faire bouillir l'eau jusqu'à ce que l'essence de térébenthine de la lampe soit portée à une température de 100°. Quand on a enflammé le jet, on augmente peu à peu l'ouverture du robinet *r* et on fait varier la vitesse du vent fourni par le soufflet jusqu'à ce que, la lampe étant en pleine activité, on ait déterminé convenablement les conditions qui sont nécessaires à la production de la plus haute température possible. Quelques instants après avoir allumé la lampe, on ouvre le robinet *f* (*fig. 33*). On n'a plus qu'à faire mouvoir la pédale du soufflet ; la lampe continue à marcher, la chaleur qu'elle développe suffisant à l'échauffement de l'essence. Pour éteindre la lampe, il suffit de fermer le robinet *r* et ensuite le robinet *g*.

POTASSIUM.

ÉQUIVALENT : $K = 488,93$.

HISTORIQUE. — Le potassium a été isolé, en 1807, par Humphry Davy. Cette découverte, l'une des plus importantes que l'on trouve dans l'histoire de la chimie, a fait connaître la véritable nature des alcalis et des terres. Les propriétés du potassium furent ensuite étudiées avec le plus grand soin par Gay-Lussac et Thenard, qui firent connaître les premiers un procédé pratique pour préparer ce métal.

PROPRIÉTÉS. — Le potassium est solide à la température ordinaire, et possède l'éclat métallique; fondu dans l'huile de naphte, il est d'un blanc d'argent, mais lorsqu'on l'expose à l'air, il se ternit rapidement et devient d'un gris bleuâtre. Il est plus mou que la cire, et peut se pétrir entre les doigts; on ne doit le manier que sous l'huile de naphte, parce qu'à l'air le potassium pourrait s'enflammer par le frottement ou la compression, même à la température ordinaire. La densité du potassium est 0,865 à 15°; elle est donc plus faible que celle de l'eau et un peu plus forte que celle de l'huile de naphte.

Les observations recueillies jusqu'à présent font supposer que le potassium cristallise dans les formes du système régulier. Pleysschl dit avoir obtenu une fois, pendant la distillation du potassium, une petite masse attachée au col de la cornue et recouverte de cristaux cubiques.



Fig. 35.

Le potassium est, après le mercure, le plus fusible de tous les métaux : il entre en fusion à 58°; il est volatil à une température inférieure au rouge. On le volatilise dans un tube de verre à la flamme d'une lampe à alcool (*fig. 35*); on reconnaît 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 s'oxyde au contact de l'air; lorsqu'on élève sa température, qu'on le touche, par exemple, avec une tige de fer rouge, il brûle avec rapidité et se transforme en protoxyde de po-

tassium (potasse). Mais lorsque l'oxydation du potassium se fait lentement et à froid, il se produit du sous-oxyde de potassium. En présence d'un excès d'oxygène, et à l'aide de la chaleur, le potassium se transforme au contraire en peroxyde de potassium.

Le potassium se conserve sans altération dans l'oxygène ou l'air atmosphérique parfaitement secs.

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, 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. Cette expérience doit être faite dans un vase un peu profond (*fig. 36*), afin de mettre l'opérateur à l'abri des projections du potassium incandescent.

La réaction du potassium sur l'eau produisant une température très-élevée, l'hydrogène s'enflamme au contact de l'air et reproduit de l'eau.

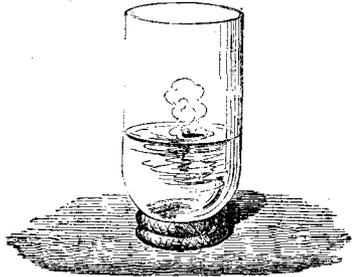


Fig. 36.

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. 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 un flacon rempli de ce gaz.

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 combinaisons ; elle a permis d'isoler plusieurs corps simples, tels que le silicium, le bore, l'aluminium, le magnésium, etc. Le potassium décompose la plupart des oxydes et des sels métalliques à une température peu élevée, et souvent avec dégagement de chaleur et de lumière.

Le potassium se combine directement avec la plupart des métalloïdes, le soufre, le phosphore et l'arsenic, etc.

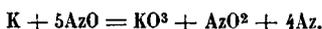
Le potassium, maintenu en fusion en présence de l'hydrogène, absorbe ce gaz et forme une combinaison qui renferme environ 1 équivalent d'hydrogène et 4 équivalents de potassium ; ce composé se détruit à une température très-peu supérieure à celle qui détermine sa formation. L'*hydrure de potassium* est d'un gris terne, sans éclat métallique ; il brûle vivement dans l'oxygène ou dans l'air à une température peu élevée ; il décompose l'eau à froid, comme le potassium. Le mercure détruit cette

combinaison, même à la température ordinaire, en dégageant de l'hydrogène et en formant un amalgame de potassium.

Le protoxyde et le deutoxyde d'azote sont décomposés par le potassium à l'aide de la chaleur; il se produit d'abord du peroxyde de potassium qui se transforme ensuite en azotite de potasse :



nous verrons plus loin que cette dernière réaction ne s'opère qu'en présence du deutoxyde d'azote; mais dans le premier cas le potassium fait d'abord passer le protoxyde d'azote à l'état de deutoxyde :



Le potassium s'enflamme au contact des vapeurs d'acide hypo-azotique.

Le potassium décompose l'oxyde de carbone à la température rouge; il se forme du rhodizonate de potasse, un dépôt de charbon et un corps noir dont la nature est mal connue, et qui paraît être une combinaison d'oxyde de carbone et de potassium. Ce corps qui se forme pendant la préparation du potassium s'enflamme souvent au contact de l'air et de l'eau, en donnant lieu à de violentes explosions; il est la cause des obstructions des appareils dans la préparation du potassium, et occasionne ainsi des accidents quand l'opération est mal dirigée. Il se produit surtout en quantité notable quand le mélange qui doit servir à la préparation du potassium contient une proportion trop forte de charbon.

Les acides phosphorique, borique, silicique, carbonique, etc., sont décomposés par le potassium à une température élevée. Il en est de même du fluorure, du chlorure de silicium, du fluorure de bore, etc. Plusieurs oxacides formés par les métalloïdes, l'acide sulfureux, par exemple, sont décomposés, même à froid, par le potassium; mais la réaction est beaucoup plus vive à une température élevée. Les hydracides sont facilement décomposés par le potassium.

Le gaz ammoniac est absorbé par le potassium en fusion; une certaine quantité d'hydrogène est mise en liberté: cette quantité correspond à 1 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de potassium; il se forme, en outre, un corps particulier, fusible, d'un vert-olive foncé, qui se décompose au contact de l'eau en potasse et en ammoniaque. A la chaleur rouge, cette matière se décompose, mais elle ne dégage que les $\frac{3}{5}$ ^{es} du gaz ammoniac primitivement absorbé par le potassium, et laisse un résidu noirâtre qui paraît être de l'*azoture de potassium*. Elle brûle avec vivacité quand on la chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène. Sa composition correspond à la formule AzH^2K . (GAY-LUSSAC et THENARD.)

Le potassium décompose à l'aide de la chaleur les fluorures d'argent et de plomb; mais il est sans action sur les fluorures de sodium et de calcium.

Le potassium paraît se combiner avec le bore lorsqu'on réduit l'acide

borique par le potassium : en effet, dans cette réaction, on obtient une masse brune qui, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène ; ce gaz doit probablement sa production à une certaine quantité de potassium que le bore a retenue. L'acide silicique, réduit par le potassium, donne également une masse brune qui décompose l'eau en donnant naissance à un dépôt de silice et à un dégagement d'hydrogène. Si la combinaison contient du potassium en excès, on obtient du silicate de potasse, qui se forme par l'oxydation du silicium et du potassium aux dépens de l'eau.

(BERZELIUS.)

PRÉPARATION. — Davy isola le potassium en soumettant l'hydrate de potasse à l'action d'une forte pile. Il pratiqua, dans un morceau de potasse hydratée *e* (fig. 37), une cavité qu'il remplit de mercure ; il plaça

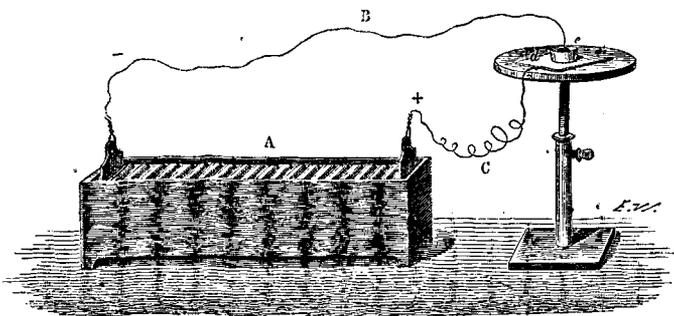


Fig. 37.

le fragment de potasse sur une plaque de platine *d* qu'il fit communiquer avec le pôle positif C d'une pile à angles de 150 couples A, tandis que le pôle négatif B 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, pendant que le potassium et l'hydrogène se portèrent au pôle négatif.

Le potassium, rencontrant du mercure au pôle négatif, forma un amalgame avec ce dernier métal ; 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 : aussi prépare-t-on toujours 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. 38).

On prend un canon de fusil CBA, dont l'intérieur a été bien décapé

avec du sable et de l'eau acidulée, et qui est recourbé comme le représente la figure; on le recouvre dans la partie CA d'une couche de 1 à

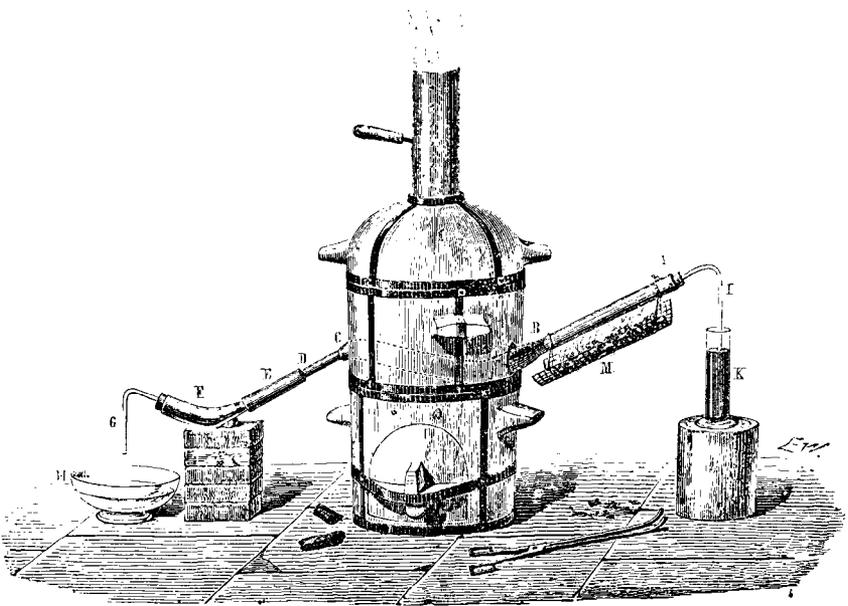


Fig. 38.

2 centimètres d'un lut formé de 1 partie de terre à potier et de 5 parties de sable fin.

On le remplit de C en A de tournure de fer bien découpée; on le place dans un fourneau à réverbère, qui contient ordinairement deux tubes semblables, et l'on met dans la partie AB des fragments d'hydrate de potasse (120 gr. environ). A l'extrémité A est adapté un-tube de verre I qui plonge dans une éprouvette K remplie de mercure, et l'on fait communiquer l'extrémité C avec un récipient de cuivre FE formé de deux pièces qui entrent à frottement l'une dans l'autre. Ce récipient porte à son extrémité un tube de verre G, destiné à laisser dégager les gaz. Comme l'opération exige une température très-élevée, on fait arriver la buse d'un bon soufflet dans le cendrier du fourneau.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, et qu'on a bien luté toutes les jointures du fourneau, on chauffe 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 le canon de fusil est porté à la plus haute température possible, on enlève le linge mouillé et l'on place quelques charbons sur la grille M. 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 la potasse,

tandis que le potassium mis à nu se volatilise et se condense dans le récipient. On doit avoir soin de chauffer le tube AB par parties, en allant de B vers A, de manière que la potasse arrive peu à peu sur la tournure de fer.

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

Pendant l'opération, les gaz doivent se dégager par le tube G. S'il se faisait une obstruction dans l'appareil, les gaz s'échapperaient par le tube D qui sert de tube de sûreté. Cent grammes d'hydrate de potasse produisent environ vingt-cinq grammes de potassium parfaitement pur. L'opération doit durer au plus une heure, à partir du moment où l'on fait fondre la potasse.

La partie CA renferme toujours de la potasse non décomposée et qui paraît être combinée avec de l'oxyde de fer; une grande partie du fer est restée à l'état métallique. La quantité de potasse non décomposée peut s'élever à plus de la moitié du poids de la potasse employée dans l'opération.

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

Le procédé de M. Brunner 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 contenant de l'huile de naphte.

L'appareil est disposé de la manière suivante (*fig. 39*). On introduit dans une bouteille de fer forgé A, qu'on choisit parmi celles qui servent à transporter le mercure, 800 à 900 grammes d'un mélange de 1 partie de charbon et de 4 parties de carbonate de potasse provenant de la calcination du tartre brut. Le mélange ainsi préparé doit être léger et poreux; on le réduit en morceaux de la grosseur d'une noisette. On visse au col de la cornue un canon de fusil B de 30 centimètres de longueur, qui communique avec un récipient de cuivre C, rempli d'huile de naphte et disposé de telle manière que l'on puisse, avec une tige, qu'on introduit par la tubulure *a*, déboucher le canon du fusil et l'empêcher de s'obstruer. La partie supérieure du récipient porte un tube *b* qui permet aux gaz de se dégager. Un courant d'eau amené d'un réservoir par le tube *r* coule continuellement sur le récipient C.

La cornue est recouverte d'un lut réfractaire; elle est placée, sur deux barres de fer horizontales, dans un fourneau à vent construit en briques très-réfractaires et muni d'une cheminée dont le tirage est énergique; on le charge par la partie supérieure, en D, d'abord avec du charbon de bois, puis avec un mélange de charbon et de coke.

On commence par chauffer fortement la cornue et l'on n'adapte le

réceptient que lorsque les vapeurs de potassium commenceront. Il est bon d'enflammer l'huile de naphte contenue dan

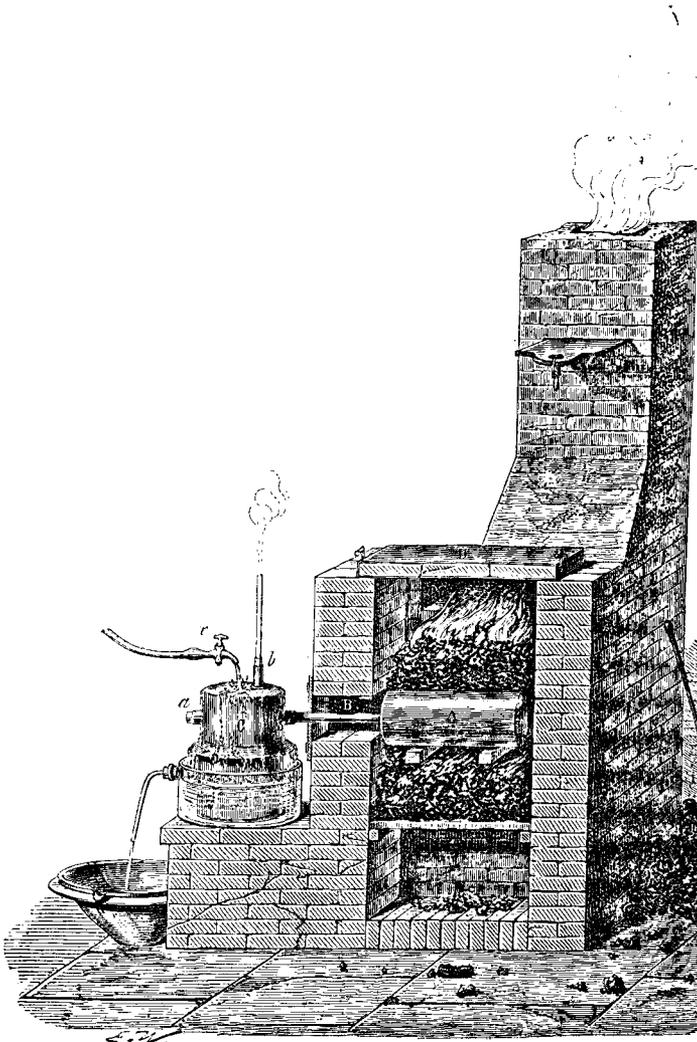


Fig. 39.

pour absorber l'oxygène de l'air qu'il renferme et éviter l'oxyde de potassium.

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur, il contient toujours un peu de naphte. Pour le purifier, on commence par le filtrer dans un filtre, puis on le distille dans un vase dans une cornue de verre réfractaire recouverte d'un lut au charbon. Les vapeurs sont condensées dans l'huile de naphte.

Une opération dure environ trois heures et donne au plus 25

de potassium. Cette méthode est d'une exécution plus facile que la précédente, mais elle donne un métal moins pur. Comme les 900 grammes du mélange de charbon et de carbonate de potasse renferment environ 267 grammes de potassium, on voit qu'on perd plus de 100 grammes de potassium par suite de l'action de ce métal sur l'oxyde de carbone.

MM. Mareska et Donny ont encore apporté quelques perfectionnements à l'extraction du potassium d'après le procédé Brunner. Ces chimistes remplacent le récipient cylindrique par un récipient ayant la forme d'une boîte allongée et aplatie C (*fig. 40*) ouverte à ses deux extrémités, et dont l'une se termine en col arrondi pour pouvoir s'adapter au tuyau B de la cornue A (*fig. 41*). Il est construit en fer la-

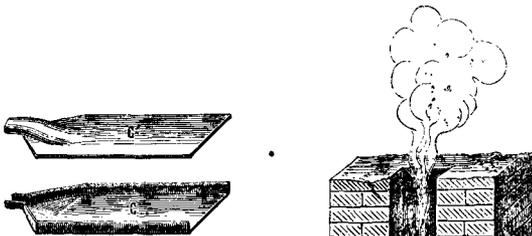


Fig. 40.

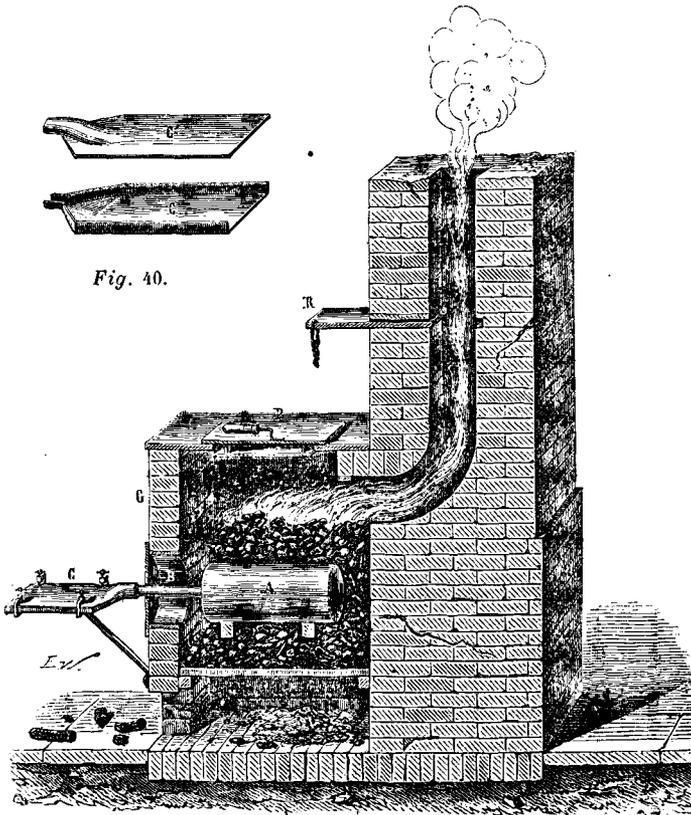


Fig. 41.

miné d'une épaisseur de 4 millimètres; sa longueur est de 30 centimètres, il a 12 centimètres de largeur sur une hauteur de 6 millimètres, non compris l'épaisseur des parois. Le col n'a que 1 centimètre de longueur, et le bord en est taillé en biseau à l'intérieur, pour pouvoir s'appliquer exactement au bord du tuyau de la cornue, qui, extérieurement, se termine également en biais. Le potassium condensé dans ce récipient

s'en extrait facilement, toute la paroi supérieure, y compris la moitié du col, étant mobile et servant ainsi de couvercle. Pendant l'opération, le couvercle est maintenu fixe sur la boîte à l'aide de quatre vis de pression. MM. Mareska et Donny suppriment le lit argileux destiné à recouvrir la cornue; lorsqu'elle est au rouge sombre, ils la saupoudrent de borax pulvérisé; il se forme ainsi un enduit vitreux qui s'étale uniformément sur la cornue et la préserve ainsi de l'oxydation.

Le procédé que nous indiquerons pour la fabrication du sodium peut également être appliqué à l'extraction du potassium.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le potassium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme trois oxydes qui ont pour formules :

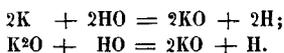


Le sous-oxyde et le peroxyde de potassium sont sans intérêt; il n'en est pas de même du protoxyde, que l'on nomme *potasse*, et qui est une des bases les plus importantes.

SOUS-OXYDE DE POTASSIUM. K^2O .

Ce sous-oxyde s'obtient en exposant à l'air humide, dans un flacon fermé par un bouchon de liège, des plaques de potassium présentant une grande surface. On peut encore le préparer en chauffant à la température de 300° un mélange de potassium et de potasse.

Lorsqu'on met cet oxyde en contact avec l'eau, il la décompose sans inflammation, et dégage deux fois moins d'hydrogène que le potassium pur :



Le sous-oxyde de potassium est un corps solide, très-cassant, d'un gris bleuâtre, qui décompose l'eau à la température ordinaire et qui s'enflamme à la température de 25 à 30°, au contact de l'air et surtout dans l'oxygène, et se transforme en un mélange de potasse et de peroxyde de potassium.

PEROXYDE DE POTASSIUM. KO^3 .

On prépare cet oxyde :

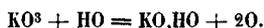
1° En chauffant du potassium dans un excès d'oxygène. Le métal doit être placé dans une petite capsule d'argent; le verre et le platine seraient fortement attaqués. On peut aussi faire brûler dans l'oxygène du sous-oxyde de potassium; dans ce cas il n'y a pas d'inconvénient à se servir d'une petite capsule de platine, parce que l'éléva-

tion de température n'étant pas considérable, ce métal ne s'oxyde pas.
(GAY-LUSSAC et THENARD.)

2° En maintenant de l'hydrate de potasse en fusion au contact de l'air dans un creuset d'argent.

Le peroxyde de potassium est un corps solide, d'une couleur jaune quand il est pur; mêlé avec un peu d'oxyde de platine, il prend une teinte brune. Il est fusible au rouge et cristallise en lamelles par le refroidissement.

Il est décomposé par l'eau qui le transforme en hydrate de potasse en dégagant de l'oxygène :



Le peroxyde de potassium peut être considéré comme un oxydant énergique; il détone lorsqu'on le chauffe avec des matières organiques.

Il est réduit à une température peu élevée par l'hydrogène, et devient même incandescent. Le phosphore, le soufre, le charbon, décomposent le peroxyde de potassium, à une température plus ou moins élevée, en formant du phosphate, du sulfate ou du carbonate de potasse. Le peroxyde de potassium oxyde les acides sulfureux et phosphoreux et les transforme en acides sulfurique et phosphorique. Les métaux oxydables, et surtout l'étain, le fer, le zinc, l'antimoine, le cuivre, décomposent le peroxyde de potassium à la chaleur rouge. Le potassium le ramène à l'état de potasse, dans les mêmes circonstances.

Le peroxyde de potassium peut décomposer l'ammoniaque, et faire passer son hydrogène à l'état d'eau. Il forme de l'azote de potasse quand on le chauffe en présence du bi-oxyde d'azote; le protoxyde d'azote est sans action sur lui.

PROTOXYDE DE POTASSIUM. — POTASSE. KO.

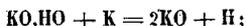
K.....	488,93	83,02
O.....	100,00	16,98
	588,93	100,00

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 1 équivalent de potassium, 488,93 avec 100 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, il se dégage de l'hydrogène :



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

L'oxyde de potassium anhydre 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.

KO.....	588,93	83,96
HO.....	112,50	16,04
	701,43	100,00

La potasse hydratée, appelée ordinairement *potasse*, est blanche, caustique, très-alkaline, onctueuse au toucher ; elle attaque rapidement la peau : dans son contact avec les substances organiques, elle développe une odeur particulière qui est celle de la lessive.

La potasse agit sur le plus grand nombre des corps organiques, et les détruit promptement. Elle décompose ou dissout un grand nombre de substances animales, telles que les poils, la soie, etc. ; elle saponifie les corps gras.

La potasse entre en fusion au-dessous du rouge, et se volatilise ensuite sous forme de 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. Il se combine avec l'eau et produit au contact de ce liquide un dégagement de chaleur qui peut dépasser 100° ; il se forme ainsi un nouvel hydrate qui a pour formule KO,5HO, et qui peut cristalliser en rhomboèdres aigus, dont les arêtes sont ordinairement remplacées par des faces. Ces cristaux, placés dans le vide, perdent de l'eau et deviennent (KO)²,3HO. (M. WALTER.)

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 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 l'excès d'eau que contient cet hydrate, il suffit de le fondre au rouge sombre dans un creuset d'argent ; il se dégage de l'eau, 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.

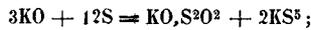
La potasse dissout l'alumine et la silice, attaque le verre et la porcelaine : aussi ne faut-il jamais concentrer la potasse dans des vases de verre ou de porcelaine ; cette opération doit être faite dans des capsules d'argent.

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

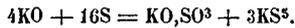
L'hydrogène et l'azote sont sans action sur la potasse.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur des fragments de potasse légèrement chauffés, le chlore se substitue à l'oxygène pour former du chlorure de potassium, et il se dégage de l'oxygène et de l'eau. L'action du chlore sur la potasse en dissolution dans l'eau sera décrite en parlant du chlorate et de l'hypochlorite de potasse.

Le soufre agit sur l'hydrate de potasse pour produire du sulfure de potassium; l'oxygène de la potasse se combine avec une portion du soufre, et forme, selon la température, de l'acide sulfurique ou de l'acide hyposulfureux; en opérant à une température qui ne dépasse pas 200°, on obtient un mélange d'hyposulfite de potasse et de pentasulfure de potassium :



Si la réaction se fait au rouge, il se forme du sulfate de potasse et encore du pentasulfure de potassium :



Le phosphore, en agissant sur la potasse, forme de l'hypophosphite de potasse et un phosphure de potassium qui est décomposé par l'eau, et donne du gaz phosphoré spontanément inflammable.

Le charbon décompose l'hydrate de potasse sous l'influence de la chaleur; il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du potassium.

Un assez grand nombre de métaux peuvent aussi décomposer la potasse, absorber son oxygène et éliminer le potassium. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé de préparation du potassium avec la potasse et le fer.

La table suivante indique, d'après la densité d'une dissolution de potasse, la quantité d'alcali qu'elle contient :

DENSITÉ de la DISSOLUTION.	QUANTITÉ de potasse CORRESPONDANTE	DENSITÉ de la DISSOLUTION.	QUANTITÉ de potasse CORRESPONDANTE	DENSITÉ de la DISSOLUTION.	QUANTITÉ de potasse CORRESPONDANTE
1,68	0,512	1,40	0,344	1,23	0,195
1,60	0,467	1,39	0,324	1,19	0,162
1,52	0,429	1,36	0,291	1,15	0,130
1,47	0,396	1,33	0,263	1,11	0,098
1,44	0,368	1,28	0,231	1,06	0,047

(DALTON.)

PRÉPARATION. — On retire la potasse du carbonate de potasse : ce sel peut être obtenu par différentes méthodes.

Les cendres des végétaux contiennent différents sels de potasse, et principalement du carbonate de potasse. En traitant les cendres par

l'eau, on enlève en grande partie la potasse combinée avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et silicique ; et le résidu insoluble des cendres se compose principalement de silice, de phosphate et de carbonate de chaux.

Les liqueurs évaporées à sec donnent un résidu qui porte le nom de *potasse calcinée* ou de *salin*.

La composition de la partie soluble des cendres varie beaucoup avec les essences de bois ; c'est ce qu'indiquent les analyses suivantes :

	CHÈNE.	TILLEUL.	BOULEAU.	SAPIN.	PIN.
Potasse avec plus ou moins de soude . . .	64,1	60,24	79,5	65,4	57,00
Acide carbonique . . .	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
— sulfurique . . .	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
— chlorhydrique.	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
— silicique	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

(M. BERTHIER.)

Les plantes herbacées donnent beaucoup plus de cendres, et, par suite, plus de potasse que les plantes ligneuses.

Pour retirer le carbonate de potasse du salin, on fait dissoudre la masse dans l'eau bouillante, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise ; les sels étrangers se déposent en premier lieu, tandis que le carbonate de potasse reste dans les eaux mères.

On prépare encore le carbonate de potasse en brûlant un mélange de 2 parties de crème de tartre et 1 partie d'azotate de potasse pur dans une capsule de fer ; ou bien en calcinant le bicarbonate de potasse, qu'on peut facilement purifier par cristallisation. (Voy. *Carbonate de potasse*.)

Le carbonate de potasse étant obtenu par l'une des méthodes précédentes, on en retire la potasse en le soumettant à l'action de l'hydrate de chaux, qui, d'après les règles établies par Berthollet, décompose le carbonate de potasse, parce que le carbonate de chaux est insoluble. Il se forme donc du carbonate de chaux et il reste de la potasse libre. Pour décomposer le carbonate de potasse par la chaux, on fait dissoudre ordinairement 1 partie de carbonate de potasse dans 10 ou 12 parties d'eau, on porte la liqueur à l'ébullition dans un vase de fer, 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 la formation du dépôt de carbonate de chaux.

Pour s'assurer que le carbonate de potasse a été complètement décomposé, on prend avec une pipette une certaine quantité de 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 (M. LIEBIG). 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 les liqueurs concentrées, c'est la potasse au contraire qui décompose le carbonate de chaux.

Dès que la décomposition du carbonate est opérée, on laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'air, on la décante quand elle est claire et on l'évapore dans une capsule de fonte ou mieux d'argent. Lorsque l'hydrate de potasse est en fusion, on le coule sur des plaques de fonte ou dans des moules cylindriques formés de deux parties pouvant se séparer l'une de l'autre, ce qui permet de retirer la potasse devenue solide.

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; ces différents sels se trouvent dans la potasse caustique du commerce, que l'on nomme *potasse à la chaux*.

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

On prépare la potasse pure en évaporant la dissolution de potasse à la chaux jusqu'à consistance de miel; on y ajoute une quantité d'alcool à 33° qui représente environ le tiers 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 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 est nommée *potasse à l'alcool*; elle est presque pure et ne contient que des traces de chlorure.

Pour obtenir une dissolution de potasse pure, on peut, dans bien des cas, éviter les frais d'une évaporation à siccité dans une capsule d'argent, en faisant réagir à froid, pendant un certain temps, de l'hydrate de chaux sur une dissolution de carbonate de potasse; on abandonne dans un vase de verre le mélange suivant :

Carbonate de potasse anhydre et pur.....	1
Hydrate de chaux sec et récemment préparé . . .	1
Eau	12

On agite le mélange de temps en temps ; au bout de vingt-quatre heures, on laisse le dépôt se former, et l'on décante la liqueur claire avec un siphon.

Une dissolution de sulfate de potasse, précipitée exactement par de la baryte, donne aussi de la potasse pure.

USAGES. — La potasse 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. Elle sert en médecine à cautériser les chairs, ce qui l'a fait nommer *Pierre à cautère*. Dans ce but on la coule en baguettes dans une lingotière de bronze (*fig. 42*) formée de deux parties que l'on réunit quand on coule la po-

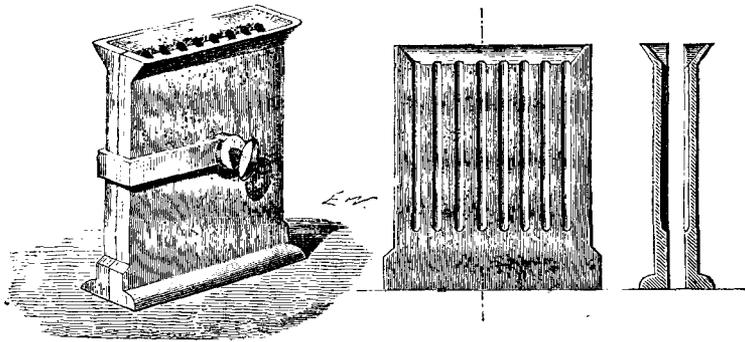


Fig. 42.

tasse fondue et que l'on sépare pour enlever les baguettes moulées lorsqu'elles sont refroidies.

Les instruments de fer peuvent être préservés de la rouille en les trempant dans une dissolution contenant quelques millièmes de potasse caustique. (M. PAYEN.) On l'emploie dans la fabrication des savons, etc.

ÉTAT NATUREL. — La potasse est très-répandue dans la nature ; elle est toujours combinée avec les acides ; on la rencontre dans presque toutes les roches, et principalement dans le feldspath. Elle se trouve quelquefois en assez grande quantité dans la terre labourable, dans l'argile ; c'est elle qui sature en partie les acides des végétaux, et forme différents sels organiques qui, par la calcination, produisent le carbonate de potasse que l'on retrouve dans les cendres.

SELS DE POTASSE.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE POTASSE. — Les précipités que for-

ment les sels de potasse avec les différents réactifs sont tous solubles dans une quantité d'eau suffisante : 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.

Acides chlorique et perchlorique. — Précipité blanc cristallin.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc, gélatineux et presque transparent.

Acide carbazotique. — Précipité jaune cristallin.

Sulfate d'alumine. — Précipité d'alun en petits cristaux blancs octaédriques.

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-pâle.

Les sels de potasse ne forment pas de précipités dans les dissolutions des carbonates alcalins, des sulfures et du cyanoferrure de potassium.

DOSAGE. — *Dosage à l'état de sulfate de potasse.* — Si la potasse est à l'état de sulfate dans une dissolution, il suffit d'évaporer cette dissolution, de calciner et de peser le résidu. Mais quand la potasse est combinée à un acide que l'acide sulfurique élimine, on décompose cette combinaison saline par l'acide sulfurique, en évitant d'en mettre un trop grand excès qu'il est ensuite difficile de chasser sans éprouver des pertes. La dissolution est évaporée au bain-marie dans une grande capsule en platine, à moins que la liqueur ne contienne à la fois des acides chlorhydrique et azotique; dans ce cas, l'évaporation doit être faite dans une capsule de porcelaine. La masse desséchée, qu'abandonne la liqueur par l'évaporation, est enlevée à l'aide d'une spatule de platine et introduite dans un creuset de platine taré. Le sulfate de potasse, avant d'être soumis à la calcination, doit être maintenu pendant assez longtemps à une température qui ne dépasse que légèrement le point d'ébullition de l'eau. Lorsque l'acide sulfurique se trouve en excès dans la dissolution, il reste du bisulfate de potasse.

Pour transformer complètement ce sel acide en sulfate neutre, il faut le calciner légèrement, introduire dans le creuset refroidi un petit morceau de carbonate d'ammoniaque bien sec, puis exposer graduellement le creuset à une température rouge intense. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que le poids du creuset soit invariable après deux calcinations et deux pesées successives. (BERZELIUS.) Il arrive souvent que le sulfate de potasse, traité par l'eau, ne se dissout pas entièrement et laisse un résidu de platine; il faut alors recueillir ce résidu sur un

filtre, le laver, le peser, retrancher le poids obtenu de celui du sulfate, et s'assurer si le poids du creuset de platine dans lequel le dosage a été effectué est bien resté le même.

Dosage à l'état d'azotate de potasse. — Lorsqu'une liqueur contient de l'azotate de potasse ou un sel de potasse décomposable par l'acide azotique, on peut déterminer la quantité de sel qui se trouve en dissolution en évaporant au bain-marie et calcinant le résidu à une température qui doit dépasser à peine celle du point d'ébullition de l'eau. En effet, si l'azotate de potasse était chauffé jusqu'à son point de fusion, il dégagerait de l'oxygène et se transformerait en azotite; aussi est-il préférable de décomposer l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, après l'avoir pesé et calciné en présence d'une petite quantité de carbonate d'ammoniaque pour chasser l'excès d'acide. L'azotate de potasse peut également être transformé en sulfate au moyen du sulfate d'ammoniaque.

Dosage à l'état de carbonate de potasse. — Ce procédé est peu praticable, car le carbonate de potasse attire si rapidement l'humidité de l'air, qu'il est presque impossible d'obtenir un résultat convenable, même en le pesant immédiatement après la calcination. Pour effectuer un dosage à l'aide de cette méthode, qui sert seulement quand la potasse est à l'état de carbonate dans une dissolution, il faut évaporer la liqueur à siccité et calciner le résidu dans un creuset de platine, après avoir eu soin d'ajouter, dans la dissolution, du carbonate d'ammoniaque pour transformer en carbonate la potasse libre qui pourrait s'y trouver.

Dosage à l'état de chlorure de potassium. — Cette méthode sert à doser soit les liqueurs contenant du chlorure de potassium, soit l'azotate et le carbonate qu'on transforme en chlorure : le premier, en le chauffant à plusieurs reprises avec du chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que son poids ne change pas; le second, en traitant par l'acide chlorhydrique la liqueur qui contient le carbonate de potasse ou le résidu qu'elle abandonne par l'évaporation : dans tous les cas, il est nécessaire d'ajouter l'acide par petites portions pour éviter des pertes. Le chlorure de potassium doit être calciné avec beaucoup de précautions dans un creuset de platine exactement fermé, car, si le chlorure était exposé à un courant d'air, il s'en volatiliserait une quantité appréciable.

Dosage à l'état de perchlorate de potasse. — L'acide perchlorique, possédant la propriété de former dans les sels de potasse un précipité peu soluble, peut être employé pour doser cet alcali en opérant de la manière suivante. On ajoute de l'acide perchlorique à la dissolution du sel de potasse, il se forme un précipité : la liqueur surnageante et le précipité sont évaporés à siccité, le résidu est lavé avec de l'alcool, desséché et soumis à une calcination ménagée qui le transforme en chlorure de potassium dont le poids sert à calculer celui de la potasse.

Dosage à l'état d'hydrofluosilicate de potasse. — Dans quelques cas la potasse peut être précipitée à l'état d'hydrofluosilicate de potasse; ce sel

est légèrement soluble dans l'eau, mais il est complètement insoluble dans une liqueur contenant de l'alcool.

Pour doser un sel de potasse par cette méthode, il suffit de verser un excès d'acide hydrofluosilicique dans la dissolution du sel de potasse et d'ajouter ensuite de l'alcool absolu. Le précipité, recueilli sur un filtre taré d'avance, lavé avec de l'alcool étendu de son volume d'eau, est desséché à 100° et pesé. L'acide hydrofluosilicique préparé depuis longtemps et conservé dans des vases de verre ne pourrait pas servir dans une analyse de ce genre; il faut que l'acide hydrofluosilicique soit préparé récemment, à moins qu'il n'ait été conservé dans des flacons de platine ou d'argent.

Dosage à l'état de chlorure double de platine et de potassium. — Cette méthode de dosage peut être employée toutes les fois que le sel de potasse à analyser est formé par un acide soluble dans l'alcool. Le sel de potasse en dissolution concentrée est traité par une dissolution de chlorure de platine qui, dans ce cas, produit immédiatement un précipité cristallin; lorsque la dissolution est étendue, le précipité ne se produit qu'au bout d'un certain temps. On évapore la liqueur à siccité et on reprend le résidu par de l'alcool mélangé à $\frac{1}{4}$ d'éther. Le chlorure double de platine et de potassium est tout à fait soluble dans ce mélange. On le recueille sur un filtre taré et on le lave avec de l'alcool éthéré, puis on le dessèche à 100° jusqu'à ce que son poids reste invariable. Le poids du chlorure de platine et de potassium ($\text{PtCl}_2, \text{KCl}$) multiplié par 0,1602 donne celui du potassium.

Le lavage du résidu avec le mélange d'alcool et d'éther peut être remplacé par un lavage fait avec une dissolution de chlorure double de platine et de potassium saturée à la température ordinaire; on termine également par un lavage à l'alcool (M. PÉLIGOT.)

Si le précipité de chlorure double de platine et de potassium est seulement de quelques centigrammes, au lieu de peser directement le chlorure double, on introduit le filtre dans un creuset de platine muni de son couvercle, et on le chauffe doucement pour que le filtre soit détruit lentement et que le sel soit décomposé sans projection. Lorsque la calcination est terminée et le filtre parfaitement incinéré, le résidu est traité par de l'eau distillée qui dissout le chlorure de potassium et laisse un résidu de platine très-divisé. Ce résidu est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par une dissolution d'azotate d'argent. Si la dissolution du chlorure double avait été incomplète, il serait facile de le reconnaître à la coloration jaune que prendrait la dissolution de chlorure de potassium. Le précipité métallique est recueilli, calciné dans un creuset et pesé; son poids multiplié par 0,3968 indique celui du potassium. Il faut éviter, dans le dosage de la potasse par cette méthode, la présence de sels ammoniacaux dans les liqueurs et même celle de l'ammoniaque dans le laboratoire, le chlorure de platine produisant également avec cette base un sel insoluble.

La potasse en combinaison avec l'iode peut être dosée à l'état de chlorure double de platine et de potassium, en ayant soin préalablement de déplacer l'iode par un courant de chlore.

Nous indiquerons plus loin les divers procédés pour estimer la richesse des sels de potasse employés dans l'industrie.

CHLORURE DE POTASSIUM. KCl.

K.....	488,93	52,45
Cl.....	443,20	47,55
	932,13	100,00

Le chlorure de potassium cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires qui sont toujours anhydres. Exposé à la température d'un rouge brun, il entre en fusion et se volatilise ensuite.

Sa saveur est salée et amère : 110 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. La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau augmente proportionnellement à la température ; en construisant la ligne de solubilité de ce sel, on trouve que cette ligne est sensiblement droite. Le chlorure de potassium est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de potassium s'unit à l'acide sulfurique anhydre. Cette combinaison, qui a pour formule $KCl, 2SO^3$, est décomposée par l'eau en acide chlorhydrique et en bisulfate de potasse :



Le chlorure de potassium s'unit également au perchlorure d'iode et forme une combinaison cristalline KCl, ICl^3 . (M. FILHOL.)

Le chlorure de potassium produit, quand on le dissout dans l'eau, un abaissement de température assez considérable. Ce phénomène a été appliqué par Gay-Lussac à l'analyse commerciale des chlorures de potassium et de sodium.

Lorsqu'on fait dissoudre 51 grammes de chlorure de potassium en poudre fine dans 200 grammes d'eau, et qu'on opère dans un vase du poids de 185 grammes, on observe un abaissement de température de 11°,4. Le sel marin, dans les mêmes circonstances, produit un abaissement de 1°,9 seulement.

Pour analyser un mélange de chlorures de potassium et de sodium, on en pèse 50 grammes qu'on fait dissoudre dans 200 grammes d'eau, et l'on note avec soin l'abaissement de température au moyen d'un thermomètre dont les degrés sont divisés en dixièmes.

Gay-Lussac a construit une table dans laquelle se trouvent indiquées les proportions du mélange correspondant à chaque température. La formule suivante permet du reste de calculer la quantité *a* de chlorure

de potassium contenue dans 100 parties d'un mélange de chlorures de potassium et de sodium, en représentant par d l'abaissement de température :

$$a = \frac{100 \times d - 190}{9,5}.$$

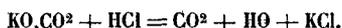
Supposons que le thermomètre marquant $+ 15^{\circ}$ soit descendu par l'effet de la dissolution du mélange salin à $+ 10^{\circ}$:

$$\begin{aligned} 100 \times d &= 100 \times 5 = 500. \\ 500 - 190 &= 310. \\ \frac{310}{9,5} &= 32,6. \end{aligned}$$

Un pareil mélange contiendrait donc 32,6 de chlorure de potassium, et le complément par rapport à 100, c'est-à-dire 67,4, de chlorure de sodium.

PRÉPARATION. — ÉTAT NATUREL. — USAGES. — On produit le chlorure de potassium en unissant directement le chlore au potassium, ou en faisant passer du chlore sur de l'hydrate de potasse solide, qu'on chauffe légèrement; le chlore, dans ce cas, se substitue à l'oxygène de la potasse.

On prépare encore le chlorure de potassium en saturant la potasse libre ou carbonatée par l'acide chlorhydrique :



Le chlorure de potassium se trouve en abondance dans les eaux qui proviennent du raffinage du salpêtre, dans les cendres des varechs, et dans presque tous les végétaux. On l'obtient comme produit secondaire dans les savonneries, et il provient dans ce cas de la transformation des savons de potasse en savons de soude par l'action du sel marin sur les savons de potasse.

Le chlorure de potassium sert à fabriquer l'alun, et à transformer par double décomposition certains sels de soude en sels de potasse, et surtout l'azotate de soude en azotate de potasse. On pourrait le faire servir à la préparation du carbonate de potasse en le soumettant au traitement par lequel on obtient le carbonate de soude au moyen du sel marin. (Voyez *Soude artificielle*.)

BROMURE DE POTASSIUM. KBr.

K.....	488,93	32,84
Br.....	1000,00	67,16
	<hr/>		<hr/>
	1488,93		100,00

Le bromure de potassium est incolore, très-soluble dans l'eau; il cris-

tallise, comme le chlorure de potassium, en cubes ou en prismes rectangulaires. Ses cristaux décrépitent quand on les chauffe et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

Le bromure de potassium peut se combiner avec 1 et même 2 équivalents de brôme pour former des composés représentés par les formules suivantes :



Ces composés sont de couleur brune, peu stables, et dégagent du brôme sous les influences les plus faibles.

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

IODURE DE POTASSIUM. KI.

K.....	488,93	23,56
I.....	1586,00	76,44
	2074,93	100,00

L'iodure de potassium est solide, incolore; il cristallise en cubes; sa saveur est piquante et désagréable; il entre d'abord en fusion et se volatilise ensuite.

Il est décomposé par le chlore comme tous les autres iodures, en donnant naissance à un dépôt d'iode qu'on peut reconnaître facilement à la propriété que possède ce corps de former avec l'amidon un composé bleu. Un excès de chlore, en présence d'une grande quantité d'eau, fait disparaître ce précipité; l'eau est décomposée, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique.

L'iodure de potassium réduit l'acide azoteux en bi-oxyde d'azote, ce qui constitue un procédé très-pratique pour la préparation de ce gaz.

(M. DÉCHAMP.)

L'iodure de potassium est déliquescent. Il produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. Le froid ainsi produit peut aller jusqu'à -24° . L'alcool peut aussi dissoudre l'iodure de potassium, mais en proportion beaucoup moindre que l'eau.

A la temp. de	12°,5,	100 p. d'iodure de potassium se dissolvent dans	73,5 p. d'eau.
—	16°	—	70,9 —
—	18°	—	70,0 —
—	120°	—	45,0 —

La dissolution saturée de ce sel bout à 120° .

L'iodure de potassium est fusible au-dessous de la chaleur rouge, et répand des fumées épaisses à une température plus élevée; il se présente,

après la fusion, sous la forme d'une masse cristalline et nacrée, qui possède une réaction alcaline.

La dissolution aqueuse d'iodure de potassium peut dissoudre de l'iode en prenant une coloration brune; il se forme ainsi, selon quelques chimistes, un *bi-iodure* KI^2 ou un *tri-iodure de potassium* KI^3 . Ces corps sont peu connus; leur étude exige de nouvelles recherches.

L'iodure de potassium se combine directement avec l'acide arsénieux pour former l'*arsénite d'iodure de potassium* $KI, 3AsO^3$ qui se présente sous la forme d'une poudre blanche soluble dans 20 fois son poids d'eau bouillante et 40 fois son poids d'eau froide. Il se décompose à 380° en dégageant de l'acide arsénieux. (M. EMMET.)

La dissolution bouillante de ce composé, mélangée à de l'alcool chaud, et ensuite soumise à l'action d'un courant d'acide carbonique, donne une pellicule saline, tandis que la liqueur devient sirupeuse et susceptible de faire effervescence au contact des acides. Par une concentration convenable, ce liquide laisse déposer un produit cristallin représenté par la formule $KI, 3(KO, AsO^3, HO)$. Les 3 équivalents d'eau ne sont pas chassés par une température de 330° ; à une température plus élevée, le sel se décompose complètement, l'eau se dégage d'abord, puis il se développe des vapeurs d'arsenic; si l'opération se fait en présence de l'air, on remarque en même temps des vapeurs d'iode et un peu d'acide arsénieux parmi les produits volatils; le résidu se compose d'iodure de potassium et d'arséniate de potasse. Ce composé est très-soluble dans l'eau et l'alcool; la dissolution aqueuse, traitée par l'acide sulfurique concentré, produit un précipité rouge d'iodure d'arsenic. (M. HARMS.)

PRÉPARATION. — L'iodure de potassium se prépare ordinairement en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se forme dans cette réaction un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse :

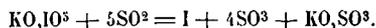


La dissolution de ces deux sels est évaporée à siccité, et le résidu soumis à une température rouge, qui décompose l'iodate en oxygène et en iodure de potassium. Pour empêcher que le résidu ne contienne de la potasse libre et ne laisse dégager de l'iode, on peut ajouter un peu de charbon au mélange d'iodure et d'iodate (M. FREUNDT). On reprend le résidu par de l'eau ou mieux par de l'alcool à 95° centésimaux, qui dissout l'iode; on filtre ensuite la dissolution avant de l'évaporer.

Un autre procédé de préparation consiste à faire chauffer de l'iode avec un léger excès de fer en présence de l'eau, et à décomposer par le carbonate de potasse l'iodure de fer qui s'est formé. Il se précipite du carbonate de fer qu'on sépare par la filtration, et il ne reste plus qu'à faire cristalliser l'iodure de potassium en concentrant la dissolution. (M. BAUP.)

L'iodure de potassium contient quelquefois de l'iodate de potasse : sa

dissolution se trouble alors, lorsqu'on la traite par l'acide sulfureux, en laissant déposer de l'iode :



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

L'iodure de potassium qu'on trouve dans le commerce est quelquefois falsifié avec du chlorure de potassium. On reconnaît la présence de ce dernier sel en précipitant une dissolution de l'iodure supposé impur par un léger excès d'azotate de palladium qui forme de l'iodure de palladium insoluble. La liqueur, filtrée et réunie aux eaux de lavage du précipité, est traitée par l'azotate d'argent qui précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent insoluble.

Lorsqu'on distille avec de l'acide sulfurique de l'iodure de potassium, préalablement mêlé à une petite quantité de bichromate de potasse, et qu'on reçoit les produits volatils dans une dissolution de potasse, cette liqueur reste incolore lorsque le sel est pur, et se colore en jaune s'il est mêlé à du chlorure de potassium.

La présence des chlorures peut encore être reconnue dans l'iodure de potassium en précipitant sa dissolution par l'azotate d'argent ammoniacal. L'iodure d'argent est seul précipité; la liqueur, filtrée et saturée par un excès d'acide azotique, laisse déposer le chlorure d'argent dont la quantité fait connaître la proportion de chlorure de potassium qui se trouvait dans l'iodure.

Quelquefois aussi l'iodure de potassium est mêlé avec du carbonate de potasse, ou même avec de la potasse caustique.

Pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium, on introduit dans ce sel une petite quantité d'iode qui se dissout sans coloration, si l'iodure contient de la potasse. Pour reconnaître le carbonate de potasse dans un iodure, on mêle l'iodure avec du lait de chaux, on filtre la liqueur et l'on y ajoute de l'iode qui se dissout sans produire de coloration.

Comme l'iodure de potassium exempt de potasse se colore en brun en dissolvant de l'iode, l'iode employé pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium doit toujours être ajouté en très-petite quantité.

On apprécie d'une manière approximative la quantité d'alcali ou de carbonate alcalin contenue dans un iodure, au moyen d'un acide sulfurique étendu et titré, que l'on ajoute dans la dissolution de l'iodure, jusqu'à ce que la liqueur devienne neutre.

On constate la présence du bromure de potassium dans l'iodure en décomposant ce sel par l'eau de chlore. L'iode est déplacé d'abord, et le brome se sépare en dernier lieu : en agitant, dans un tube, le mélange avec de l'éther, on voit se former à la partie supérieure une

couche d'un jaune orangé, produite par la dissolution du brôme dans l'éther.

DISSÉMINATION DE L'IODE.

Depuis la découverte de l'iode, par Courtois, en 1811, ce corps simple n'avait été rencontré que dans un petit nombre de produits naturels. Ce fut d'abord Davy qui en démontra la présence dans différents fucus marins; plus tard, MM. Colin et Gaultier de Claubry ayant fait connaître l'action caractéristique que l'iode exerce sur l'amidon, la sensibilité de ce nouveau réactif permit d'étendre les recherches et de constater plus facilement l'existence de ce corps simple. Angelini et Cantu signalèrent l'iode dans un certain nombre d'eaux minérales. Ce dernier chimiste put le retrouver dans la sueur, la salive, l'urine des malades soumis à un traitement iodé. M. Balard l'a indiqué dans divers mollusques et polypiers marins; Vauquelin dans un minerai d'argent du Mexique; del Rio, dans l'argent corné de Temeroso; Yniestra et Bustamente, dans le plomb blanc de Catorce.

En 1830, l'iode passait encore pour l'un des corps les moins répandus dans la nature, lorsque M. Chatin fit connaître que ce corps existe en quantité appréciable dans tous les végétaux aquatiques. Après avoir constaté la présence de l'iode dans ces végétaux, M. Chatin a étudié les espèces animales qui se rapprochent le plus des végétaux, es alcyonelles, les spongiles; puis, s'élevant davantage dans l'organisation, il a examiné successivement les moules, les limnées, les planorbes, les sangsues, les crevettes d'eau douce, les écrevisses, les tritons, les salamandres, les grenouilles et différents poissons; dans tous il a rencontré de l'iode. Ensuite M. Chatin, soumettant à l'analyse plus de trois cents échantillons d'eau douce appartenant aux principaux fleuves ou rivières, sources ou puits qui, par leur position géographique et géologique, pouvaient offrir quelque intérêt, a trouvé dans presque toutes de l'iode; il n'y en a que vingt dans lesquelles la présence de ce corps n'a pu être démontrée. Ainsi, d'après M. Chatin, l'existence de l'iode dans l'eau serait un fait général qui souffre peu d'exceptions. En analysant les produits terrestres qui se développent hors du contact permanent de l'eau, M. Chatin a reconnu également dans ces corps la présence de l'iode: toutes les plantes terrestres qu'il a essayées, telles que des plantes légumineuses ou fourragères, les plantes d'agrément cultivées dans nos jardins, les plantes médicinales, renferment de l'iode. Le sol arable, les potasses, le soufre, le cuivre et le fer du commerce contiendraient de l'iode. M. Chatin a, en outre, constaté la présence de l'iode dans l'air, dans la proportion de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{250}$ de milligramme d'iode pour 40000 litres d'air et dans celle de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{2}$ milligramme pour 10 litres d'eau de pluie.

Des recherches faites dans le but de comparer l'atmosphère de di-

verses localités ont démontré que dans les régions alpines, l'iode ne se rencontre qu'en quantité moindre que celle qui existe dans l'air de Paris, et même ne se rencontre pas du tout; comme conséquence, les eaux de pluie sont également moins chargées d'iode dans ces contrées. Dans les eaux de source et dans les eaux de puits, la quantité d'iode dépend plus essentiellement de la nature du sol qu'elles traversent; aussi trouve-t-on sous ce rapport des différences extrêmement grandes, quelquefois même dans des localités très-rapprochées. En général, les eaux sont d'autant moins iodurées qu'elles contiennent plus de sulfate de chaux; c'est ainsi que les eaux de puits de Paris ne donnent pas d'iode. Il arrive cependant que des eaux très-pures n'en renferment pas: c'est ce qu'on observe pour les eaux de beaucoup de torrents et de rivières qui coulent dans la partie supérieure des Alpes; elles sont privées d'iode, bien qu'elles soient presque exemptes de sels calcaires.

L'iode ne manque pas absolument dans les terrains alpins; seulement il y serait en moindre proportion que dans les terrains de Paris.

En 1852, M. Marchand a trouvé aussi de l'iode et du brôme dans les eaux naturelles; il pense que l'origine de l'iode et du brôme, dans ces eaux, provient de l'enlèvement de ces principes aux eaux de la mer, par les vapeurs ou les parties aqueuses qui s'en échappent incessamment et qui, transportées sur les continents, retombent à leur surface à l'état de pluie, de neige ou de grêle. Les eaux de pluie et de neige contiennent généralement une proportion appréciable d'iodures et de bromures, et dans les pays bien boisés l'iode et le brôme peuvent, d'après M. Marchand, disparaître du sein des eaux qui les tiennent en dissolution et passer dans les plantes sous l'influence des forces vitales.

Depuis cette époque MM. Cloez, de Luca, Mène, ont par des méthodes différentes, cherché à découvrir l'iode dans l'atmosphère, mais ils n'ont jamais obtenu que des résultats négatifs. Ces chimistes admettent que l'iode libre n'existe pas dans l'atmosphère, et qu'il n'a pu s'y rencontrer qu'à l'état de combinaison, dans des localités peu éloignées des bords de la mer, mais seulement comme un fait purement accidentel, résultant de circonstances qu'on ne retrouve pas dans l'intérieur des continents.

Il est donc urgent que de nouvelles expériences viennent résoudre une question qui intéresse la chimie et la pathologie.

FLUORURE DE POTASSIUM. KFI.

Le fluorure de potassium est blanc, sa réaction est alcaline, sa saveur est acre et caustique; il est déliquescent, et cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires à quatre pans qui sont ordinairement anhydres;

toutefois le fluorure de potassium possède une certaine affinité pour l'eau, et donne, à une basse température, des cristaux qui sont hydratés.

Le fluorure de potassium est indécomposable par la chaleur et paraît éprouver la fusion ignée; sa dissolution ne peut être évaporée dans des vases de verre ou de porcelaine, qui seraient rapidement attaqués.

L'acide sulfurique concentré décompose à froid le fluorure de potassium en dégageant de l'acide fluorhydrique.

On obtient le fluorure de potassium en saturant exactement l'acide fluorhydrique avec le carbonate ou l'hydrate de potasse.

Le fluorure de potassium se combine avec l'acide fluorhydrique, et forme un composé cristallisant en larges tables carrées dont la formule est KFl, HFl .

Il est très-soluble dans l'eau pure, mais il se dissout difficilement dans une liqueur contenant de l'acide fluorhydrique. Soumis à l'action de la chaleur, il entre en fusion et dégage bientôt des vapeurs d'acide fluorhydrique, tandis qu'il reste du fluorure de potassium.

HYDROFLUOBORATE DE POTASSE. $KFl, BoFl^3$.

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche, impalpable, soluble dans 50 fois son poids d'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose par le refroidissement en petits cristaux anhydres, d'une apparence nacrée; l'alcool bouillant en dissout une petite quantité; mais la liqueur le laisse déposer par le refroidissement. Soumis à l'action de la chaleur, il entre en fusion et en ébullition au-dessous du rouge et dégage du fluorure de bore. Il faut, pour décomposer complètement l'hydrofluoborate de potasse, une température très-élevée; quand on fait rougir ce sel dans un creuset de platine, le fluorure de bore, sous l'influence de l'humidité atmosphérique, se décompose et abandonne de l'acide borique qui se dépose sur les bords du couvercle du creuset.

L'hydrofluoborate de potasse est attaqué très-difficilement par l'acide sulfurique; cependant, à l'aide de la chaleur, cet acide le décompose: il se dégage d'abord du fluorure de bore, et ensuite il distille un mélange d'acide hydrofluoborique liquide et d'acide fluorhydrique. L'hydrofluoborate de potasse est soluble dans une dissolution d'ammoniaque; mais la liqueur, soumise à l'ébullition, laisse déposer par le refroidissement le sel de potasse non altéré: ce caractère peut servir à le distinguer de l'hydrofluosilicate de potasse qui est décomposé par une dissolution d'ammoniaque.

Les carbonates alcalins dissolvent, à la température de l'ébullition, l'hydrofluoborate de potasse, sans dégager d'acide carbonique; la potasse bouillante le dissout également, et par le refroidissement de la liqueur, ce sel se dépose sans avoir éprouvé aucun changement. Lorsqu'on ajoute de l'acide borique à une dissolution de fluorhydrate de fluorure de potassium, la liqueur réagit à la manière des alcalis: il se précipite de

l'hydrofluoborate de potasse, et la dissolution retient une certaine quantité de fluorure de potassium qui produit cette réaction. (BERZELIUS.)

L'hydrofluoborate de potasse peut être obtenu en versant goutte à goutte de l'acide hydrofluoborique dans une dissolution de fluorure de potassium, ou même, dans la dissolution d'un autre sel de potasse neutre. L'hydrofluoborate se précipite sous la forme d'une masse gélatineuse transparente, qui, traversée par la lumière, prend les couleurs vives de l'arc-en-ciel si la liqueur contient un excès d'acide.

HYDROFLUOSILICATE DE POTASSE. $(KFl)^3, 2(SiFl^2)$.

L'hydrofluosilicate de potasse est d'une consistance gélatineuse au moment où il vient d'être précipité, mais, une fois desséché, il perd cette apparence et prend l'aspect d'une poudre blanche, fine et onctueuse. Il est peu soluble dans l'eau froide, l'eau bouillante le dissout : par le refroidissement, la liqueur laisse déposer de petits cristaux anhydres et brillants. Soumis à l'action d'une forte chaleur, il fond, entre en ébullition et dégage du fluorure de silicium qui, au contact de l'air humide, se décompose en abandonnant, sur les bords du vase où se fait l'expérience, un dépôt très-adhérent d'acide silicique. La potasse caustique et le carbonate de potasse ne modifient pas l'hydrofluosilicate de potasse à la température ordinaire, mais ce sel, chauffé avec une dissolution de ces corps, se dissout, et la dissolution refroidie contient du fluorure de potassium et de l'acide silicique gélatineux.

L'hydrofluosilicate de potasse est obtenu en versant dans un sel de potasse une dissolution d'acide hydrofluosilicique.

CYANURE DE POTASSIUM. KCy .

K.....	488,93	60,07
Cy = C ² Az	325,00	39,93
	<u>813,93</u>		<u>100,00</u>

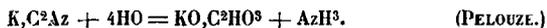
Le cyanure de potassium est une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse. Il cristallise en cubes ou en cristaux dérivant du cube, comme le chlorure de potassium, avec lequel il est isomorphe; ses cristaux sont toujours anhydres.

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. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se change lentement en ammoniaque et en formiate de potasse :



Le cyanure de potassium en fusion, exposé à l'action de la pile, est réduit : le potassium s'accumule autour du pôle négatif; en retirant promptement l'électrode et le plongeant aussitôt dans de l'huile de naphte, on peut facilement recueillir le potassium réduit. Il faut, pour cette expérience, employer des électrodes en graphite, car le cyanure, au contact du platine, donnerait du cyanure double de potassium et de platine; ce qui amènerait autour du pôle négatif un dépôt métallique composé de platine et de potassium, suivi en dernier lieu de platine en poudre très-fine. (MM. LINNEMANN, BOETTGER.)

Le cyanure de potassium, soumis à l'influence des corps oxydants, se transforme en cyanate de potasse. Il réduit par la voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques; on peut le considérer comme un des agents de réduction les plus puissants que possède la chimie. Ce sel peut dissoudre la plupart des oxydes et des cyanures métalliques. Cette propriété est utilisée pour l'application des métaux par la voie électrochimique.

L'iode réagit sur le cyanure de potassium. Il se produit un composé cristallisé qui, soumis à l'action de la chaleur, dégage de l'iode de cyanogène et laisse un résidu d'iode de potassium.

(SÉRULLAS, M. WOHLER.)

Ce composé, auquel on a donné le nom d'*iodocyanure de potassium*, est représenté par la formule $KI, 4CyI, 8HO$. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ce dernier véhicule l'abandonne sous forme de longues aiguilles prismatiques. L'iodocyanure de potassium possède une saveur piquante. La dissolution aqueuse, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfureux, bleuit l'amidon, précipite en blanc jaunâtre l'azotate d'argent, en jaune les sels de plomb et en rouge le bichlorure de mercure. L'azotate d'argent ammoniacal y produit un précipité noir qui n'a pas encore été examiné. Les cristaux d'iodocyanure de potassium dégagent déjà de l'iode de cyanogène à 93°; mais entre 120° et 130° ils fondent, et le dégagement d'iode de cyanogène est très-abondant. Si la température est plus élevée, des vapeurs d'iode apparaissent dans le col de la cornue.

On trouve au fond de celle-ci un résidu composé d'iodure de potassium et d'une matière noire analogue au paracyanogène. (M. LANGLOIS.)

Le fer, le zinc, le nickel, le cuivre, se dissolvent, en dégageant de l'hydrogène, dans une dissolution de cyanure de potassium; le cadmium, l'argent, l'or, se dissolvent aussi, mais seulement en présence de l'air ou de l'oxygène. Le cyanure de potassium est sans action sur l'étain, le mercure et le platine. (M. ELSNER.)

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 :

1° En unissant directement le cyanogène au potassium et chauffant ces deux corps dans une cloche courbe sur le mercure ;

2° En calcinant des matières azotées, telles que la fibrine, la gélatine, etc., avec du carbonate de potasse ;

3° En faisant arriver de l'acide cyanhydrique dans une dissolution alcoolique de potasse ;

4° En calcinant au rouge le cyanoferrure de potassium. La réaction peut être représentée ainsi :



Tantôt le cyanure de potassium qui se forme dans cette décomposition est disséminé dans la masse du carbure de fer produit par la décomposition du cyanoferrure; tantôt il se réunit au fond de la cornue, où on le trouve, après le refroidissement, sous la forme d'une masse blanche cristalline. 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 la perte du 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.

5° On obtient directement le cyanure de potassium en faisant arriver de l'air atmosphérique sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon. (M. DESFOSSES.) Cette réaction est utilisée actuellement pour produire en grand le cyanure de potassium. (Voy. *Ferrocyanure de potassium*.)

Le cyanure de potassium se forme quelquefois dans les hauts fourneaux; on le trouve principalement près des tuyères.

Essai du cyanure de potassium. — Le cyanure de potassium du commerce n'étant jamais pur et le plus pur étant facilement altérable, il est important, pour les usages industriels ou médicaux auxquels on le des-

tine, de pouvoir titrer exactement le cyanure dont on doit se servir. Le procédé volumétrique suivant, qui atteint parfaitement ce but, est basé sur la réaction de l'iode sur le cyanure de potassium.

Si l'on verse une dissolution d'iode dans une dissolution de cyanure, l'iode étant absorbé par ce dernier sel, le liquide reste incolore et ne prend la couleur jaune propre à l'iode qu'au moment précis où, le point de saturation étant atteint, l'iode se trouve en léger excès. D'après ce principe, on opère de la manière suivante :

On choisit, du cyanure de potassium à essayer, un échantillon moyen de poids exact, 5 grammes, qu'on dissout dans l'eau de manière que le volume total soit d'un demi-litre comme dans un essai alcalimétrique. On prend 50 centimètres (0^{sr},5 de cyanure) de cette dissolution, qu'on introduit dans un ballon de verre de 2 litres environ ; on ajoute un litre à un litre et demi d'eau de Seltz pour saturer l'alcali ou le carbonate alcalin qui pourraient se trouver dans le sel et nuiraient à l'opération ; d'autre part, on fait une dissolution alcoolique d'iode contenant exactement 40 grammes d'iode par litre, et, avec une burette graduée en demi-centimètres cubes, on verse cette liqueur normale d'épreuve, dans le ballon renfermant le cyanure, jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur jaune persistante. A ce point, on lit sur la burette la quantité d'iode qui a été employée et une simple proportion indique le *titre cyanométrique*. La réaction de l'iode sur le cyanure est assez nette, les produits dérivés sont assez stables, et le point d'arrêt est assez sensible pour qu'on puisse répondre d'une grande exactitude.

Dans certains cas particuliers, les cyanures contiennent des sulfures ; l'opérateur en est toujours averti par l'aspect des liqueurs qui, au lieu d'être transparentes, sont troublées par un dépôt plus ou moins abondant. On filtre et on opère sur la liqueur transparente comme pour un dosage ordinaire.

(MM. FORDOS ET GÉLIS.)

SULFOCYANURE DE POTASSIUM. $KCyS^2$.

On prépare facilement le sulfocyanure de potassium en faisant fondre et en calcinant un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium, de 17 parties de carbonate de potasse et de 16 parties de soufre ; la masse calcinée est reprise par de l'alcool bouillant qui abandonne, en se refroidissant, une belle cristallisation de sulfocyanure de potassium.

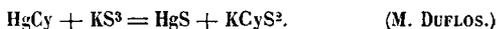
(M. LIEBIG.)

Un second procédé consiste à introduire le mélange de cyanoferrure de potassium et de soufre dans un creuset de Hesse, à chauffer la matière jusqu'à l'état de fusion, puis à la remuer avec une tige de fer et à la retirer immédiatement du feu. Quand le creuset est refroidi, la matière est reprise par l'eau et la liqueur filtrée est traitée par du carbonate de potasse afin de précipiter le fer qu'elle pourrait contenir ; on décante

et on neutralise la potasse par de l'acide acétique. La dissolution, soumise à l'évaporation, abandonne le sulfocyanure de potassium, qu'on purifie par des cristallisations successives, l'acétate de potasse restant dans les eaux-mères. Ces dernières, traitées par l'acétate de plomb, donnent du sulfocyanure de plomb qui peut servir à la préparation de l'acide sulfocyanhydrique. (M. MILLIET.)

Le sulfocyanure de potassium peut être obtenu par voie humide en faisant dissoudre 1 équivalent de cyanure de potassium dans une petite quantité d'eau, puis on porte cette liqueur à l'ébullition en ajoutant l'équivalent de soufre pulvérisé, et l'on continue la calcination jusqu'à ce que le soufre soit entièrement dissous. (M. WIGGERS.)

Une dissolution de trisulfure de potassium réagit sur une dissolution de cyanure de mercure en produisant du sulfure de mercure et du sulfocyanure de potassium :



Le sulfocyanure de potassium se produit encore en faisant arriver du cyanogène dans une dissolution de sulfure de potassium KS^2 , ou bien en calcinant ce sulfure dans une atmosphère de cyanogène. (M. WOEHLER.)

Ce sel cristallise en prismes très-allongés, incolores, anhydres, déliquescents et possédant une saveur saline et fraîche, analogue à celle du nitre. Il est employé comme réactif pour reconnaître la présence des sels de fer au maximum. Une liqueur qui ne contient que des traces d'un sel de fer prend une coloration d'un rouge de sang très-intense, sous l'influence de ce réactif. L'acide azotique, quand il contient des produits nitreux, produit aussi une coloration rouge avec le sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanure de potassium dissous dans son poids d'eau produit un abaissement de température de 38 degrés. (M. MARCHAND.) Chauffé à l'abri du contact de l'air, il fond, devient translucide, et supporte la chaleur rouge sans se décomposer; il passe à l'état cristallin et opaque en se refroidissant; si, au contraire, on le chauffe au contact de l'air, il se décompose, et lorsque le sel n'a pas été préalablement séché ou que l'atmosphère est humide, il se dégage du carbonate d'ammoniaque et il se forme du sulfure de potassium. La dissolution de sulfocyanure de potassium finit par s'altérer au contact de l'air à la température ordinaire.

Le sulfocyanure de potassium en fusion, soumis à l'action d'un courant de chlore, augmente de volume, prend une teinte jaunâtre, devient opaque et se solidifie. Du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène se dégagent, puis on aperçoit une vapeur rouge qui forme un sublimé renfermant 67,9 p. 100 de soufre. Le résidu est composé de chlorure de potassium et de melleon impur. (M. LIEBIG.) Une dissolution de sulfocyanure de potassium, dans laquelle on fait passer un courant de chlore, acquiert une réaction acide et laisse déposer un précipité de persulfocyanogène.

Persulfocyanure de potassium. — Ce sel n'a pas encore été bien étudié. Lorsqu'on dissout l'acide persulfocyanhydrique dans la potasse, il se forme un dépôt de soufre et un sel de potasse qui, en dissolution, peut être considéré comme une combinaison à équivalents égaux de sulfocyanure et de persulfocyanure de potassium. Cependant, au contact des sels neutres de peroxyde de fer, cette dissolution n'est pas rougie ; mais, par l'action d'un acide libre, il se précipite de l'acide persulfocyanhydrique et les réactifs indiquent la présence de l'acide sulfocyanhydrique dans la liqueur. (BERZELIUS.)

SÉLÉNIOCYANURE DE POTASSIUM.

Quand on distille du cyanoferrure de potassium avec un excès de sélénium, il se dégage du séléniure de carbone, et l'on obtient un mélange de séléniure de fer et d'un composé particulier contenant du sélénium, du cyanogène et du potassium, qui paraît avoir pour formule $KCySe^2$. Ce corps a été à peine étudié. Une dissolution bouillante de cyanure de potassium peut dissoudre du soufre ou du sélénium et former du sulfocyanure ou du séléniocyanure de potassium. (M. WIGGERS.)

TELLURICYANURE DE POTASSIUM.

Ce composé est obtenu en faisant fondre du tellure avec du cyanure de potassium ; ces deux corps se réunissent et forment une masse homogène que l'eau décompose en dissolvant le cyanure de potassium et en laissant un dépôt pulvérulent de tellure. (BERZELIUS.)

MELLONURE DE POTASSIUM.

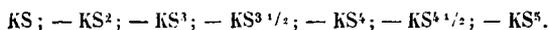
Le mellonure de potassium est très-soluble dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement en petits cristaux aciculaires, efflorescents, insolubles dans l'alcool, contenant 25,5 p. 100 d'eau de cristallisation que la fusion leur fait perdre. Ce composé, soumis en vase clos à une température supérieure à son point de fusion, se dédouble en azote, cyanogène et cyanure de potassium (M. LIEBIG) et donne avant de se fondre du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. (M. GMELIN.)

Une dissolution de mellonure de potassium, traitée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique, laisse déposer des flocons blancs qui, pris d'abord pour de l'acide mellonhydrique, ont été considérés par M. Liebig comme un mellonure acide.

Nous avons déjà indiqué la préparation du mellonure de potassium en traitant du mellon.

SULFURES DE POTASSIUM.

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

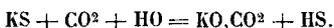


Le premier se combine avec l'acide sulfhydrique, et donne un sulfhydrate de sulfure de potassium, KS,HS.

MONOSULFURE DE POTASSIUM. KS.

K.....	488,93	70,97
S.....	200,00	29,03
	688,93	100,00

Le monosulfure de potassium se présente en cristaux incolores, d'une odeur et d'une saveur sulfureuses; il est très-soluble dans l'eau; sa réaction est fortement alcaline. La dissolution du monosulfure de potassium est incolore; lorsqu'on l'expose à l'action directe de l'oxygène dans un flacon rempli de ce gaz, elle s'altère rapidement, mais sans se colorer, et se transforme en hyposulfite de potasse et en potasse libre; il ne se forme jamais de sulfite ni de sulfate, quelle que soit la durée de l'expérience. La même décomposition se produit dans l'air atmosphérique; la dissolution ne se colore pas, mais la potasse, au lieu de rester libre, se carbonate. La quantité d'hyposulfite qui se forme dans les dissolutions de monosulfure de potassium, abandonnées au contact de l'air, est quelquefois très-faible, parce que l'acide carbonique atmosphérique peut décomposer une partie du sulfure, produire un carbonate et un dégagement d'acide sulfhydrique :



Il arrive quelquefois qu'une partie de l'hydrogène sulfuré est décomposé par l'action de l'oxygène de l'air; il se forme ainsi de l'eau et du soufre, qui, retombant dans la dissolution qui contient du monosulfure non encore altéré, s'y dissout et lui donne une teinte jaune.

(MM. FORDOS ET GÉLIS.)

Le monosulfure de potassium, traité par un acide, est décomposé, et dégage de l'hydrogène sulfuré sans donner de dépôt de soufre :



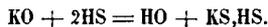
Il est assez difficile d'obtenir une dissolution de monosulfure de potassium qui ne se trouble pas quand on la décompose par un acide; elle contient presque toujours des traces de polysulfure. On peut cependant détruire le polysulfure qui s'y trouve, en agitant la dissolution de monosulfure de potassium avec du cuivre ou de l'argent, qui s'emparent de l'excès de soufre et ramènent le polysulfure à l'état de monosulfure.

Le sulfure de potassium forme des précipités diversement colorés dans la plupart des dissolutions métalliques; aussi l'emploie-t-on fréquemment pour reconnaître et doser les métaux.

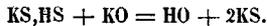
Le monosulfure de potassium dissout le fer métallique ou le peroxyde de fer en prenant une couleur verte intense; cette coloration paraît due à la formation d'un composé particulier très-soluble dans l'eau, qui se détruit promptement au contact de l'air. Le monosulfure de sodium se comporte de la même manière. (M. SELMI.)

PRÉPARATION. — On obtient le monosulfure de potassium en décomposant, à la température d'un rouge vif, le sulfate de potasse par le charbon; mais ce procédé donne un monosulfure presque toujours mêlé de polysulfure de potassium et de potasse libre.

Il est plus simple de préparer le monosulfure de potassium par voie humide. On divise en deux parties égales une dissolution de potasse, on saturé complètement une de ces parties par de l'hydrogène sulfuré qui forme du sulphydrate de sulfure de potassium :



On transforme ensuite ce corps en monosulfure de potassium, en le mêlant à la portion de potasse mise en réserve :



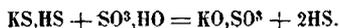
SULPHYDRATE DE SULFURE DE POTASSIUM. KS,HS.

On peut obtenir ce composé à l'état anhydre en chauffant dans une cloche courbe du potassium dans l'acide sulhydrique gazeux. Une partie seulement de l'acide se décompose pour produire du monosulfure de potassium et de l'hydrogène, tandis que l'autre partie se combine avec le monosulfure et forme du sulphydrate de sulfure de potassium :



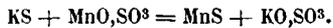
4 volumes d'acide sulhydrique ou 2 équivalents, 2HS, chauffés avec du potassium donnent 2 volumes d'hydrogène ou 1 équivalent H.

On obtient ordinairement le sulphydrate de sulfure de potassium par voie humide, en saturant une dissolution de potasse par l'acide sulhydrique. La liqueur ainsi obtenue est incolore, sa réaction est alcaline; lorsqu'on la traite par un acide, elle dégage deux fois plus d'hydrogène sulfuré que le monosulfure et ne laisse pas déposer de soufre :

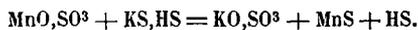


Si l'on concentre une dissolution de sulphydrate de sulfure de potassium, il se dégage de l'acide sulhydrique et il reste du monosulfure de potassium. Cependant une dissolution de sulphydrate de sulfure de potassium, évaporée lentement dans un courant de gaz sulhydrique, peut donner des cristaux incolores.

Pour distinguer le monosulfure du sulfhydrate de sulfure de potassium, on traite la dissolution du sulfure alcalin par un sel de manganèse ou de cuivre; il se forme un précipité de sulfure de manganèse, et il ne se dégage aucun gaz, si la dissolution ne contient que du monosulfure de potassium :



Lorsqu'on soumet un sel de manganèse à l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium, il se précipite encore du sulfure de manganèse, mais il se produit en même temps dans la liqueur une effervescence due au dégagement de l'hydrogène sulfuré qui devient libre :



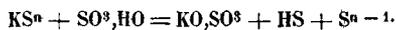
Quelques chimistes admettent que le sulfhydrate de sulfure de potassium, en se dissolvant dans l'eau, se change en bisulfhydrate de potasse :



Cette hypothèse se rattache aux observations qui ont été présentées précédemment sur la théorie des chlorures et celle des chlorhydrates.

POLYSULFURES DE POTASSIUM.

Les autres sulfures de potassium sont beaucoup moins importants que les composés que nous venons de décrire : lorsqu'on les traite par un acide, ils dégagent 1 équivalent d'hydrogène sulfuré, et donnent un dépôt de soufre qui est représenté par le nombre d'équivalents de soufre contenus dans le sulfure moins un. La formule générale qui représente cette décomposition est la suivante :



Si, au lieu de verser un acide dans une dissolution d'un polysulfure de potassium, on laisse tomber goutte à goutte le polysulfure dans un excès d'acide, il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique, et il se forme du bisulfure d'hydrogène.

Le pentasulfure de potassium, qui a pour formule 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, et qui sert à préparer les bains de Baréges artificiels.

On emploie en pharmacie, sous le nom de *foie de soufre*, deux produits différents. Le premier se prépare en faisant bouillir une dissolution de potasse caustique avec un excès de fleur de soufre; c'est

un mélange d'hyposulfite de potasse et de pentasulfure de potassium :



Le second s'obtient en faisant fondre du carbonate de potasse avec du soufre. Si l'on maintient le mélange au-dessous du rouge sombre, le foie de soufre contient de l'hyposulfite de potasse : KO, S^2O^2 . Si la température est plus élevée, il ne contient plus que du sulfate de potasse et du pentasulfure de potassium :



Le foie de soufre obtenu par voie sèche et destiné aux usages de la médecine ne se prépare pas toujours avec les mêmes proportions de soufre et de carbonate de potasse : aussi contient-il quelquefois un sulfure de potassium moins sulfuré que le pentasulfure.

PYROPHORE DE GAY-LUSSAC.

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

Pour préparer le pyrophore, 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 fourneau qui se refroidit lentement, le mercure remonte dans le tube, et s'y maintient bientôt stationnaire. Lorsque la cornue est tout à fait refroidie, on introduit le pyrophore dans un flacon en y faisant entrer le col de la cornue. On bouche rapidement le flacon avec un bouchon de liège fermant hermétiquement.

On peut également obtenir une poudre très-pyrophorique en chauffant le mélange précédent dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène sec.

Le corps ainsi préparé est éminemment 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 mis dans l'eau ne dégage pas d'hydrogène, ce qui prouve qu'il ne contient pas de potassium libre. (GAY-LUSSAC.) Le pyrophore doit être considéré comme un mélange intime de polysulfure de potassium, de potasse

anhydre et de charbon; sa grande combustibilité est due à la température élevée que produisent le sulfure de potassium en s'oxydant et la potasse anhydre en s'hydratant 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 produit dans cette combustion est de l'acide carbonique; le sulfure de potassium absorbe de l'oxygène et régénère le sulfate de potasse.

PYROPHORE DE HOMBERG.

On obtient encore une matière 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 polysulfure de potassium, de potasse anhydre, 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 ni à cet acide ni à l'acide sulfurique; l'acide sulfurique libre est donc décomposé par le charbon et transformé en acide sulfureux.

SULFOCARBONATE DE POTASSIUM. KS,CS^2 .

Le monosulfure de potassium se comporte avec les sulfacides comme une sulfobase énergique. Il se combine avec le sulfure de carbone et produit ainsi un composé jaune, cristallin, soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool auquel il communique cependant une teinte orangée. Il fond au rouge naissant et se décompose en charbon et en trisulfure de potassium.

On obtient le sulfocarbonate de potassium en faisant digérer, à la température de 30°, une dissolution aqueuse de monosulfure de potassium avec un excès de sulfure de carbone. L'opération devient plus facile quand on emploie une dissolution alcoolique de sulfure de potassium; le sulfocarbonate se sépare alors sous la forme d'une couche sirupeuse d'un jaune orangé foncé.

SULFARSÉNIATES DE POTASSE.

Le *sulfarséniate neutre de potasse* $(KS)^2,AsS^5$ s'obtient en décomposant une dissolution d'arséniate neutre de potasse par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur, évaporée dans le vide, laisse une masse jaunâtre offrant quelques traces de cristallisation, mais qui ne se dessèche pas complètement. A l'air elle se maintient liquide pendant quelque temps; mais ensuite elle se prend en une masse cristallisée, dans laquelle on peut distinguer des tables rhomboïdales. Lorsqu'on évapore, au contact de l'air, la dissolution saline qui résulte de l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium sur le pentasulfure d'arsenic, elle se recouvre bien

tôt d'une pellicule de soufre, ensuite elle dépose une croûte rouge et finit par se convertir en un liquide de consistance sirupeuse, qui ne contient plus de pentasulfure d'arsenic. Ce sel est d'un jaune citron quand il est sec; mais, exposé à l'air, il se ramollit et prend une consistance visqueuse.

Il existe encore plusieurs sulfarséniates. Un sulfarséniat de potasse basique, correspondant à la formule $(KS)^3,AsS^5$, se précipite sous la forme d'un liquide oléagineux lorsqu'on verse de l'alcool dans la dissolution du sel neutre. Ce liquide, exposé à une douce chaleur, abandonne un sel à texture cristalline rayonnée. La dissolution, d'où a été précipité le sulfarséniat basique, contient un bisulfarséniat de potasse KS,AsS^5 qui se décompose lorsqu'on veut évaporer la dissolution qui le contient. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sulfarséniat neutre, on obtient un précipité jaune pulvérulent correspondant à la formule $KS,(AsS^5)^{12}$. (BERZELIUS.)

SULFARSÉNITE DE POTASSE. AsS,AsS^3 .

Lorsqu'on dissout, à la température ordinaire, du trisulfure d'arsenic dans du sulphydrate de sulfure de potassium, de l'hydrogène sulfuré se dégage et il reste dans la liqueur du sulfarsénite de potasse AsS,AsS^3 . Cette liqueur, soumise à l'évaporation, laisse déposer une poudre brune: l'*hyposulfarsénite de potasse* KS,AsS^2 . Il n'est donc pas possible d'obtenir, par ce procédé, le sulfarsénite de potasse à l'état solide; mais le sulfarséniat neutre de potasse soumis, dans une cornue, à l'action de la chaleur, laisse dégager du soufre, et il reste un résidu de sulfarsénite sous forme d'une masse fondue, de couleur foncée qui devient jaune après le refroidissement. Au contact de l'eau, ce sel se décompose en sulfarséniat et hyposulfarsénite de potasse. (BERZELIUS.)

SÉLÉNIURES DE POTASSIUM.

Il existe plusieurs combinaisons de sélénium et de potassium; toutefois elles sont peu connues. Le sélénium et le potassium, fondus ensemble, se combinent avec dégagement de lumière: une petite quantité du séléniure formé se volatilise, et il reste une masse cristalline, d'un gris d'acier, soluble dans l'eau sans résidu; la dissolution est colorée en rouge, les acides en dégagent de l'acide sélénydrique en même temps qu'il se précipite du sélénium. Le sélénium en poudre, porté à l'ébullition dans une dissolution concentrée de potasse, se dissout peu à peu et donne un liquide brun dont les acides précipitent du sélénium.

Le sélénium, fondu avec la potasse caustique, donne un composé brun foncé à la surface, et d'un rouge vif du côté qui touchait au verre; il est formé d'un mélange de sélénite et de séléniure de potassium.

(BERZELIUS.)

TELLURURE DE POTASSIUM.

Le tellure se combine au potassium avec dégagement de lumière, pour donner naissance à un composé qui se produit également lorsqu'on chauffe, dans une cornue de verre, un mélange de 100 p. d'acide tellureux, 20 p. de potasse et 10 p. de charbon. Ce tellurure est soluble dans l'eau qu'il colore en rouge; la dissolution, exposée au contact de l'air, se recouvre presque immédiatement d'une pellicule très-mince de tellure qui augmente jusqu'à la complète séparation du tellure; l'acide chlorhydrique versé dans le tellurure de potassium en dégage l'acide tellurhydrique.

(H. DAVY.)

SULFOTELLURITES DE POTASSE.

Le sulfotellurite neutre, KS,TeS , ne s'obtient à l'état neutre que par la voie sèche. Lorsqu'on décompose une dissolution aqueuse de tellurate de potasse par l'hydrogène sulfuré, il se produit du sulfotellurite tribasique $(\text{KS})^3, \text{TeS}$, soluble dans l'eau: celle-ci l'abandonne, par l'évaporation dans le vide, sous forme de prismes quadrilatères d'un jaune pâle. Le sel est déliquescent et ne tarde pas à se décomposer lorsqu'il est exposé dans une atmosphère humide.

(BERZELIUS.)

PHOSPHURES DE POTASSIUM.

Le phosphore et le potassium se combinent directement quand on chauffe un mélange de ces deux corps sous l'huile de naphte ou dans une atmosphère d'azote. Lorsqu'on emploie un excès de phosphore, on obtient une matière d'un brun chocolat qui laisse dégager du phosphore quand on la chauffe dans un courant d'hydrogène, et se transforme en une masse cristalline d'un jaune de bronze et d'un éclat métallique. L'acide phosphorique est réduit à une température élevée par le potassium et se transforme en une masse rouge qui paraît contenir du phosphore de potassium.

Les combinaisons de phosphore et de potassium s'enflamment souvent au contact de l'air, en se changeant en phosphate de potasse. Elles décomposent l'eau, quelquefois avec explosion, en formant de l'hypophosphite de potasse (sans trace de phosphate), et en dégageant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

ARSÉNIURES DE POTASSIUM.

L'arsenic se combine au potassium en produisant de la chaleur; cet arséniure est décomposé par l'eau avec formation d'hydrogène arsénié

gazeux qui s'échappe et d'hydrogène arsénié solide qui se dépose sous forme de flocons bruns.

L'arsenic fondu, dans une cornue, avec de l'hydrate de potasse, donne naissance à de l'hydrogène ; la masse se boursoufle, acquiert une couleur brune à l'extérieur et noire à l'intérieur : c'est un mélange d'arséniate de potasse et d'arséniure de potassium. Cette masse humectée d'eau, dégage pendant quelques instants de l'hydrogène arsénié ; on trouve dans le résidu un mélange de potasse, d'arséniate de potasse et d'arsenic.

C'est en constatant ce fait, pour la première fois, que Gehlen, exposé d'une manière inattendue au dégagement de l'hydrogène arsénié, mourut après huit jours des plus vives douleurs.

Lorsqu'on fait chauffer de l'arsenic avec de la potasse hydratée, il se produit de l'acide arsénieux aux dépens de l'eau, et de l'hydrogène se dégage ; en portant le mélange au rouge, lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, l'arsénite se convertit en arséniate, une partie de l'arsenic éliminé se volatilise, tandis que l'autre réagit sur la potasse non décomposée d'où il résulte un mélange d'arséniate de potasse et d'arséniure de potassium.

(GEHLEN. SOUBEIRAN.)

AZOTATE DE POTASSE. KO, AzO^5 .

KO	588,93	46,56
AzO ⁵	675,00	53,44
	<hr/>	<hr/>
	1263,93	100,00

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 ensuite 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 à six pans, terminés par des pyramides hexaèdres (*fig. 43*). Ces prismes sont souvent cannelés, et présentent des cavités longitudinales dans leur intérieur. Les cristaux prismatiques du nitre ressemblent beaucoup à ceux de l'aragonite, et ne s'en distinguent que par une très-légère différence dans les angles. L'azotate de potasse

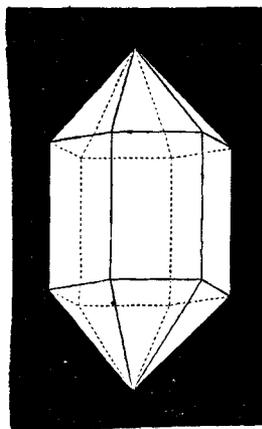


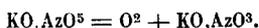
Fig. 43.

forme quelquefois des cristaux appartenant à un autre système cristallin : ce sont des rhomboédres dont les angles ne diffèrent que d'un degré de ceux du spath calcaire.

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 300°, et donne par le refroidissement une masse blanche, opaque, à cassure vitreuse, connue sous le nom de *crystal minéral*. Cette masse se pulvérise plus facilement que les cristaux de nitre, qui présentent toujours une certaine élasticité.

L'azotate de potasse, chauffé au rouge vif, se change d'abord en azotite de potasse en perdant le tiers de son oxygène :



A une température blanche, l'azotite de potasse 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 sont 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 a été déterminée à diverses températures :

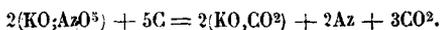
100 parties d'eau à	0°	dissolvent	13,3	de nitre.	
—	à 24,0	—	38,4	—	
—	à 50,7	—	97,7	—	
—	à 79,7	—	469,7	—	
—	à 97,7	—	236,0	—	(GAY-LUSSAC.)

Une dissolution de nitre, saturée à la température de son ébullition, contient 335 parties de ce sel pour 100 parties d'eau, et bout à 115°,9.

(M. LEPAGE.)

La solubilité du nitre, qui augmente considérablement avec la température, comme l'indique le tableau précédent, permet de purifier ce sel avec la plus grande facilité, en le débarrassant par cristallisation des sels étrangers qu'il peut contenir.

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 qui correspond à la formule précédente, l'acide carbonique et l'azote sont mêlés d'oxyde de carbone; le volume du gaz prove-

nant 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 de la chaleur :



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.

Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de nitre, 1 partie de soufre et 1 partie de sciure de bois; il a la propriété de déterminer la fusion de différents métaux, et notamment de l'argent. Il agit ainsi non-seulement à cause de la température élevée qui est produite par 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 en liberté l'acide azotique qui se décompose lui-même si la température est suffisamment élevée. L'argile elle-même peut opérer cette décomposition. Pendant longtemps on a préparé l'acide azotique en décomposant le nitre par l'argile, à l'aide de la chaleur.

ÉTAT NATUREL DU NITRE. — Le nitre est abondamment répandu dans la nature; on le trouve principalement en Égypte, dans l'Inde, en Amérique et en Espagne. La Pouille en Italie, est célèbre par quelques nitrières naturelles, notamment celle de Molfetta. Aux États-Unis, on recueille le salpêtre dans les grottes calcaires du Kentucky. Dans ces différents pays, le salpêtre vient s'effleurir à la surface du sol; on le ramasse avec de longs balais que l'on nomme *houssoirs*: de là le nom de *salpêtre de houssage* que l'on donne à cette espèce de salpêtre.

La Hongrie, l'Ukraine, et surtout la Podolie, fournissent à l'Europe une grande quantité de nitre. On le retire par la lixiviation du terreau noir qui recouvre ces vastes plaines.

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. On le retire souvent des plâtras de démolitions.

Quoique la France ne possède pas de dépôts riches en salpêtre, elle peut cependant en fournir une grande quantité. Ainsi, au moment des

guerres les plus actives, la production annuelle du salpêtre en France s'est élevée à 1,900,000 kilogrammes : Paris en fournissait les 7/20^{es}, la Touraine les 2/20^{es}, toutes les autres provinces les 10/20^{es}, et les nitrières artificielles 1/20^e.

EXTRACTION DU NITRE. — On peut obtenir le nitre :

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

Pour préparer le nitre par cette méthode, on fait réagir du chlorure de potassium sur de l'azotate de soude. 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 se 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'action de l'air humide.

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

3° En France, on extrait toujours le nitre des matériaux salpêtrés qui, indépendamment du nitre, contiennent des azotates de chaux et de magnésie. Les plâtras salpêtrés de Paris contiennent environ 4 pour 100 d'azotates.

(GAY-LUSSAC.)

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

Nitre.....	25
Azotate de chaux	33
— de magnésie	5
Sel marin	5
Autres sels	32
	<hr/>
	100

Les matériaux salpêtrés contiennent aussi 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 volatilise pendant la concentration des liqueurs.

Il est souvent plus économique d'employer du sulfate de potasse 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 MATÉRIEAUX SALPÊTRÉS. — Pour laver facilement les matériaux salpêtrés, on commence par les concasser et les passer à la claie: on les mélange ensuite avec des cendres ou toute autre matière contenant du carbonate de potasse, afin d'opérer la *saturation des liqueurs*.

On introduit le mélange dans des tonneaux défoncés d'un côté, reposant sur le fond qui leur reste et placés au-dessus d'une rigole nommée *recette*; on le soumet à un lavage systématique qui a pour effet d'enlever aux matériaux salpêtrés presque tout le nitre qu'ils contiennent avec le moins d'eau possible, afin de diminuer les frais d'évaporation.

Comme cette opération est d'une grande importance en industrie, et qu'elle s'applique à tous les cas dans lesquels on se propose d'opérer la séparation d'un corps soluble d'avec un autre qui ne l'est pas, nous en exposerons le principe avec détail.

Supposons que l'on opère d'abord sur 1 mètre cube de matériaux salpêtrés, qui contient 40 kilogrammes de salpêtre. On verse sur cette masse 500 litres d'eau qu'on y laisse séjourner dix heures; après ce temps, on fait écouler la moitié du liquide, c'est-à-dire 250 litres; on remplace les 250 litres écoulés par 250 litres d'eau pure. Cette opération, répétée un certain nombre de fois, donne des liqueurs que nous appellerons A, B, C, D, E, F, dont la richesse en salpêtre est indiquée dans le tableau suivant:

1^{er} lavage. On retire 250 lit. On obtient une liqueur A qui contient 20 kil. de salpêtre.

2 ^e lavage.	—	250	—	—	B	—	10
3 ^e lavage.	—	250	—	—	C	—	5
3 ^e lavage.	—	250	—	—	D	—	2,5
4 ^e lavage.	—	250	—	—	E	—	1,25
6 ^e lavage.	—	250	—	—	F	—	0,63

1500

TOTAL..... 39,38 de salpêtre obtenu.

Après le sixième lavage, les matériaux retiennent 250 litres d'une

liqueur peu riche en salpêtre, car la quantité de sel qu'elle renferme ne s'élève plus qu'à 0^{kil},62.

En employant successivement 1750 litres d'eau, et en retirant 1500 litres en dissolution saline, on a donc extrait 39^{kil},38 de salpêtre.

Si, au lieu de procéder par lavages successifs, on avait versé immédiatement 1750 litres d'eau sur le mètre cube de matériaux, et que l'on eût retiré, comme dans les opérations précédentes, 1500 litres de liqueur en laissant 250 litres sur les matériaux, cette dissolution aurait retenu évidemment $\frac{1}{3}$ du salpêtre qui se trouvait dans la masse, c'est-à-dire 3^{kil},63. En évaporant les 1500 litres obtenus dans le second cas, on ne retirerait donc que 33^{kil},75 de salpêtre au lieu de 39^{kil},38 obtenus par la première méthode des lavages successifs. On comprend donc que, pour épuiser des matériaux salpêtrés, il y ait avantage à suivre le procédé que nous venons de décrire.

Pour diminuer les frais d'évaporation des liqueurs, on les enrichit en réunissant la première liqueur à la seconde, c'est-à-dire A à B, ce qui donne 500 litres que l'on fait passer sur de nouveaux matériaux salpêtrés ; en employant ensuite les liqueurs D, E, F, on obtient ainsi de nouvelles liqueurs A', B', C', D', E', F', G', dont la richesse en salpêtre augmente graduellement : on n'évapore que les dissolutions qui contiennent 33 kilogrammes de salpêtre pour 250 litres. Le tableau suivant démontre, du reste, que l'on peut toujours amener les liqueurs à cette concentration avant de les soumettre à l'évaporation :

		kil.		kil.	litres.			kil.	
1 ^{er} lavage fait avec A + B contenant 30 et dissolvant 40. On retire 250 donnant A' conten. 35 de salpêtre.									
2 ^e lavage	— C	—	5	—	35	—	250	—	B' — 20
3 ^e lavage	— D	—	2,5	—	20	—	250	—	C' — 11,25
4 ^e lavage	— E	—	1,25	—	11,25	—	250	—	D' — 6,25
5 ^e lavage	— F	—	0,63	—	6,25	—	250	—	E' — 3,44
6 ^e lavage	— eau pure.....				3,44	—	250	—	F' — 1,72
7 ^e lavage	—	—			1,72	—	250	—	G' — 0,86

On voit, d'après ce tableau, que l'on obtient sept liqueurs différentes : la première contient 33 kilogrammes de salpêtre et peut être évaporée immédiatement, et il reste alors six liqueurs B', C', D', E', F', G', qui présentent à peu près la même composition que les premières liqueurs A, B, C, D, E, F, que l'on fait passer sur de nouveaux matériaux salpêtrés et qui donnent, comme précédemment, une dissolution contenant 33 kilogrammes de salpêtre pour 250 litres de liquide.

Ainsi, par l'emploi de la méthode des lavages successifs, on arrive à deux résultats fort importants pour la pratique, qui sont, d'une part, l'épuisement presque complet des matériaux salpêtrés, et, de l'autre, la production de liqueurs très-riches en salpêtre, et dont les frais d'évaporation ne sont par conséquent pas très-considérables.

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*. Pendant cette concentration il se manifeste une forte odeur ammoniacale.

Boues. — Les bouillons ramènent les boues de la circonférence au centre de la chaudière; aussi peut-on les enlever facilement en plaçant dans la chaudière (*fig. 44*), à quelque distance du fond, un chaudron dans lequel viennent se rendre les dépôts insolubles. Ce chaudron est attaché à une chaîne qui passe sur une poulie, en sorte qu'il est facile de le retirer de temps en temps.

Lorsque la liqueur arrive à un certain point 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 écumoirs; le dépôt

des chlorures se fait en général au moment où la liqueur marque 42° au pèse-sel; on doit pousser l'évaporation jusqu'à 45°. 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 un salpêtre brut cristallisé en petites aiguilles, qui porte le nom de *salpêtre de première cuite*.

Ce premier travail se fait en France par des salpêtriers patentés. Le salpêtre brut est livré en cet état aux ateliers du gouvernement; il contient environ 25 centièmes de corps étrangers; on le purifie en le soumettant à l'opération du *raffinage*.

RAFFINAGE DU SALPÊTRE. — Nous avons vu que la solubilité de l'azotate de potasse augmente très-rapidement avec la température; tandis que celle du chlorure de potassium et du chlorure de sodium reste à peu près stationnaire. C'est sur cette propriété qu'est basé le raffinage du salpêtre.

Le salpêtre brut contient des chlorures, des sulfates, des carbonates, des matières terreuses et organiques. La première opération qu'on lui

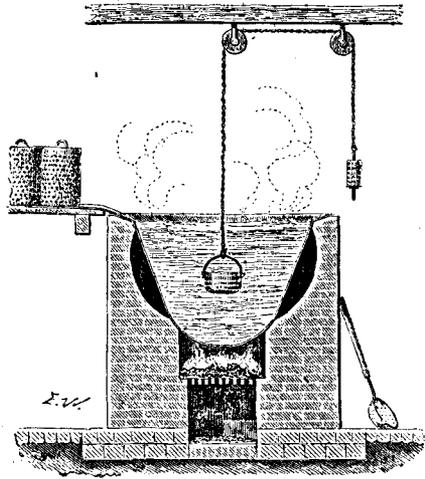


Fig. 44.

fait subir a pour but de le débarrasser de la majeure partie des sels étrangers solubles. A cet effet, on le met dans un grand bassin plat, en contact pendant plusieurs heures avec de l'eau qui est déjà saturée de salpêtre, et qui se produit dans le travail courant du raffinage. Cette eau, qui est encore propre à dissoudre des sels étrangers, est versée sur la masse de salpêtre en quantité suffisante pour l'imbiber complètement. Environ 12 heures après, on relève le salpêtre en l'agitant avec des écumoirs de cuivre et on l'amoncele, pour le faire égoutter, à l'une des extrémités du bassin.

Pour en séparer les matières insolubles, on le fait dissoudre à chaud dans une grande chaudière A (fig. 45), où l'on verse d'abord 25 parties

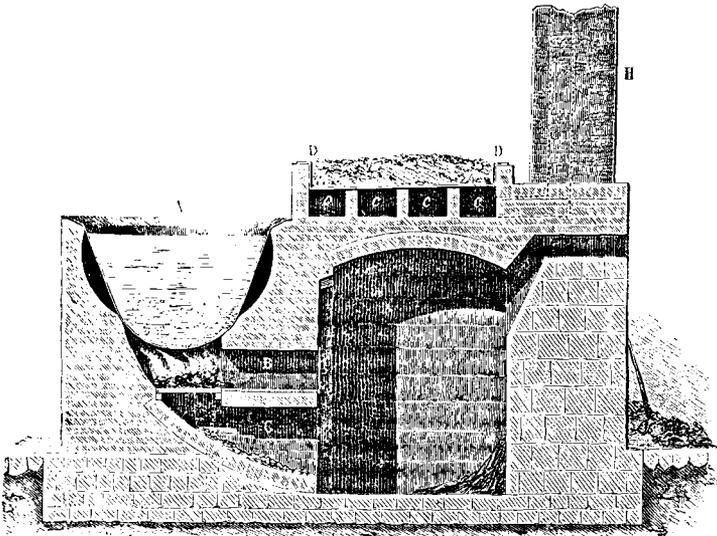


Fig. 45.

d'eau pure pour 75 parties du sel à raffiner. On ajoute le salpêtre par quantités successives et, lorsqu'il est entièrement dissous, on clarifie la liqueur avec une dissolution de colle. Il faut environ 3 kilogrammes de colle dissous dans 30 litres d'eau pour un raffinage de 4000 kilogrammes de salpêtre.

Le collage s'exécute en deux fois, la première avec 20 litres, la seconde avec 10 litres. On agite, chaque fois, la liqueur, et on ajoute une certaine quantité d'eau froide, de manière à interrompre l'ébullition. Il se forme des écumes qui font monter à la surface les matières organiques et terreuses en suspension. On enlève ces écumes au fur et à mesure qu'elles se produisent, favorisées par une légère ébullition ; au bout de quelque temps, la dissolution est parfaitement transparente. On retire le feu, et lorsque la liqueur est descendue à une température de 90° environ on la

transvase dans un cristalliseur de cuivre (*fig. 46*) dont le fond en rigole est formé par la réunion de deux plans inclinés.

Dans la cristallisation du salpêtre on a soin de remuer continuellement

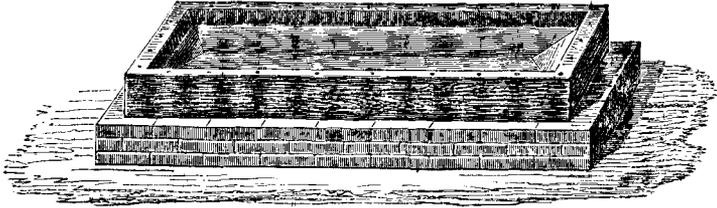


Fig. 46.

la dissolution au moment où elle cristallise, pour que le sel se dépose en petits cristaux prismatiques qui se purifient plus facilement que les gros cristaux accolés qui se formeraient dans la liqueur tranquille et entre lesquels se trouverait enfermée de l'eau mère contenant des sels étrangers qu'il serait ensuite très-difficile d'enlever.

Le salpêtre cristallisé est ramené sur les bords du cristalliseur où il s'égoutte ; les eaux mères retombent dans le cristalliseur ; lorsqu'il est desséché, on l'enlève et on le porte dans des caisses où il est lavé.

Le lavage est effectué dans une caisse munie d'un double fond troué *ab* (*fig. 47*) sur lequel on tasse du salpêtre jusqu'à ce qu'il dépasse légèrement la partie supérieure de cette caisse.

On y verse à quatre reprises au moyen d'un arrosoir de l'eau pure qui

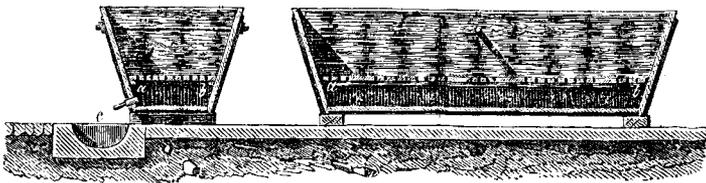


Fig. 47.

entraîne les eaux mères dont le salpêtre est imprégné (1). On arrête ce lavage lorsque la proportion de chlorures restant dans le salpêtre est réduite à moins de $\frac{1}{3000}$; c'est la limite au-dessous de laquelle les règlements interdisent d'employer le salpêtre pour la fabrication de la poudre. Ce degré de pureté est toujours de beaucoup dépassé dans les raffineries de l'état. Le salpêtre raffiné dans celle de Paris ne contient en moyenne que $\frac{1}{12000}$ de chlorures.

On laisse égoutter le salpêtre dans les caisses de lavage jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 5 pour 100 d'eau environ, et l'on achève de

(1) On se sert des eaux du lavage du salpêtre raffiné pour le lavage du salpêtre brut dont nous avons parlé plus haut.

le dessécher dans des bassins de cuivre D, D (*fig. 43*), chauffés en dessous par la chaleur perdue du fourneau B, dont la fumée circule dans les carneaux *c, c, c* avant de se rendre dans la cheminée H. Vers la fin du séchage on le passe dans des tamis de toile métallique pour en séparer les grumeaux que l'on écrase ; puis le tout est mêlé et étendu de nouveau dans le séchoir jusqu'à parfaite dessiccation.

Le salpêtre raffiné par ce procédé est d'une blancheur de neige, et présente l'aspect d'un sable fin.

ESSAI DU SALPÊTRE. — Cet essai est fondé sur la propriété que possède l'eau saturée d'azotate de potasse de dissoudre les sels étrangers qui sont mêlés au salpêtre, sans agir d'une manière bien sensible sur ce dernier sel. Ce mode d'essai a été proposé en 1789 par Riffault et a reçu depuis divers perfectionnements. On l'exécute dans les raffineries du gouvernement en prélevant sur la quantité du salpêtre à essayer un échantillon moyen du poids de 400 grammes qu'on traite dans un vase de verre à large ouverture, par 500 centimètres cubes d'une dissolution aqueuse saturée d'azotate de potasse pur. Après quelques minutes d'agitation, on jette la masse entière sur un grand filtre sans plis, et on la lave avec 250 centimètres cubes de la même dissolution saturée, en ayant soin de réunir sur le filtre, avec cette liqueur, l'azotate de potasse qui est resté adhérent au vase.

Le salpêtre, bien égoutté, est séché à la température ordinaire sur plusieurs doubles de papier placés sur des matières absorbantes, telles que du plâtre ou de la chaux ; la perte de poids que le salpêtre a éprouvée indique la proportion des matières étrangères qu'il contenait.

Toutefois ce mode d'essai ne donne pas le titre du salpêtre avec une très-grande exactitude, parce que, d'une part, les matières terreuses, dont la proportion s'élève souvent à 1 et 2 centièmes, restent dans le salpêtre d'épreuve, et que, d'une autre part, les sels solubles contenus dans le nitre brut agissent plus ou moins sur l'échantillon d'essai et sur la liqueur saturée. Ainsi le sel marin détermine la dissolution d'une certaine quantité de salpêtre et diminue le titre, tandis que le chlorure de potassium l'élève en produisant, au moment de la dissolution, la précipitation d'une certaine quantité de nitre qui s'ajoute à l'échantillon d'essai.

Il faut joindre aussi à ces causes d'erreur les incertitudes qui tiennent à des variations de température qui peuvent se produire pendant l'analyse et faire varier la solubilité des sels ; on les corrige, il est vrai, mais incomplètement, en traitant dans les mêmes circonstances que l'échantillon à essayer, 400 grammes de nitre pur par 750 centimètres cubes d'une dissolution saturée du même sel, et en appréciant la perte ou l'augmentation de poids que ces 400 grammes ont éprouvée à la fin des épreuves.

En général, l'essai à l'eau saturée indique un titre trop élevé, de 1 à

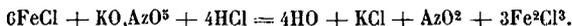
3 centièmes : aussi la régie ajoute-t-elle toujours 2 centièmes au déchet subi par le salpêtre d'épreuve ; en d'autres termes, elle diminue de 2 centièmes le titre de l'azotate de potasse qui a été soumis à l'essai.

Outre la méthode que nous venons d'indiquer, il en existe deux autres qui servent à analyser l'azotate de potasse.

La première consiste à transformer le nitre en carbonate de potasse en le calcinant avec du charbon, et à apprécier, au moyen de l'acide sulfurique normal, le titre du carbonate de potasse, qui sert ensuite à calculer la proportion d'azotate de potasse pur contenue dans le salpêtre que l'on examine. Ce procédé est dû à Gay-Lussac. (Voy. *Alcalimétrie*.)

La seconde méthode consiste à déterminer la quantité d'azotate de potasse nécessaire pour faire passer un poids connu de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, de l'état de protochlorure à l'état de perchlorure de fer.

L'expérience directe a prouvé que pour porter au maximum de chloruration 2 grammes de fer pur (fil de clavecin), préalablement dissous dans 80 à 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant, il faut employer une quantité de nitre pur représentée en moyenne par 1^{gr},216 :



Si le nitre n'est pas pur, en le pesant sous le poids de 1^{gr},216 et en le traitant par 2 grammes de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, il restera dans la liqueur une certaine quantité de protochlorure de fer dont la proportion représentera celle de matières étrangères contenue dans le nitre. On détermine l'excès de protochlorure de fer avec une liqueur titrée de permanganate de potasse. (Voy. *Essais de fer par le permanganate de potasse*.)

Supposons qu'il s'agisse de faire l'essai d'un salpêtre brut.

On dissout dans 100 grammes d'acide chlorhydrique 2 grammes de fil de clavecin ; on y ajoute, soit en cristaux, soit en dissolution, 4^{gr},216 de nitre ; on ferme rapidement le matras avec un bouchon de liège portant un petit tube de verre effilé, et l'on maintient le mélange à l'ébullition pendant cinq ou six minutes. Au bout de ce temps, il n'existe plus d'azotate de potasse dans la liqueur, qui est alors colorée en jaune.

On la verse dans un grand ballon d'une capacité d'environ 1 litre 1/2, qu'on remplit aux deux tiers avec les eaux de lavage du matras. On détermine, avec la dissolution titrée de permanganate de potasse, la proportion du fer restée à l'état de protochlorure. Supposons qu'un essai préalable ait appris que 30 centimètres cubes d'une dissolution de permanganate représentent la quantité de cette dissolution qu'il faut employer pour peroxyder 1 gramme de fer ; supposons de plus que pour terminer la peroxydation du fer, commencée aux dépens du nitre, il ait fallu 5 centimètres cubes de la même dissolution, la proportion suivante indique à quelle quantité de fer au minimum correspondent les 5 centimètres cubes de liqueur employée :

POTASSIUM.

$$30 : 1,000 :: 5 : x.$$

$$x = 0,1666.$$

On retranche donc de 2^{sr},0000 de fer soumis à la peroxydation, 0^{sr},1666, et le reste 1,8334 donne la quantité de fer portée au maximum par 1,216 du nitre soumis à l'analyse.

La proportion suivante fait connaître la quantité d'azotate de potasse pur contenu dans 1,216 du nitre essayé :

$$2,000 : 1,216 :: 1,8334 : y.$$

$$y = 1^{sr},1147.$$

En divisant 1,1147 par 1,216, on obtient un nombre qui exprime le titre centésimal du nitre :

$$\frac{1,1147}{1,216} = 91,66.$$

Le salpêtre soumis à l'expérience contenait donc :

Azotate de potasse pur.....	91,66
Matières terreuses, chlorures de sodium et de potassium, sulfates, eau, etc.	8,34
	100,00

Cette méthode d'analyse comporte une exactitude de 2 à 3 millièmes ; mais comme elle est exclusivement fondée sur l'action oxydante de l'acide azotique, elle suppose que l'azotate sur lequel on opère n'est pas mêlé à d'autres azotates. Si le salpêtre contenait de l'azotate de soude, ce qui, du reste, est très-rare, la méthode précédente ne serait plus applicable. On peut l'employer avec avantage à l'analyse de l'azotate de soude naturel (azotate du Pérou) ; elle peut aussi servir à doser de l'acide azotique faible ou des mélanges d'acide azotique et d'acide sulfurique. (PELOUZE.)

THÉORIE DE LA NITRIFICATION.

Les Anciens connaissaient le salpêtre et le désignaient sous le nom de *nitrum* ; mais aussi ils appliquaient ce nom à tout sel en dissolution dans l'eau et aux efflorescences des murailles. On sait, depuis les expériences de M. Kuhlmann, que les efflorescences qui se trouvent sur les murs humides sont souvent formées de sulfate et de carbonate de soude.

Les alchimistes pensaient que l'atmosphère était la source de l'*acide nitreux* (acide azotique) qui existe dans les terres arables et y forme le nitre.

Glauber est le premier chimiste qui rejette cette opinion et qui attribue au salpêtre trois origines différentes. Il admet : « 1° Que ce sel est tout formé dans les végétaux et qu'il passe de là dans les animaux, qui se l'assimilent dans les voies de la digestion ; 2° qu'il se produit une quantité considérable de ce sel par la décomposition des matières végétales et animales ; 3° enfin, qu'indépendamment de ce salpêtre, en quelque sorte

factice, il s'en rencontre de naturel dans le règne minéral. » Glauber admet également que le sel marin peut se transformer en nitre. ,

Stahl considère l'acide constitutif du nitre « comme une modification de l'acide universel, une combinaison d'acide vitriolique avec le *phlogistique* ou air inflammable qui s'émane des matières en putréfaction. »

En 1717, dans deux Mémoires présentés à l'Académie des sciences, Lémery fils s'efforce de prouver, comme Mariotte l'avait fait peu de temps avant lui, que « le nitre existe tout formé dans les végétaux; qu'il passe de ceux-ci dans les animaux par la nutrition; que le nitre que l'on retire, par lixiviation, des terres dans lesquelles on a mêlé des substances végétales ou animales, n'est autre chose que celui qui existait tout formé, et qui a été séparé par la fermentation des parties huileuses et mucilagineuses. »

En 1749, Piertsh, dans un Mémoire couronné par l'Académie des sciences de Berlin, qui avait mis au concours la question de la nitrification, avance, comme Stahl, « que l'acide du nitre est composé d'un acide vitriolique en quelque sorte affaibli par du *phlogistique* qui s'échappe des matières végétales en putréfaction. Les circonstances qui lui paraissent les plus propres à favoriser la nitrification sont : 1° la présence d'une terre calcaire qui fixe l'acide du nitre et lui fournit une base; 2° la grande porosité de la terre, qui laisse un libre passage à l'air; 3° la putréfaction des matières végétales ou animales, et l'émanation de l'alcali qui s'en dégage; 4° une certaine proportion de chaleur et d'humidité. »

« Il cherche à prouver que les végétaux qui croissent dans un terrain quelconque, ont la propriété d'attirer et de se rendre propre une grande partie du nitre qu'il contient. Il établit ensuite que, dans la construction des nitrières, les murs doivent contenir de la terre calcaire; si même on voulait obtenir tout d'un coup du nitre parfait, il faudrait employer un alcali fixe et le mélanger avec la terre : il conseille à cet égard de faire ramasser avec soin les cendres pour les faire entrer dans la composition des murs. Il croit que la terre noire qui se trouve à quelques pouces sous le gazon est une des plus disposées à se salpêtrer, et que de tous les excréments, ceux de pigeon réussissent le mieux pour la fabrication du salpêtre. »

A peu près à la même époque, Bertrand, Grunner, Neuhaus, publient des Mémoires dans lesquels ils s'occupent principalement de la construction des nitrières artificielles.

En 1777, Clouet et Lavoisier remarquent que certaines terres des champs, soumises à la lixiviation, donnent des quantités considérables de salpêtre lorsqu'on les expose ensuite aux influences sous lesquelles elles se trouvaient avant les lavages.

La même année, de La Rochefoucauld trouve, à la Roche-Guyon, de la craie qui, soumise également à des lavages, se salpêtre après une exposition à l'air. Ainsi, un mur éloigné de toute habitation, construit avec de la terre lavée et exposé pendant un an à l'air, lui

donne, par de nouveaux lavages, une quantité notable de salpêtre.

Dolomieu fait des observations analogues à Malte.

« J'ai vu, écrit-il à de La Rochefoucauld, qu'une partie d'argile et deux parties à peu près de terre calcaire ou de détritrus de rocher de cette espèce, formaient un composé plus propre à la production du salpêtre que la simple terre calcaire exposée au contact de l'air. Toute notre terre végétale de Malte, formée par une petite portion d'argile rouge ou par le détritrus du rocher calcaire, était employée avec succès dans notre manufacture; elle se salpêtrait en très-peu de temps et produisait un nitre plus abondant, plus pur et plus facile à *dégraisser* qu'une terre calcaire simple. On pourrait, en répétant cette expérience, savoir si l'observation est particulière au climat de Malte, quelle est entre ces terres la proportion la plus propre pour servir de matrice au nitre, et si elles donnent plus de nitre à base alcaline que la craie seule. Je crois que les découvertes sur la génération du salpêtre pourront bien aussi nous instruire sur les principes de la végétation. Pour mettre un terrain dans son plus grand rapport, dans sa plus grande valeur, fait-on autre chose, par les labours multipliés, que présenter successivement au contact de l'air les différentes parties de la surface du terrain? On introduit des substances animales ou végétales en putréfaction, on mêle à une terre trop argileuse et trop tenace, de la marne calcaire et différentes espèces de sels; à une terre maigre et crétacée, de l'argile, etc., tous moyens employés avec succès pour avoir du nitre. Aussi n'est-il point de terre en plein rapport qui ne donne du nitre par la lixiviation; j'en ai fait l'expérience dans plusieurs provinces de France et de Malte. M. Bowles l'a faite en Espagne. D'après cela, ne pourrait-on pas soupçonner qu'un des principes de la végétation, une de ses principales causes et qui la met en action, est ce même sel nitreux dont on cherche maintenant à deviner la génération? On pourrait suivre plus loin cette analogie entre les moyens de produire du salpêtre et ceux dont on se sert pour mettre une terre dans sa plus grande valeur; ce simple aperçu doit suffire pour faire des observations relatives à ce double objet. »

Clouet et Lavoisier se rendent à la Roche-Guyon et constatent que la craie exposée à l'action de la pluie et éloignée de toute habitation, contient du salpêtre. Ils admettent que l'acide azotique n'est pas préexistant dans les craies de la Roche-Guyon, mais qu'il s'y produit par l'action de l'air et par le concours de différentes circonstances difficiles à saisir et à peu près de la même manière que la craie dans les nitrères artificielles.

De plus ils pensent que, non-seulement il se forme de l'acide azotique dans la craie de la Roche-Guyon, mais il paraît prouvé qu'il s'y forme aussi de l'alcali fixe. Enfin, de ce que les craies exposées à l'air, dans des lieux éloignés de toute habitation, se changent en nitre à base terreuse, ils en concluent que la seule action de l'air suffit pour former ou pour développer ce sel dans la craie. A la suite d'un voyage qu'ils font

en 1778, dans la Touraine et dans la Saintonge, ils reconnaissent encore que le *tuffau* ou calcaire de ces contrées se salpêtre très-facilement, même dans les lieux éloignés des habitations.

En 1782, Thouvenel remporte le prix du concours que l'Académie des sciences avait institué en 1776 pour résoudre le problème de la nitrification et pour lequel 66 mémoires furent présentés.

Thouvenel annonce que le nitre ne peut se former que sous l'influence de l'air, de l'humidité et d'une matière organique en putréfaction. Ayant exposé de la craie bien lavée à l'action de l'air, il trouve qu'elle ne renferme pas de nitre; tandis que si la même craie est placée dans un panier au-dessous duquel est du sang en putréfaction, il constate la production d'une quantité notable de salpêtre.

En 1784, Cavendish démontre que, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote et l'oxygène peuvent se combiner pour former de l'acide azotique hydraté, si l'expérience est effectuée en présence de l'eau, ou bien un azotate alcalin si les gaz se trouvent au contact d'une dissolution alcaline.

En 1823, une discussion s'élève entre Gay-Lussac et Longchamp. Gay-Lussac, s'appuyant sur l'expérience de Thouvenel et sur les siennes, avance que le salpêtre ne peut jamais se produire que sous la double influence de l'air et d'une matière organique azotée. Regardant le lavage de la craie comme une opération très-délicate, il pense qu'elle n'a pas été faite avec toutes les précautions désirables dans les expériences citées précédemment.

Longchamp, rappelant l'existence des nitrières naturelles de l'Inde, de l'Égypte, de l'Espagne et de la France (la Roche-Guyon) et s'appuyant principalement sur les observations de Lavoisier et celles de La Rochefoucauld affirme au contraire que le nitre peut se former directement avec les éléments de l'air atmosphérique.

Cette discussion importante laisse cependant la question indécise et prouve qu'elle doit être soumise à l'épreuve d'expériences nouvelles.

Depuis cette époque des travaux nombreux sont entrepris dans le but d'expliquer le phénomène si intéressant de la nitrification; nous allons les analyser rapidement.

On peut assigner aux azotates trois origines distinctes. Ils peuvent être produits, 1° par la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène; 2° par l'oxydation de l'ammoniaque; 3° par l'oxydation des matières organiques azotées.

NITRIFICATION DIRECTE DE L'AZOTE.

Nous rappellerons d'abord la production de l'acide azotique par l'expérience de Cavendish qui consiste à faire passer une série d'étincelles électriques dans un mélange d'azote et d'oxygène, dans un appareil com-

posé d'un tube en U renversé sur deux vases remplis de mercure (*fig. 48*).

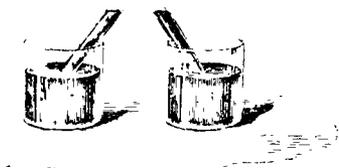


Fig. 48.

On fait passer à la partie supérieure du tube une certaine quantité d'air et de potasse en dissolution. Le mercure de l'un des verres communique avec une machine électrique et le mercure de l'autre avec le sol au moyen d'une petite chaîne de fer. Après le passage

d'un grand nombre d'étincelles, on trouve qu'il s'est formé de l'azotate de potasse.

On peut disposer l'expérience en faisant communiquer, au moyen de tiges de platine C, B (*fig. 49*) et de fils D, G, un ballon plein d'air A avec

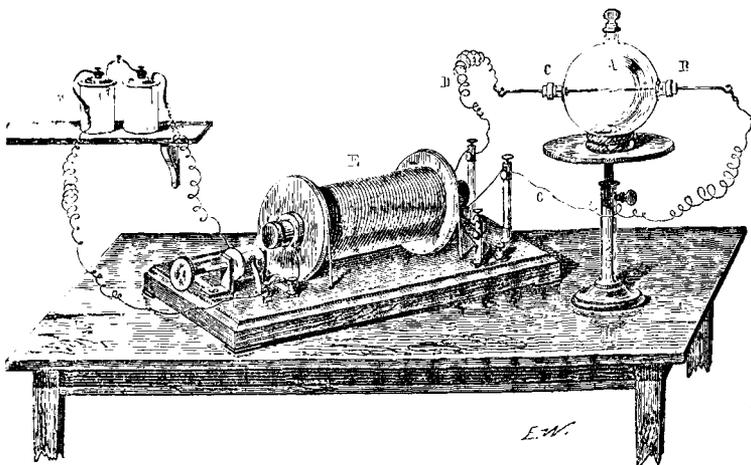


Fig. 49.

une machine de Ruhmkorff E marchant à l'aide de deux éléments de Bunsen F.

(FREMY ET BECQUEREL.)

M. Schœnbein a également prouvé que l'oxygène sous la modification allotropique qu'il désigne par le nom d'ozone s'unit directement à l'azote et produit de l'acide azotique.

Ainsi toutes les circonstances qui pourront dégager de l'électricité ou modifier allotropiquement de l'oxygène sont des causes de nitrification.

Les expériences de M. Cloëz prouvent que l'air, débarrassé de vapeurs acides et de vapeurs ammoniacales, en passant sur des matières poreuses, forme de l'acide azotique ; elles se rattachent probablement aux causes de nitrification que nous venons d'indiquer.

L'azote peut encore se nitrifier directement en présence de corps qui s'oxydent eux-mêmes et éprouver alors un de ces phénomènes d'entraînement si communs en chimie et auxquels M. Millon, dans ces derniers

temps et avec grande raison, attribue dans la plupart des cas la formation du salpêtre.

Ainsi Lavoisier et De Saussure ont démontré que dans la combustion de l'hydrogène à l'air il se produit toujours de l'acide azotique.

M. Schœnbein trouve également l'acide azotique dans l'air qui a passé sur du phosphore humide qui s'est oxydé superficiellement.

M. Boussingault établit que dans la combustion du charbon en présence de l'air il se fait toujours une petite quantité d'acide azotique, et il admet que cet acide doit également prendre naissance dans les combustions lentes de matières organiques qui s'opèrent dans le sol.

Enfin, dans des expériences inédites, M. Chevreul constate la présence de l'acide azotique dans la combustion des corps gras à l'air.

Toutes ces expériences prouvent donc que toutes les fois qu'un corps absorbe l'oxygène de l'air, il peut donner naissance à un phénomène d'entraînement et déterminer l'oxydation de l'azote.

NITRIFICATION DE L'AMMONIAQUE.

Les expériences si intéressantes de M. Kuhlmann sur l'oxydation de l'ammoniaque devaient jeter un grand jour sur la théorie de la nitrification.

Nous avons fait connaître précédemment (*Voyez* au premier volume, page 391) les circonstances nombreuses dans lesquelles l'ammoniaque peut prendre naissance.

L'ammoniaque peut se transformer aussi en acide azotique sous des influences très-variées, telles que les actions de présence, les phénomènes d'entraînement, l'action des corps oxydants, etc.

M. Kuhlmann a pu obtenir de l'acide azotique en faisant passer un mélange d'ammoniaque et d'oxygène sur de la mousse de platine :



M. Liebig a rappelé que, d'après des observations de De Saussure, le fumier paraît agir dans certains cas comme de la mousse de platine, et détermine la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. La matière azotée pourrait donc dans la nitrification agir par sa présence et déterminer la nitrification de l'ammoniaque.

M. Collard de Martigny et M. Dumas ont démontré ensuite qu'il se forme de l'acide azotique lorsqu'on fait passer un mélange d'ammoniaque et d'air sur de la chaux ou de la potasse portées à une température de 400°.

Les phénomènes d'entraînement qui ont déterminé l'oxydation directe de l'azote peuvent également opérer la nitrification de l'ammoniaque.

Ainsi un mélange d'ammoniaque et d'oxygène passant sur du phosphore humide donne naissance à de l'acide azotique. (M. SCHÖNBEIN.)

Le cuivre arrosé d'ammoniaque exposé à l'air produit des quantités notables d'azotite d'ammoniaque. (M. PÉLIGOT.)

Ces phénomènes d'oxydation de l'ammoniaque par entraînement, ont été plus tard généralisés par M. Millon, qui a démontré que tous les corps simples et composés, ou toutes les matières organiques qui absorbent l'oxygène en présence de l'ammoniaque deviennent des agents de nitrification.

L'ammoniaque se change plus facilement en acide azotique lorsqu'on la soumet à l'action des corps oxydants. Cette transformation s'effectue :

Sous l'influence du peroxyde de fer fortement chauffé (M. LIEBIG); par l'action du peroxyde de manganèse, de l'acide chromique, ou à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse; par l'action de l'acide plombique, du minium, du bichromate de potasse, du bioxyde de baryum. (M. KUHLMANN.)

MM. Cloëz et Guignet ont également déterminé l'oxydation de l'ammoniaque au moyen du permanganate de potasse.

Dans les expériences de M. Schönbein, l'ammoniaque se nitrifie instantanément au contact de l'oxygène allotropique.

En voyant avec quelle facilité l'ammoniaque peut se transformer en acide azotique, il faut reconnaître avec MM. Liebig et Kuhlmann, que les substances ammoniacales jouent un grand rôle dans le phénomène de la nitrification.

C'est donc avec raison que M. Kuhlmann a appelé l'attention des agriculteurs sur le rôle si intéressant que le peroxyde de fer doit jouer dans la fertilisation des terres.

Le peroxyde de fer du sol, en présence des émanations ammoniacales et des corps organiques, éprouverait un phénomène de réduction en transformant l'ammoniaque en acide azotique. L'oxyde métallique, passant ainsi au minimum d'oxydation, pourrait agir sur l'oxygène de l'air, se peroxyder et devenir propre à nitrifier de nouveau l'ammoniaque.

L'oxyde de fer, dans le phénomène de la nitrification des terres arables, serait le principal agent comburant de l'ammoniaque et des matières organiques. Prenant à l'air de l'oxygène pour le céder ensuite à l'azote, il jouerait dans la nitrification le même rôle que le bioxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique qui prend aussi l'oxygène de l'air pour le donner à l'acide sulfureux.

NITRIFICATION DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES.

Le nitre ne provient pas seulement de l'oxydation de l'azote ou de celle de l'ammoniaque; il peut être produit encore par les substances organiques azotées. Il paraît que, dans certains cas, ces substances en se putréfiant, peuvent donner naissance à du nitre. (M. LIEBIG.)

L'oxygène allotropique, en agissant sur les substances organiques azotées du fumier, peut former aussi de l'acide azotique. (M. P. THENARD.)

La gélatine chauffée avec du peroxyde de manganèse ou de l'acide chromique forme également de l'acide azotique.

Un mélange de cyanogène et d'oxygène, dirigé sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, donne aussi des vapeurs rutilantes. (M. KUIHLMANN.)

On sait avec quelle difficulté on empêche la production des vapeurs rutilantes lorsque, dans une analyse organique, on brûle une matière azotée par de l'oxyde de cuivre.

Enfin, dans des expériences récentes, MM. Cloëz et Guignet ont pu transformer l'azote de presque toutes les substances organiques azotées en acide azotique au moyen du permanganate de potasse.

Après tous ces faits, il est donc impossible de nier que les substances organiques azotées en se décomposant ou en s'oxydant ne soient une des causes de la formation du salpêtre.

Nous venons de faire connaître les différentes circonstances dans lesquelles l'azote libre, l'azote de l'ammoniaque et l'azote des matières organiques peuvent se transformer en acide azotique. On voit que ces transformations curieuses, autrefois si obscures, sont aujourd'hui parfaitement éclaircies et que la nitrification peut être considérée comme un des points les mieux étudiés de la chimie minérale.

AZOTITE DE POTASSE. KO, AzO^3 .

Ce sel est déliquescent et cristallise difficilement; lorsqu'on le traite par un acide, il est aussitôt décomposé, et dégage des vapeurs rutilantes.

Il n'est pas décomposé par l'acide carbonique. (M. BÉCHAMP.)

On obtient l'azotite de potasse :

1° En mettant une dissolution concentrée de potasse en présence d'un mélange de 2 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène;

2° En dissolvant de l'acide hypo-azotique dans une dissolution de potasse : il se forme ainsi un mélange d'azotate et d'azotite;

3° En faisant passer dans de la potasse le mélange gazeux qui se dégage lorsqu'on traite l'amidon par l'acide azotique;

4° En soumettant à une calcination ménagée l'azotate de potasse, qui perd alors 2 équivalents d'oxygène et se transforme en azotite.

CHLORATE DE POTASSE. KO, ClO^5 .

KO.	588,93	38,44
ClO ⁵	943,20	61,56
	<hr/>		<hr/>
	1532,13		100,00

Le chlorate de potasse, découvert par Berthollet, a été désigné d'abord sous le nom de *muriate suroxygéné de potasse*. Ce sel est blanc, cristallise d'ordinaire en lames hexagonales symétriques, et plus rarement en aiguilles.

Les cristaux de chlorate de potasse sont anhydres, inaltérables à l'air.

La solubilité de ce sel est représentée par les nombres suivants :

POTASSIUM.

100 parties d'eau à	0°	prennent	3,33	de chlorate.
-	à 12,32	--	5,60	--
-	à 15,37	--	6,03	--
-	à 24,43	--	8,44	--
---	à 35,02	-	12,05	--
-	à 49,06	-	18,98	--
---	à 74,89	--	35,40	--
---	à 101,78	-	60,24	-- (GAY-LUSSAC.)

On voit donc que le chlorate de potasse doit être considéré comme un sel peu soluble dans l'eau froide.

Le chlorate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se produit d'abord du perchlorate de potasse et du chlorure de potassium; mais en même temps une partie du chlorate de potasse se décompose complètement en oxygène et en chlorure de potassium. Cette réaction sert à la préparation de l'oxygène comme il a été dit précédemment en faisant l'étude de ce gaz. Il suffit de chauffer ce sel dans une cornue de verre (*fig. 50*) : l'oxygène se dégage et est recueilli sur l'eau.

Le perchlorate de potasse qui s'est d'abord produit se décompose

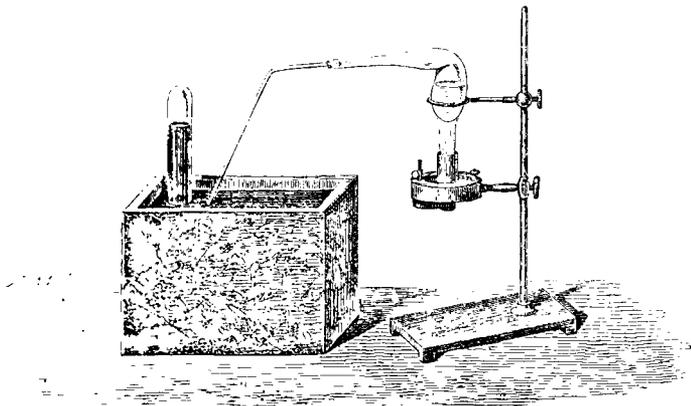
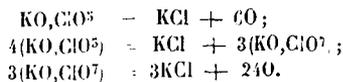


Fig. 50.

ensuite, sous l'influence d'une température plus élevée, en chlorure de potassium et en oxygène.

Ces différentes réactions sont représentées par les formules suivantes :



La formation du perchlorate de potasse, 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 sans qu'il se produise la plus petite 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 matière blanche, pulvérulente, qui n'est autre que du chlorate de potasse, ou du chlorure de potassium qui ont été entraînés par le dégagement rapide de l'oxygène.

Le chlorate de potasse, contenant un acide peu stable, l'acide chlorique, se décompose lui-même avec facilité, et 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 d'oxydations.

Un mélange de 3 parties de chlorate de potasse et 1 partie 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 le 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.

Le chlorate de potasse 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.

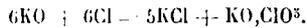
Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur le chlorate de potasse. Un mélange de 3 équivalents de perchlorure de phosphore et de 1 équivalent de chlorate de potasse se liquéfie immédiatement; la température s'élève beaucoup; il se dégage du gaz acide hypochloreux ou hypochlorique qui détone le plus souvent, et ensuite du chlore. Le résidu est du chlorure de potassium, en suspension dans un liquide formé d'oxychlorure de phosphore et de chlore en dissolution. La réaction pourrait être exprimée par l'équation :



Lorsque le chlorate de potasse est pur, sa dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent.

PRÉPARATION. — Pendant longtemps on a préparé le chlorate de po-

lasse 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 chlorate de potasse ne contient que 1/6 de la potasse employée, et que les 5/6 restants 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.

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.

Cette dissolution est traitée par un sel de potasse (carbonate, sulfate ou chlorure : le chlorure est employé de préférence aux deux autres). L'hypochlorite de chaux se transforme alors en chlorure de calcium et en chlorate de chaux :



Ce dernier sel 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 :



Quelques cristallisations débarrassent le chlorate de potasse des sels étrangers qu'il peut retenir.

Au lieu de préparer l'hypochlorite de chaux séparément, on peut faire arriver le chlore dans un mélange de 100 parties d'eau, 300 de chaux et 154 de chlorure de potassium, qu'on maintient à une température de 60° à 100°.

On peut encore obtenir facilement le chlorate de potasse en faisant arriver 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 cristallisation.

(MM. GRAHAM et LIEBIG.)

Voici dans les deux méthodes de quelle manière s'exécute l'opération (*fig. 51*) : Dans un bain-marie on dispose une série de bombonnes en grès B, B, B, B pleines d'acide chlorhydrique et dans lesquelles se trouvent des cylindres troués remplis de peroxyde de manganèse. Le chlore produit se dégage par le tube F et abandonne l'eau qu'il a pu entraîner dans le vase de grès C placé dans un réfrigérant ; de là, il se rend, par le tube G, dans le vase de plomb A rempli de lait de chaux, ou d'un mélange de chaux et de chlorure de potassium. Un agitateur E permet

de remuer continuellement le liquide ; l'air qui se trouve dans l'appareil et le chlore en excès ont une issue par le tube de sûreté H. Quand la saturation est complète, on soutire la liqueur dans une chaudière en plomb par le trou de vidange D, et on laisse déposer la chaux et les impuretés ; la liqueur décantée est évaporée à 25° ou 30° Baumé et traitée par une dissolution de chlorure de potassium, si ce sel n'a pas été préalablement introduit dans le mélange soumis à l'action du chlore.

USAGES. — On a essayé de faire entrer le chlorate de potasse dans la fabrication de la poudre : la poudre faite avec ce sel a été abandonnée, parce qu'elle s'enflamme par le choc ou le frottement et que sa fabrication présente de grands dangers. Un mélange de 1 p. de cyanoferrure de potassium, 1 p. de sucre et 2 p. de chlorate de potasse, donne une poudre qui s'enflamme très-facilement et possède une force balisti-

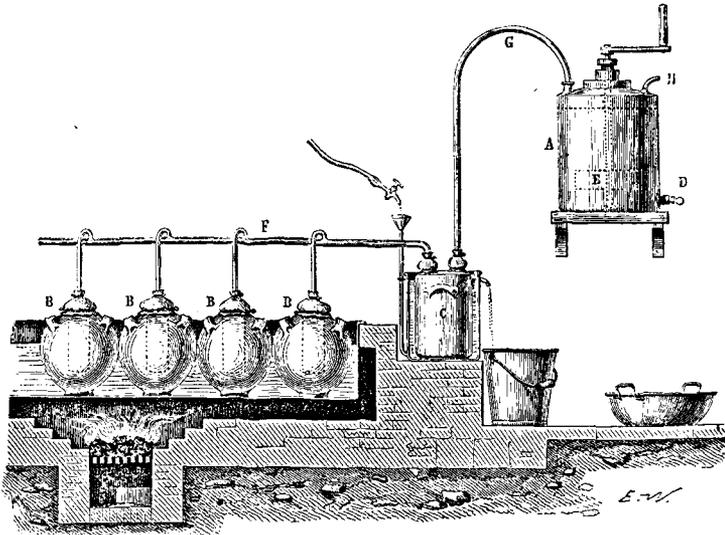


Fig. 51.

que supérieure à la poudre ordinaire, mais qui a le double et grave inconvénient d'être brisante et d'oxyder rapidement les armes en fer. La présence d'une parcelle de charbon ou de poudre ordinaire fait détoner cette poudre avec violence, par choc ou frottement.

Nous avons dit précédemment qu'un mélange de chlorate de potasse et de soufre s'enflamme au contact de l'acide sulfurique monohydraté ; cette propriété a été utilisée dans la fabrication des *briquets oxygénés*. Ces briquets se composent d'une petite bouteille contenant de l'amianté imbibé d'acide sulfurique concentré, et d'allumettes soufrées ordinaires dont l'extrémité est garnie d'une composition formée de 1 partie de

soufre et de 3 parties de chlorate de potasse; on introduit en outre dans la pâte un peu de sucre, de la gomme arabique, et une petite quantité de cinabre. Dès qu'on touche l'amiante avec l'allumette, la composition fixée à l'extrémité s'enflamme et la combustion se communique à l'allumette. Mais l'acide sulfurique attirant promptement l'humidité, les briquets oxygénés sont bientôt hors de service.

Le chlorate de potasse est aussi employé dans la fabrication des allumettes chimiques.

PERCHLORATE DE POTASSE. KO, ClO^7 .

KO	588,93	34,00
ClO ⁷	1143,20	66,00
	1732,13	100,00

Ce sel est blanc; ses cristaux, petits et brillants, sont isomorphes avec ceux du permanganate de potasse. Il est peu soluble dans l'eau; à la température de 15°, 1 partie de ce sel exige 55 parties d'eau pour se dissoudre; aussi le peu de solubilité du perchlorate de potasse dans l'eau sert-il à caractériser et même à doser les sels de potasse: nous avons dit que l'on reconnaît un sel de potasse en dissolution dans l'eau en le traitant par l'acide perchlorique qui forme en s'unissant à la potasse un précipité blanc peu soluble. Le perchlorate de potasse est insoluble dans l'alcool.

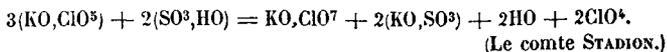
Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il dégage 8 équivalents d'oxygène, et se transforme en chlorure de potassium. Il exige pour se décomposer une température plus élevée que le chlorate de potasse; la présence des oxydes de cuivre, de manganèse, facilite sa décomposition.

Le perchlorate de potasse, traité par l'acide sulfurique concentré, se dissout sans donner à la liqueur une coloration jaune; c'est à ce caractère que l'on reconnaît qu'il ne contient pas de chlorate de potasse.

PRÉPARATION. — On obtient le perchlorate de potasse :

1° En versant une dissolution d'acide perchlorique dans un sel de potasse ;

2° En traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique :



Sous l'influence de l'acide sulfurique, le chlorate de potasse prend une teinte jaune rougeâtre due à la production de l'acide hypochlorique. Comme cette réaction dégage de la chaleur, et que l'acide hypochlorique détone violemment au-dessous de 100°, l'expérience serait dangereuse si l'on opérait sur une quantité de chlorate de potasse un peu considérable, et si l'on n'avait pas le soin d'entourer de glace le mélange, pour éviter l'élévation de température.

3° Le perchlorate de potasse s'obtient ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur ; on introduit dans une capsule de porcelaine ou de platine une quantité connue de chlorate de potasse qu'on maintient à une température assez élevée pour déterminer le dégagement de l'oxygène. On pèse de temps en temps la capsule, et lorsque le sel a éprouvé une perte de 8 ou 8 1/2 pour 100, on arrête la décomposition ; cette diminution de poids correspond à environ 6 litres 1/2 d'oxygène pour 100 grammes de chlorate.

Le résidu ne contient plus de chlorate de potasse, mais un mélange de chlorure de potassium et de perchlorate de potasse.

Pour séparer le chlorure de potassium du perchlorate de potasse, on reprend la masse par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser ; le perchlorate de potasse, étant beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le chlorure de potassium, cristallise en premier lieu, tandis que le chlorure de potassium reste dans les eaux mères.

La quantité de perchlorate que l'on peut obtenir, par une calcination ménagée du chlorate de potasse, s'élève à 66 pour 100 du poids du chlorate soumis à la calcination.

(M. MARIGNAC.)

CHLORITE DE POTASSE. KO,ClO^3 .

Ce sel a été obtenu pour la première fois par M. Millon, en combinant directement l'acide chloreux ClO^3 avec la potasse.

Le chlorite de potasse est incolore, déliquescent, fort peu stable ; il se décompose lorsqu'on le soumet à une température de 160°, et dégage de l'oxygène.

HYPOCHLORITE DE POTASSE. KO,ClO .

KO.....	588,93	52,02
ClO.....	543,20	47,98
	<hr/>		<hr/>
	1132,13		100,00

Ce sel possède une odeur de chlore qui rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très-peu stable, détruit les corps organiques, et décolore toutes les matières colorantes.

On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution étendue de potasse, mais il est alors accompagné de chlorure de potassium ; ce mélange est connu sous le nom d'*eau de Javelle* :



On peut obtenir l'hypochlorite de potasse pur, en unissant directement l'acide hypochloreux à la potasse, ou en décomposant l'hypochlorite de chaux par le carbonate de potasse.

L'eau de Javelle est employée dans les arts pour détruire les matières colorantes.

BROMATE DE POTASSE. KO_2BrO_3 .

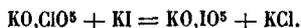
Ce sel cristallise tantôt en petites écailles, tantôt en tables hexagonales ; 1 partie de ce sel se dissout dans 15,2 parties d'eau à 15° ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Lorsqu'on expose le bromate de potasse à l'action de la chaleur, il décrépite fortement ; vers 350° il se décompose en dégageant de l'oxygène et laisse un résidu de bromure de potassium. On l'obtient en traitant une dissolution concentrée de potasse par du brome ; il se forme du bromate de potasse, qui se dépose en cristaux incolores, et du bromure de potassium, plus soluble que le bromate, qui reste dans les eaux mères.

IODATE DE POTASSE. KO_2IO_3 .

L'iodate neutre de potasse est blanc, peu soluble dans l'eau : 1 partie de ce sel exige 23 parties d'eau à 24° pour se dissoudre ; il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il se transforme en iodure de potassium, et dégage 6 équivalents d'oxygène ; il se produit toujours en outre des traces de vapeur d'iodate : l'iodate de potasse se décompose par la chaleur avec plus de difficulté que le chlorate.

On obtient l'iodate de potasse en traitant une dissolution de potasse par de l'iode ; il se forme de l'iodate de potasse et de l'iodure de potassium ; l'iodate, étant beaucoup moins soluble que l'iodure, peut être séparé et ensuite purifié par cristallisation.

L'iodate de potasse peut encore se préparer en chauffant modérément un mélange d'iodure de potassium et de chlorate de potasse :



L'acide iodique se combine avec la potasse en plusieurs proportions et forme des sels acides et des sels basiques. (SÉRULLAS, M. MILLON.)

Les iodates acides de potasse ont pour formules :



Le bi-iodate de potasse forme facilement des sels doubles ; il s'unit au chlorure de potassium et au bisulfate de potasse pour donner les sels suivants : $\text{KCl}, \text{KO}_2\text{IO}_3$; $\text{KCl}, 2\text{SO}_3, \text{KO}_2\text{IO}_3$.

PERIODATE DE POTASSE. KO_2IO_4 .

Ce sel a été obtenu pour la première fois par MM. Magnus et Ammermüller en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de potasse contenant un grand excès d'alcali. Il affecte la forme de cristaux prismatiques, anhydres, peu solubles dans l'eau, mais assez cependant pour que la dissolution ait une action sensible sur le tournesol.

Le periodate de potasse forme dans les sels de soude un précipité

de periodate de soude à peine soluble dans l'eau. Il se décompose par la chaleur en oxygène et en iode de potassium.

CYANATE DE POTASSE. KO, CyO .

KO	588,93	58,08
CyO = C ² AzO	425,00	41,92
	1013,93	100,00

Le cyanate de potasse est blanc; sa saveur est fraîche; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise en lames minces semblables à celles du chlorate de potasse: ses cristaux sont anhydres. Il supporte une chaleur rouge sans se décomposer, lorsque la calcination est faite à l'abri du contact de l'air et de la vapeur d'eau. Le potassium se dissout facilement dans le cyanate de potasse en donnant du cyanure de potassium et de la potasse.

Quand on le fait bouillir avec de l'eau, il se décompose, et dégage du carbonate d'ammoniaque:



Le cyanate de potasse, mêlé à du sulfate d'ammoniaque, donne naissance à du sulfate de potasse et à de l'urée; pour séparer ces deux corps, il suffit d'évaporer la liqueur à sec, et de reprendre le résidu par l'alcool, qui dissout l'urée et laisse le sulfate de potasse. (Voyez *Urée*.)

PRÉPARATION. — Le cyanate de potasse se produit dans plusieurs circonstances.

On le prépare facilement en chauffant au rouge naissant un mélange de cyanoferrure de potassium, de peroxyde de manganèse et de carbonate de potasse.

On mêle intimement 6 parties de cyanoferrure de potassium, préalablement déshydraté par une légère calcination, avec 2 parties de carbonate de potasse parfaitement sec et 8 parties de peroxyde de manganèse. On chauffe pendant quelque temps le mélange dans un creuset à une chaleur d'un rouge modéré, jusqu'à ce qu'une petite quantité de matière dissoute dans l'eau ne précipite plus en bleu un sel de fer au maximum. On laisse alors refroidir la masse qui est devenue noire; on la pulvérise et on la traite par plusieurs fois son volume d'alcool bouillant à 80 centièmes; l'alcool abandonne par le refroidissement des cristaux de cyanate de potasse. (M. WOEHLER.)

Ce sel doit être desséché dans le vide et conservé dans des flacons bien secs; sans cette précaution, le cyanate de potasse se décomposerait en produisant du carbonate d'ammoniaque.

CYANURATES DE POTASSE.

Il existe deux combinaisons d'acide cyanurique avec la potasse: l'une

peu soluble qui est le *cyanurate acide de potasse* $\text{KO}, \text{Cy}^3\text{O}^3, 2\text{HO}$; l'autre, le *cyanurate neutre de potasse* $(\text{KO})^2, \text{Cy}^3\text{O}^3, \text{HO}$. (M. LIEBIG.)

Le cyanurate acide cristallise en cubes blancs, nacrés; il n'a pas de réaction acide, l'eau le dissout difficilement. Lorsque ce sel est exposé à l'action de la chaleur dans un appareil distillatoire, il se dégage de l'acide cyanique et il reste comme résidu du cyanate de potasse.

Le cyanurate neutre cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'alcool, décomposables par l'eau qui dissout la potasse et laisse du cyanurate acide.

Le cyanurate acide est obtenu en dissolvant l'acide cyanurique, jusqu'à saturation, dans une lessive chaude de potasse caustique; le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur. Le cyanurate neutre est préparé en dissolvant le cyanurate acide par une dissolution de potasse à laquelle on ajoute ensuite de l'alcool.

SULFATES DE POTASSE.

L'acide sulfurique forme avec la potasse plusieurs combinaisons dont les mieux connues sont le sulfate neutre de potasse KO, SO^3 , et le sulfate acide $\text{KO}, (\text{SO}^3)^2, \text{HO}$.

SULFATE NEUTRE DE POTASSE. KO, SO^3 .

KO.....	588,93	54,08
SO ³	500,00	45,92
	<u>1088,93</u>		<u>100,00</u>

Ce sel est anhydre; il cristallise en prismes à six faces, terminés par des pyramides hexaédres. Ces cristaux sont durs et croquent sous la dent; ils décrépitent fortement quand on les chauffe, mais résistent à la température la plus élevée sans se décomposer et entrent alors en fusion.

La solubilité de ce sel a été déterminée à diverses températures :

100 parties d'eau à 0°	dissolvent	8 ^p ,3	de sulfate de potasse.
— à 12,7	—	10 ^p ,5	—
— à 49	—	16 ^p ,9	—
— à 101,5	—	26 ^p ,3	—

(GAY-LUSSAC.)

La solubilité du sulfate de potasse croît proportionnellement à la température. En construisant la ligne qui représente cette solubilité, on trouve qu'elle est sensiblement droite.

Le sulfate de potasse est complètement insoluble dans l'alcool; il est également insoluble dans une dissolution concentrée de potasse.

Lorsqu'on le fond avec du sulfate de soude et qu'on dissout ensuite le mélange dans l'eau bouillante, la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux qui, en se déposant, jettent une vive lumière. Ce phénomène se présente même quelquefois dans la cristallisation du sulfate

de potasse seul. Ce dégagement de lumière n'a lieu que lorsque le sulfate de potasse a été préalablement fondu; il paraît devoir être attribué au passage du sulfate de potasse de l'état amorphe à l'état cristallin.

(M. H. ROSE.)

Le sulfate de potasse s'unit à 4 équivalent d'eau dans une circonstance particulière, et forme de petits cristaux prismatiques qui se décomposent au contact de l'eau bouillante, en produisant du sulfate de potasse anhydre. Ce sel hydraté prend naissance quand on expose à l'air une dissolution de sulfite et d'hyposulfite de potasse.

(PELOUZE.)

Le fer décompose au rouge le sulfate de potasse; on obtient ainsi de la potasse libre, mélangée de sulfure et d'oxyde de fer. Le fer agit de la même manière sur le sulfate de soude.

(M. D'HEUREUSE.)

L'acide chlorhydrique décompose le sulfate de potasse en formant du chlorure de potassium et du bisulfate de potasse. Quand on dissout du sulfate de potasse dans de l'acide azotique chaud et concentré, la liqueur laisse cristalliser successivement du bisulfate de potasse, de l'azotate de potasse et une combinaison représentée par (KO,SO^3) , (AZO^5,HO) . Dans les mêmes circonstances, l'acide phosphorique hydraté produit un composé cristallisé en prismes hexagonaux (KO,SO^3) , $(PhO^5,3HO)$ qui est détruit par l'eau ou par l'alcool comme le précédent.

(M. JACQUELAIN.)

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de potasse existe en abondance dans les sels de varech. On le trouve aussi dans les eaux de la mer qui en contiennent $\frac{1}{2000}$ en supposant que toute la potasse qu'elle renferme soit à l'état de sulfate.

La *misénite* est un sulfate de potasse qui a été recueilli dans la grotte dite *Grotta del solfo* (Campanie) où il paraît y avoir été amené par des fumerolles. Il est en petites masses fibreuses blanches à éclat soyeux. Les deux analyses suivantes font connaître la composition de la misénite :

Acide sulfurique....	57,469	56,93
Potasse.....	36,555	36,37
Alumine.....	»	0,38
Eau.....	5,976	6,32
	<hr/>		<hr/>
	100,00		100,00 (M. A. SCACCHI.)

D'après ces analyses, la misénite serait un sulfate acide, mais peut-être l'excès d'acide sulfurique est-il dû à un simple mélange. A l'appui de cette supposition, il est bon de se rappeler que l'on trouve, sur les parois des galeries dans lesquelles sourdent les eaux d'Aix en Savoie, de l'acide sulfurique concret associé à des efflorescences salines.

Quand on préparait l'acide azotique en décomposant l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on trouvait le sulfate de potasse en abondance dans le commerce. Ce sel est devenu plus rare, depuis que, dans la fabrication de l'acide azotique, on a remplacé l'azotate de potasse par l'azotate de soude.

Le chlorure de potassium traité par le sulfate de plomb à une haute température se transforme en sulfate de potasse. (M. MARGUERITE.)

Cette réaction a été proposée pour fabriquer le sulfate de potasse, ainsi que nous le verrons en traitant de la production du sulfate de soude.

USAGES. — Le sulfate de potasse est employé en médecine comme laxatif. La fabrication de l'alun et celle du nitre en consomment de grandes quantités.

BISULFATE DE POTASSE. $\text{KO}, (\text{SO}^3)^2, \text{HO}$.

KO	588,93	34,61
2SO ³	1000,00	58,77
HO	112,50	6,62
	<u>1701,43</u>		<u>100,00</u>

Ce sel peut être obtenu anhydre ou hydraté.

Pour obtenir le bisulfate de potasse hydraté, $\text{KO}, (\text{SO}^3)^2, \text{HO}$, on doit chauffer 2 parties de sulfate neutre de potasse avec 1 partie d'acide sulfurique monohydraté; le mélange entre en fusion, et l'on arrête la calcination lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. En reprenant la masse par l'eau bouillante, le bisulfate de potasse se dépose par le refroidissement sous la forme de prismes incolores.

La saveur du bisulfate de potasse est très-acide; ce sel rougit fortement la teinture de tournesol; il entre facilement en fusion et devient ainsi très-liquide; il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans 1 partie d'eau bouillante; ses cristaux, exposés à l'air, s'effleurissent à la surface. Sa dissolution, traitée par l'alcool, est décomposée en sulfate neutre de potasse qui se précipite et en acide sulfurique.

Le bisulfate de potasse se décompose vers 600° en acide sulfureux mêlé d'acide sulfurique, en oxygène et en sulfate neutre de potasse. Cette propriété du bisulfate de potasse 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 323°, puisque c'est à ce point que l'acide sulfurique monohydraté entre en ébullition, 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°.

On peut obtenir le bisulfate de potasse anhydre en faisant dissoudre le sulfate neutre de potasse dans l'eau, et en ajoutant à la dissolution 2 équivalents d'acide sulfurique monohydraté. Le bisulfate de potasse anhydre cristallise en aiguilles prismatiques; lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se transforme peu à peu en bisulfate de potasse hydraté.

(M. JACQUELAIN.)

Le bisulfate de potasse peut s'unir au sulfate neutre en plusieurs proportions.

(MM. MITSCHERLICH, JACQUELAIN, PHILLIPS.)

HYPOSULFATE DE POTASSE. $\text{KO},\text{S}^{\circ}\text{O}^{\circ}$.

L'hyposulfate de potasse est soluble dans l'eau, à la température ordinaire il faut 16,5 parties d'eau pour dissoudre 1 de sel, tandis que la même quantité n'exige que 1,58 partie d'eau bouillante : il est anhydre, inaltérable et possède une saveur amère.

Ce sel est obtenu en précipitant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de potasse, ou bien l'hyposulfate de manganèse par la potasse caustique.

SULFITE DE POTASSE. KO,SO^2 .

KO	588,93	59,56
SO ²	400,00	40,44
	<hr/>		<hr/>
	988,93		100,00

On obtient le sulfite de potasse en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de potasse libre ou carbonatée.

Ce sel est blanc ; il décrépite quand on le chauffe ; exposé à l'air, il absorbe de l'oxygène et se transforme en sulfate. Il est très-soluble dans l'eau et se dissout dans son poids d'eau froide. L'alcool le précipite de cette dissolution.

Le sulfite de potasse peut se combiner avec 2 équivalents d'eau, il cristallise alors en octaédres à base rhomboïdale.

BISULFITE DE POTASSE. $\text{KO},2\text{SO}^2$.

Le bisulfite de potasse peut être anhydre ou hydraté. Ce sel cristallise plus facilement que le sulfite neutre ; il ne rougit pas le tournesol. Il dégage lentement de l'acide sulfureux au contact de l'air. Il est peu soluble dans l'alcool et complètement insoluble dans l'éther.

On obtient le bisulfite de potasse anhydre en traitant une dissolution de carbonate de potasse par un grand excès d'acide sulfureux. Ce sel est décomposé par la calcination, en soufre, acide sulfureux et sulfate de potasse :

HYPOSULFITE DE POTASSE. $(\text{KO},\text{S}^{\circ}\text{O}^{\circ})^3,\text{HO}$.

KO	588,93	49,50
S ⁰ O ⁰	600,00	50,50
	<hr/>		<hr/>
	1188,93		-100,00

Ce sel ne contient que 1/3 d'équivalent d'eau de cristallisation ; sa formule paraît donc être $(\text{KO},\text{S}^{\circ}\text{O}^{\circ})^3,\text{HO}$ (M. RAMMELSEBERG). On peut l'obtenir en cristaux volumineux qui sont déliquescents et insolubles dans l'alcool ; il présente beaucoup d'analogie avec l'hyposulfite de soude, dont les propriétés seront décrites plus loin avec détail.

TRITHIONATE DE POTASSE. $\text{KO}_2\text{S}_3\text{O}_6$.

Le trithionate de potasse cristallise en prismes droits, rhomboïdaux, à sommet dièdre, formé par des arêtes aiguës ; il a une saveur saline amère ; il est inaltérable à l'air, et très-soluble dans l'eau, se décompose par l'ébullition.

La préparation du trithionate de potasse a été indiquée dans le volume précédent en traitant de l'acide trithionique.

SÉLÉNIATES DE POTASSE.

Le *séléniate neutre*, KO_2SeO_3 , se prépare en mêlant intimement et faisant détoner 1 p. de sélénium avec 2 p. d'azotate de potasse, dissolvant la masse dans l'eau ; la liqueur, abandonnée au repos, laisse déposer des cristaux de séléniate de potasse. Ce sel présente une grande analogie avec le sulfate de potasse, et comme lui ne contient pas d'eau de cristallisation.

(BERZELIUS.)

Le *biséléniate de potasse*, KO_2SeO_3 , ressemble tout à fait au bisulfate de potasse avec lequel il est isomorphe.

(M. MITSCHERLICH.)

SÉLÉNITES DE POTASSE.

Le *sélénite neutre*, KO_2SeO_2 , se présente sous la forme de petits grains cristallins, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux donnent une masse jaunâtre qui redevient blanche par le refroidissement. Le sélénite de potasse est obtenu en saturant l'acide sélénieux par la potasse.

Le *bisélénite de potasse*, KO_2SeO_2 , affecte la forme de cristaux penniformes, solubles dans l'eau et légèrement solubles dans l'alcool, déliquescents. Le bisélénite de potasse, soumis à l'action de la chaleur, abandonne 1 équivalent d'acide sélénieux.

Le *quadrisélenite de potasse*, KO_4SeO_2 , est incristallisable. Après avoir été desséché il repasse très-prompement à l'état liquide.

(BERZELIUS.)

TELLURATES DE POTASSE.

Le *tellurate neutre de potasse*, $\text{KO}_2\text{TeO}_3\cdot\text{SHO}$, se dépose de sa dissolution aqueuse, à une température de zéro degré, sous la forme de petits prismes conglomérés que l'alcool ne dissout pas. Une dissolution de ce sel, évaporée à une douce chaleur, laisse une masse transparente, gommeuse et fendillée.

Le tellurate de potasse est obtenu en évaporant, jusqu'à siccité, une dissolution contenant des équivalents égaux de carbonate de potasse et d'acide tellurique.

Le *bitellurate de potasse*, $\text{KO}, 2\text{TeO}_3, 4\text{HO}$, se présente sous forme de houppes blanches et lanugineuses. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; l'eau chaude le dissout avec plus de facilité. Soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation et se transforme en quadritellurate de potasse peu soluble dans l'eau. Le bitellurate de potasse est obtenu en faisant dissoudre dans l'eau bouillante 2 équivalents d'acide tellurique et 1 équivalent de carbonate de potasse; le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Le *quadritellurate de potasse*, $\text{KO}, 4\text{TeO}_3$, cristallise également en houppes fines, jaunâtres, peu solubles dans l'eau à la température ordinaire, ainsi que dans les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique.

Ce sel peut être obtenu soit en faisant dissoudre dans l'eau bouillante 4 équivalents d'acide tellurique et 1 équivalent de carbonate de potasse; soit en mélangeant une dissolution de bitellurate avec l'acide azotique; ou bien en faisant fondre l'acide tellureux avec de l'azotate de potasse à une température qui atteigne à peine le rouge naissant, la masse est dissoute dans l'eau, additionnée d'acide azotique et filtrée. (BERZELIUS.)

TELLURITES DE POTASSE.

Le *tellurite neutre*, KO, TeO_2 , se prépare en faisant fondre des équivalents égaux d'acide tellureux et de carbonate de potasse; on obtient ainsi un composé qui fond au rouge, et, qui, par un lent refroidissement, se prend en gros cristaux réguliers; ce sel se dissout difficilement dans l'eau froide, il est plus soluble dans l'eau bouillante, sa réaction est alcaline et sa saveur caustique.

Le *bitellurite de potasse*, $\text{KO}, 2\text{TeO}$, s'obtient en fondant ensemble 2 équivalents d'acide tellureux et 1 équivalent de carbonate de potasse. Le sel fond au-dessous du rouge, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, d'une dureté remarquable, incolore et demi-transparente. Le sel fondu est jaune; l'eau le décompose: à froid, elle laisse une poudre blanche, mais, à chaud, elle le dissout complètement; par le refroidissement la liqueur abandonne des cristaux grenus de quadritellurite de potasse, et il reste en dissolution du tellurite neutre. Toutefois, le bitellurite de potasse peut être obtenu par voie humide, sous forme cristalline: il suffit de la dissoudre dans l'eau bouillante et de mélanger la liqueur avec une dissolution de tellurite neutre; en l'évaporant au bain-marie, le bitellurite se dépose alors contre les parois du vase, sous la forme d'une croûte cristalline dure, difficile à enlever, et caractérisée par la propriété d'être décomposée par l'eau froide et de se dissoudre sans altération dans l'eau bouillante.

Le *quadritellurite de potasse*, $\text{KO}, 4\text{TeO}_2$, se présente en grains cristallins, d'un aspect nacré parmi lesquels il est possible de distinguer, à l'aide du microscope, des prismes courts ou des tables à six pans, tantôt isolés, tantôt concrétionnés. Ce sel, qui se produit par la décomposition du bi-

tellurite de potasse dans l'eau, peut être obtenu en faisant bouillir pendant quelque temps de l'acide tellureux avec une dissolution de carbonate de potasse, filtrant la liqueur bouillante : le sel se dépose par le refroidissement. Le quadritellurite de potasse ne peut pas être de nouveau au contact de l'eau sans subir une décomposition. A froid, il se transforme en tellurite neutre et en acide tellureux cristallisé ; à chaud, il se dédouble en bitellurite, et la liqueur laisse déposer de l'acide tellureux sous la forme d'une poudre très-dure.

Le quadritellurate de potasse, soumis à l'action de la chaleur, se boursoufle comme le borax, perd son eau et fond au rouge naissant en donnant un liquide jaune qui, par le refroidissement, se transforme en un verre limpide et incolore, qui se comporte avec l'eau bouillante comme le sel cristallisé. (BERZELIUS.)

CARBONATES DE POTASSE.

L'acide carbonique peut se combiner avec la potasse en trois proportions pour former : le carbonate neutre de potasse, KO, CO^2 ; le sesquicarbonate de potasse, $2\text{KO}, 3\text{CO}^2$; le bicarbonate de potasse, $\text{KO}, 2\text{CO}^2$.

CARBONATE NEUTRE DE POTASSE. KO, CO^2 .

KO	584,93	68,16
CO ²	275,00	31,84
	<u>863,93</u>		<u>100,00</u>

On désigne souvent ce sel dans le commerce sous les noms d'*alcali végétal*, *sel de tartre*, *alcali dulcifié*, ou simplement de *potasse*.

PROPRIÉTÉS. — Le carbonate neutre de potasse a une saveur à cre et légèrement caustique ; sa réaction est alcaline. Il est très-soluble dans l'eau et déliquescent ; l'eau en dissout à la température ordinaire un poids égal au sien. Il est insoluble dans l'alcool. Il cristallise en tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le carbonate neutre de potasse est fusible à une température rouge, et indécomposable 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 agit sur le carbonate de potasse à une température très-élevée, et donne naissance à du potassium ; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du potassium par le procédé de M. Brunner.

La chaux, en présence d'une petite quantité d'eau, transforme le carbonate de potasse en hydrate de potasse. Dans une liqueur étendue, la réaction inverse a lieu.

PRÉPARATION. — Les végétaux contiennent de la potasse unie à divers

acides organiques, tels que les acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc. Lorsqu'on soumet à la calcination ces différents sels, on les transforme en carbonate de potasse ; aussi les cendres des végétaux contiennent-elles du carbonate de potasse.

Le carbonate de potasse provenant du lessivage des cendres n'est pas pur ; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le sulfate, le chlorure et le silicate potassiques.

La quantité de carbonate de potasse réelle contenue dans les potasses du commerce varie avec les essences de bois qui ont servi à préparer les cendres (voyez *Potasse*). La potasse la plus pure est celle qui provient des cendres de bouleau, et la moins pure est celle du pin (M. BERTHIER).

Les cendres traitées par l'eau donnent une *lessive* qui, évaporée, laisse un résidu soluble appelé *salin* ; 100 kilogrammes de cendres en laissent ordinairement 10 kilogrammes. La partie insoluble des cendres est désignée sous le nom de *charrée*. Dans divers pays la charrée sert à amender les terres. Voici quelques analyses de ces charrées :

	CHARRÉE		
	de	de	de
	NANTES.	LA ROCHELLE.	LA FLOTTE.
Matières organiques.....	9,80	6,00	2,90
Sels solubles dans l'eau.....	1,05	2,00	3,40
Silice.....	13,60	42,70	50,20
Oxyde de fer, alumine et phosphate de chaux.....	27,30	12,35	10,90
Carbonate de chaux.....	47,10	34,80	26,60
Magnésie et perte.....	1,15	2,15	6,00
	100,00	100,00	100,00

(MM. MORIDE et BOBIÈRE.)

Les sels qui accompagnent le carbonate de potasse étant beaucoup moins solubles que ce dernier sel, on purifie souvent les salins en les traitant par leur poids d'eau froide, qui dissout le carbonate de potasse et laisse en grande partie les sels étrangers. La dissolution, évaporée à sec, donne du carbonate de potasse plus pur que le salin.

Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques : en le calcinant au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de *potasse perlasse* (*pearl ashes, cendres perlées*).

Cette opération est effectuée dans un four (*fig. 52*) composé d'une sole *a*, de deux foyers latéraux *b, b*, qui n'atteignent que jusqu'aux deux tiers de sa profondeur, et d'une cheminée d'appel *c*, placée au-dessus de l'ouverture de la sole. Le salin, étendu sur la sole, est remué continuellement pour éviter sa fusion ; on ajoute quelquefois du poussier de charbon afin de carbonater la potasse libre qui peut se trouver dans la potasse. Lorsque le carbonate de potasse est blanc et desséché, on le renferme, pendant qu'il est encore chaud, dans des barriques, pour le préserver de l'humidité.

Les potasses portent dans le commerce des noms qui rappellent leur origine. On distingue les potasses d'Amérique, de Russie, de Toscane, de Naples, des Vosges, de Trèves, etc.

Il existe encore dans le commerce d'autres potasses qui ne sont pas retirées de la calcination du bois.

La potasse, connue sous le nom de *cenres gravelées* ou de *védasse*,

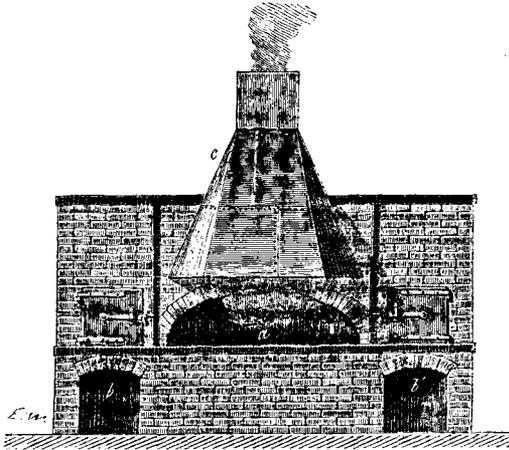


Fig. 52.

résulte de la calcination des lies de vins : 6000 kilogrammes de lies sèches donnent 1000 kilogrammes de cenres, fournissant 500 kilogrammes de cenres gravelées qui doivent se dissoudre dans l'eau en laissant à peine $\frac{1}{16}$ de résidu composé de carbonate et de sulfate de chaux. Mais ces cenres ne sont pas toujours aussi riches en potasse parce qu'elles sont préparées non-seulement avec des lies de vin, mais encore avec les marcs, les sarments de vigne et, de plus, elles sont ordinairement falsifiées avec du sable ou de la brique.

La *potasse de mélasse* est une potasse qui provient de la calcination du résidu des mélasses dont on a retiré l'alcool par distillation. Ce résidu fournit 10 à 12 p. 100 d'un salin dont voici la composition moyenne :

Eau.....	9	
Charbon	6	} Résidu insoluble. 18
Sulfate, phosphate de chaux, cenres, terres, etc.	12	
Carbonate de potasse.....	35	
— de soude.....	16	} Sels solubles.... 73
Chlorure de potassium.....	17	
Sulfate de potasse.....	5	
Sulfure et cyanure.....	traces accident.	

Le procédé d'extraction est le suivant : les *vinasses* (résidu de la distillation) sont évaporées jusqu'à consistance visqueuse dans des chaudières

de tôle à fond bombé (*fig. 53*), ou mieux encore dans des cuves de bois dans lesquelles circule de la vapeur d'eau à 5 atmosphères, au moyen de serpentins en cuivre.

La masse sirupeuse est ensuite introduite dans un grand four à réverbère où elle est incinérée. L'incinération ne doit pas être poussée trop loin, car la matière fondrait, deviendrait compacte, ce qui en rendrait le lessivage difficile; en outre, à une température élevée, le charbon transformerait les sulfates en sulfures. On reconnaît que la calcination est suffisante lorsque cette matière traitée par de l'eau donne un liquide incolore par la filtration. Le *salin brut de betterave* titre en général 50° à l'alcalimètre. On le lessive par des lavages méthodiques, dans des vases en tôle que l'on remplit aux $\frac{2}{3}$; on met de l'eau de manière à couvrir le salin, puis, au bout de douze heures, le liquide est enlevé et remplacé par de l'eau; le premier liquide est versé sur une autre quantité de salin; on obtient ainsi des liqueurs marquant 40° à l'aréomètre Baumé. Un second lavage donne des dissolutions qui marquent 25° à 27° et un troisième lavage fournit des liqueurs marquant de 12° à 1° qui servent pour d'autres lavages.

Ces liqueurs réunies et évaporées dans des chaudières de tôle laissent la *potasse de mélasse colorée* en gris titrant 55° à 60° et valant 80 à 85 francs les 100 kilogrammes. Elle sert à la confection des savons mous.

Dans quelques fabriques on évapore les dissolutions d'une manière méthodique afin d'en retirer le sulfate de potasse, le chlorure de potassium, le carbonate de soude et enfin le carbonate de potasse pur. La lessive est concentrée d'abord dans une chaudière où elle abandonne le sulfate de potasse, qui est recueilli à l'aide d'écumoirs. Lorsque la liqueur a atteint 40° environ, on la verse dans des vases de tôle, profonds et ayant une forme conique (*fig. 54*). Au bout de quelques jours le



Fig. 53.

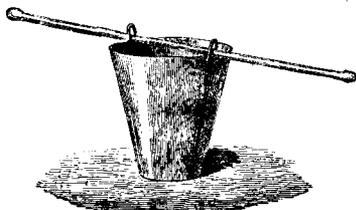


Fig. 54.

chlorure de potassium a cristallisé et formé sur les parois une croûte de plusieurs millimètres d'épaisseur. Les eaux mères sont décantées et portées à l'ébullition dans des chaudières plates; dans les premiers moments il se dépose encore du chlorure de potassium tout à fait insoluble dans les carbonates alcalins en dissolution concentrée. On fait écouler les liquides dans une série de chaudières; dans les premières, le carbonate de soude se dépose parce qu'il est moins soluble que celui de potasse et qu'à cette température le carbonate, double

de potasse et de soude, $\text{NaO}, \text{CO}^2, \text{KO}, \text{CO}^2, 12\text{HO}$, ne peut pas se produire. On continue l'évaporation, le liquide arrive dans les dernières chaudières ne contenant plus que du carbonate de potasse que l'on chauffe au rouge sombre pour lui donner une forme granulée.

MM. Christian Bohringer et Gustave Clemm, à Heilbronn (grand-duché de Bade), fabriquent la potasse en décomposant le sulfate de potasse par le charbon. Le sulfate est mélangé avec le charbon et placé dans un fourneau construit de telle sorte que la flamme puisse passer sur la masse et aider à la réduction, que l'on doit opérer aussi lentement que possible. Le sulfate, réduit en sulfure, est traité par du bicarbonate de potasse : l'hydrogène sulfuré, dégagé par cette décomposition, est transformé en acide sulfureux, qui, dirigé dans des chambres de plomb, donne de l'acide sulfurique. Les bicarbonates nécessaires à cette réaction sont constamment reproduits en exposant les carbonates au courant de gaz provenant de la combustion dans les différents fourneaux de la fabrique. Ces gaz consistent en effet, pour la majeure partie, en acide carbonique, qu'on a préalablement débarrassé de l'acide sulfureux, et des autres gaz acides qu'il peut contenir, en les faisant passer dans un appareil disposé à cet effet. Après avoir décomposé les sulfures par les bicarbonates, on calcine la masse doucement, puis on dissout dans l'eau, on évapore, et on recueille les carbonates à la manière ordinaire.

La *potasse rouge* d'Amérique, qui doit au peroxyde de fer sa coloration, est une potasse rendue caustique par la chaux. On traite le carbonate de potasse, dissous dans 6 ou 7 fois son poids d'eau, par un lait de chaux, on laisse déposer le carbonate de chaux, et on évapore rapidement la liqueur décantée, dans une chaudière hémisphérique en fonte épaisse. La potasse fondue est versée dans des vases de fonte où elle se solidifie par le refroidissement. On obtient ainsi la potasse sous forme de pains qui sont tassés en morceaux et promptement renfermés dans des barriques.

M. Stœcklin a cherché à fabriquer la potasse rouge d'Amérique en traitant les cendres par la chaux vive. D'après son procédé, 25 hectolitres de cendres communes lui donnent 125 kilogrammes de potasse, dont le titre varie de 66 à 70°, qui ne reviendrait qu'à 67 francs les 100 kilogrammes, tandis que celle d'Amérique coûte moyennement 100 francs le quintal métrique. Voici de quelle manière est conduite l'opération : Les cendres sont placées par tas de 10 hectolitres, dans lesquels on introduit la chaux vive préalablement réduite en petits morceaux, en ayant soin qu'une partie de la chaux se trouve répartie dans tout le tas, le surplus est placé au centre de celui-ci; on recouvre la chaux avec des cendres, en ménageant, au sommet du cône, une petite ouverture qui permet l'immersion d'une lessive faible et bouillante que l'on projette peu à peu en quantité suffisante pour obtenir une haute température.

La chaleur produite par l'hydratation de la chaux se communique aux cendres qui ne tardent pas à s'échauffer, à tel point qu'en y enfonçant un morceau de bois il s'allume promptement. Il est important que la chaux

ne se prenne pas en bouillie : elle doit tomber en poussière, afin de bien se mélanger aux cendres après le refroidissement. La proportion de 10 kilogrammes de bonne chaux sur 100 kilogrammes de cendres est celle qui réussit le mieux. M. Stœcklin suppose que, dans cette opération, la température est suffisamment élevée pour qu'une partie du sulfate de potasse contenu dans les cendres soit décomposée en présence du carbonate de chaux formé par la réaction de la chaux sur le carbonate de potasse, et du charbon qui se trouve toujours en certaine quantité dans les cendres ; il obtient, en effet, un rendement supérieur à celui que doit fournir le carbonate de potasse contenu dans les cendres.

Lorsque le tas est refroidi, on mélange toute la masse, on la soumet à un lavage méthodique, et on soumet les lessives à l'évaporation. Il est nécessaire d'agiter, et de donner, à la fin, un coup de feu pour achever la combustion des matières organiques qui viennent brûler à la surface. La potasse est ensuite coulée dans des vases en fonte où on la laisse refroidir. L'intérieur de ces masses de potasse est d'une belle couleur rose, veinée, et absolument semblable à la plus belle qualité de potasse d'Amérique.

Le procédé suivant a été proposé pour extraire la potasse et la soude des roches feldspathiques. La roche est réduite au four à réverbère avec du fluorure de calcium et du carbonate de chaux, et le produit est épuisé par un lavage méthodique pour en extraire les alcalis. La proportion de carbonate calcaire à ajouter doit être telle que le mélange renferme 3 équivalents de chaux par équivalent d'alumine et de silice et environ 8 pour 100 de spath fluor. Il faut que la calcination soit conduite de manière à ce que l'acide carbonique du carbonate calcaire soit complètement expulsé. La dissolution obtenue par le lessivage contient les alcalis en partie unis à la silice ; on précipite celle-ci par un courant d'acide carbonique, et on obtient ainsi des carbonates alcalins à peu près purs. Le résidu peut être utilisé par les verriers, les fabriques de ciments hydrauliques et l'agriculture.

(M. WARD.)

Une autre méthode pour obtenir le carbonate de potasse, à l'aide du feldspath et des minéraux analogues, consiste à calciner la roche avec de la chaux et à la soumettre ensuite à l'action de l'eau sous une pression de 7 à 8 atmosphères. Les proportions doivent être 100 parties de feldspath pour 139 à 188 parties de chaux. La chaux employée est à l'état d'hydrate ou de carbonate ; on la mélange avec le feldspath de manière à en faire une pâte qu'on pétrit en gâteaux de 0^m,075 à 0^m,10 de diamètre. Après avoir fait sécher lentement ces gâteaux, on les soumet à une température qui doit être assez élevée pour qu'il n'y ait dans le mélange, après la cuisson, aucune trace de carbonate de chaux ou de chaux caustique non combinée, en sorte qu'une addition d'eau ne produirait qu'une élévation de température presque insignifiante ; plus la quantité de chaux employée est considérable, moins l'opération est longue. La cuisson terminée, la matière est pulvérisée, et,

ainsi qu'il a été dit, chauffée avec de l'eau dans un récipient capable de supporter une pression de 8 atmosphères; au bout d'un espace de temps qui varie de deux à quatre heures, la décomposition s'effectue complètement. Le liquide qui surnage est caustique au toucher et ne contient pas d'hydrate de chaux, mais bien toute la potasse et la soude, dont la proportion s'élève de 9 à 11 pour 100 environ du poids du feldspath employé.

Si, après saturation par l'acide carbonique, on fait évaporer jusqu'à siccité la dissolution alcaline, on remarque qu'une petite quantité d'alumine et de silice se trouve séparée; à ce moment, le carbonate de soude cristallise, et il reste dans la liqueur le carbonate de potasse qui, lorsque les minéraux employés sont purs, ne contient aucun autre acide. Quant à la partie insoluble dans l'eau, le mélange très-intime des éléments qui la composent la rend propre à la confection d'un ciment. (M. MEYER.)

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 pur, en soumettant à la calcination de la crème de tartre (bitartrate de potasse). La potasse ainsi préparée porte le nom de *potasse du tartre*.

Le carbonate neutre de potasse s'obtient aussi en calcinant un mélange de bitartrate et d'azotate de potasse. Le produit de la calcination jouit de propriétés différentes suivant les proportions de tartrate 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 été brûlé: il est employé dans les essais par la 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.

3° Le bi-oxalate de potasse (sel d'oseille), purifié par plusieurs cristallisations et décomposé par la chaleur, donne aussi du carbonate de potasse pur.

USAGES. — Le carbonate neutre de potasse est surtout employé dans la fabrication des savons mous, dans celles du cristal et du bleu de Prusse. 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. $\text{KO}, (\text{CO}^2)^2, \text{HO}$.

KO.....	588,93	51,71
2CO ²	550,00	48,29
	1138,93		100,00

Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent 4 équivalent d'eau; sa réaction est alcaline. Chauffé à 100°, il perd son eau et son acide carbonique, et se transforme en carbonate neutre. Il est inaltérable à l'air et beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre de potasse.

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	19,61	parties de bicarbonate de potasse.
—	à 10°	—	23,23	—
—	à 20°	—	26,91	—
—	à 50°	—	37,92	—
—	à 60°	—	41,35	—
—	à 70°	—	45,24	—

(M. POGGIALE.)

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. La dissolution du bicarbonate de potasse ne doit jamais être faite dans un vase de fer, attendu qu'une certaine quantité de fer entrerait en dissolution et colorerait le sel en jaune.

Le bicarbonate de potasse ne se dissout que dans 1200 fois son poids d'alcool bouillant.

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.

Quand on fait agir le bicarbonate de potasse sur une dissolution saline, on obtient ordinairement un carbonate double. Le bicarbonate d'ammoniaque se comporte en général de la même manière que le bicarbonate de potasse. Mais le bicarbonate de soude produit avec les sels métalliques des carbonates qui sont le plus souvent cristallisés et qui ne contiennent pas de carbonate de soude.

(M. H. DEVILLE.)

PRÉPARATION. — Pour obtenir le bicarbonate de potasse, on dissout 1 partie de carbonate de potasse du commerce dans 4 à 5 parties d'eau, et l'on fait passer dans la dissolution de l'acide carbonique jusqu'à refus. Il se dépose bientôt des cristaux de bicarbonate qu'on lave avec de petites quantités d'eau froide. Il arrive souvent que l'acide carbonique, avant de former des cristaux de bicarbonate dans une dissolution de carbonate de potasse du commerce, y détermine d'abord un précipité floconneux d'a-

lumine ou de silice ; on doit alors filtrer la liqueur avant de continuer le dégagement d'acide carbonique.

On peut employer dans cette préparation l'acide carbonique provenant de la décomposition d'un carbonate par un acide, ou bien l'acide carbonique qui se dégage des eaux gazeuses, ou même celui qui provient de la fermentation alcoolique.

On obtient avec la plus grande facilité le bicarbonate de potasse en soumettant à l'action de l'acide carbonique le carbonate neutre de potasse mêlé de charbon qui se forme dans la calcination de la crème de tartre et qu'on humecte d'une petite quantité d'eau : la présence du charbon et de l'eau facilite l'absorption de l'acide carbonique. Le bicarbonate mêlé de charbon est traité par l'eau bouillante qui le dissout, et le laisse déposer en cristaux par le refroidissement. (M. WÖHLER.)

L'appareil suivant convient parfaitement pour la fabrication du bicarbonate de potasse : *b* est un flacon (*fig. 55*) tubulé, destiné à contenir

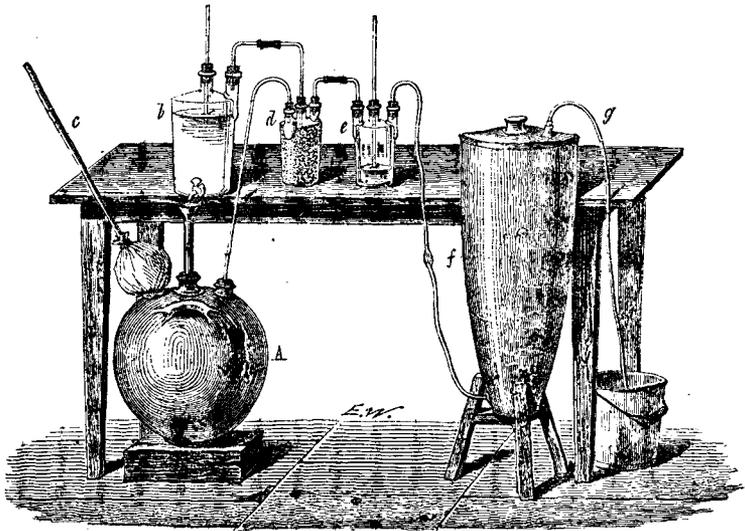


Fig. 55.

de l'acide chlorhydrique ou de l'acide-sulfurique ; A est une bombonne de grès, dans laquelle on met un lait formé de 1 partie de craie et de 4 parties d'eau. L'acide y est introduit peu à peu, et à volonté, au moyen d'un robinet de communication ; *c* est un bâton maintenu par une vessie, et qui sert d'agitateur ; *d* est un flacon rempli de craie mouillée, destinée à absorber les vapeurs acides qui pourraient accompagner l'acide carbonique ; ce flacon porte deux tubes : l'un destiné à le relier à la bombonne, et l'autre au flacon à acide. Cette dernière communication a pour objet d'établir une égalité de pression entre les diverses parties de

l'appareil; *e* est un flacon contenant une petite quantité d'eau, et qui sert toujours de régulateur; la vitesse avec laquelle les bulles le traversent, indique à chaque instant s'il faut entretenir, ralentir ou activer l'action de l'acide sur la craie. Une fontaine de grès *f*, destinée à servir de récipient, est reliée au flacon *e* par un tube de plomb, et porte un couvercle qui s'y trouve luté. De ce couvercle part un tube de plomb *g*, qui plonge dans l'eau, et empêche la libre sortie du gaz. La fontaine *f* est remplie avec des assiettes disposées les unes au-dessous des autres, et séparées par de petites baguettes qui établissent un intervalle entre chacune d'elles. Dans chaque assiette, on met une couche de quelques lignes d'une dissolution de carbonate de potasse à 30° à l'aréomètre. L'appareil étant disposé, on fait passer un courant rapide d'acide carbonique, afin de déplacer l'air renfermé dans la fontaine, qui s'échappe par le tube *g*, qui ne doit pas encore plonger dans l'eau. L'air étant chassé, on met le tube *g* dans l'eau, et l'on produit un courant ménagé de gaz, de manière à produire une pression de quelques centimètres. Quand l'absorption ne se fait plus, on démonte l'appareil, on retire les cristaux formés, et on soumet les eaux mères à une seconde opération. Enfin, les dernières liqueurs, évaporées à la chaleur de l'étuve, fournissent de nouveaux cristaux. (SOUBEIRAN.)

USAGES. — Le bicarbonate de potasse est employé dans le traitement de la goutte et de la gravelle.

SESQUICARBONATE DE POTASSE. $(KO)^2, (CO^2)^3$.

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: 100 parties d'eau à 0° dissolvent 85,86 parties du sel préparé par la première méthode et 282,46 parties à la température de 60°; l'autre sel possède une solubilité toute différente.

(M. POGGIALE.)

Le sesquicarbonat de potasse présente des caractères qui rappellent à la fois les propriétés du carbonate neutre et celles du bicarbonate de potasse.

CROCONATES DE POTASSE.

L'acide croconique forme avec la potasse un sel neutre et un sel acide.

Le croconate de potasse $KO, C^5O^4, 2HO$, se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques, fines, transparentes, jaunes, efflorescentes, d'une saveur fraîche, solubles dans l'eau; la dissolution de ce sel est sans action sur les réactifs colorés, elle réduit à chaud les sels d'or et forme un précipité blanc dans une dissolution de bichlorure de mer-

cure. Ce sel est préparé en traitant par l'eau bouillante la masse noire qui s'obtient dans la préparation du potassium, cette opération exige quelques précautions, car la masse peut faire explosion. La liqueur filtrée est concentrée par l'évaporation au bain-marie, puis abandonnée à la cristallisation ; on obtient ainsi le croconate neutre parfaitement pur.

Le *croconate de potasse acide* $(\text{KO})^3, (\text{C}^3\text{O}^4)^4, 5\text{HO}$, est obtenu en traitant le croconate neutre par l'acide sulfurique en quantité insuffisante pour le décomposer complètement ; la liqueur laisse déposer des cristaux prismatiques d'un jaune beaucoup plus intense que le croconate neutre de potasse. (M. GMELIN.)

RHODIZONATE DE POTASSE.

Le rhodizonate de potasse cristallise en petits prismes rhomboïdaux obliques possédant un reflet métallique bleuâtre ; sa poudre est rouge. Il est soluble dans l'eau qu'il colore en rouge jaunâtre ; l'alcool et l'éther ne le dissolvent pas. Il est inodore et inaltérable à l'air sec, mais sa dissolution abandonnée au contact de l'air devient jaune et alcaline : elle renferme du croconate et de l'oxalate de potasse.

Nous avons indiqué la préparation du rhodizonate de potasse en traitant de celle de l'acide rhodizonique.

MELLITATES DE POTASSE.

Il existe deux combinaisons de l'acide mellitique avec la potasse :

Le *mellitate neutre de potasse*, $\text{KO}, \text{C}^4\text{O}^3$, est obtenu en neutralisant exactement l'acide mellitique par du carbonate de potasse. Il est soluble dans l'eau qui l'abandonne en cristaux rayonnés. Il est peu connu.

Le *bimellitate de potasse*, $\text{KO}, (\text{C}^4\text{O}^3)^2, 5\text{HO}$, cristallise en gros prismes rhomboïdaux, dont les arêtes sont tantôt aiguës, tantôt obtuses ; les arêtes terminales sont également obtuses. Ces cristaux renferment 5 équivalents d'eau ; soumis à l'action de la chaleur, ils perdent 4 équivalents d'eau ; le sel devient alors d'un blanc laiteux, sans être déliquescant. Le cinquième atome d'eau appartient à la constitution du sel et ne s'en va qu'à une température à laquelle le sel se décompose. Il suffit, pour préparer ce sel, de dissoudre dans l'eau bouillante de l'acide mellitique et du mellitate neutre de potasse à équivalents égaux. (BERZELIUS.)

Le bimellitate de potasse peut former, avec l'azotate de la même base, un sel double cristallisant en prismes dissymétriques, terminés par un sommet aigu partant de deux côtés opposés du prisme. Il contient 10 équivalents d'eau dont 6 sont expulsés par l'action de la chaleur ; la composition de ce sel correspond à la formule :



Il est obtenu en ajoutant à une dissolution de mellitate neutre de potasse de l'acide azotique, par petites portions successives, jusqu'à ce

qu'il ne se forme plus de précipité ; on chauffe la liqueur pour redissoudre ce précipité, et on l'abandonne ensuite au refroidissement dans un cristalliseur.

(M. WÖEHLER.)

ALCALIMÉTRIE.

On donne le nom d'*alcalimétrie* à l'ensemble des opérations analytiques qui ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali contenue 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 corps important à doser dans la potasse ou la soude du commerce est l'alcali libre ou carbonaté ; les autres matières ont ordinairement 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 et de sulfate de potasse ou de soude, et de chlorure de potassium ou de sodium, on ajoute à ce mélange un acide étendu, par exemple de l'acide sulfurique faible. 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, la liqueur possède une réaction alcaline ; lorsque la base est saturée, la liqueur devient neutre aux réactifs colorés ; mais pour peu qu'on dépasse le terme de saturation, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut employer pour produire le sel neutre MO, SO^3 , la liqueur rougit le tournesol. Ce caractère permet de saisir le moment où la saturation est terminée.

Si la potasse que l'on veut analyser, au lieu d'être un carbonate impur, était de la potasse absolument pure KO , l'expérience prouve que pour neutraliser 4^{sr},807 de cette potasse, il faudrait employer exactement 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté SO^3, HO . Ces nombres résultent de la proportion suivante :

$$\text{SO}^3, \text{HO} : \text{KO} :: 5 : x, \text{ ou } 612,50 : 588,93 :: 5 : x;$$

$$\text{d'où } x = 4,807.$$

La potasse et l'acide sulfurique se trouveraient alors dans le rapport d'équivalents égaux, et leurs propriétés alcalines et acides disparaîtraient complètement.

Supposons que l'on opère sur 4^{sr},807 d'une potasse contenant de l'eau, de l'acide carbonique, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse (tel est le cas de la potasse du commerce); il est évident que si, pour la neutraliser, au lieu de 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, on n'emploie que 2^{sr},5 d'acide, c'est que cette potasse

contient 50 pour 100 de potasse pure KO et 50 pour 100 de corps étrangers. Si 1 gramme d'acide suffit à la neutralisation de 4^{sr},807 d'une autre potasse, c'est que cette potasse contient 20 pour 100 d'alcali réel, et 80 centièmes de matières étrangères.

On voit que, dans les essais alcalimétriques, on apprécie la quantité du carbonate alcalin contenu dans un mélange salin, en déterminant la proportion d'acide sulfurique qu'il faut employer pour opérer la transformation du carbonate alcalin en sulfate neutre.

Richter déterminait, au moyen de la balance, la quantité d'acide sulfurique qu'il fallait employer pour opérer la saturation, mais l'opération était longue, et présentait toutes les difficultés d'une analyse ordinaire.

Vauquelin appréciait la richesse d'une potasse en la neutralisant par de l'acide azotique d'une densité connue : la force de cet acide azotique était établie en déterminant, par une expérience préalable, la quantité qui était nécessaire pour saturer un certain poids de potasse à l'alcool.

Descroizilles, en 1804, introduisit un grand perfectionnement dans les analyses alcalimétriques, et les rendit véritablement pratiques, en substituant les mesures aux pesées ; il proposa, le premier, de déterminer la proportion d'acide sulfurique, en mesurant le volume de cet acide qu'il fallait employer pour opérer la saturation, au lieu de le peser comme on l'avait fait avant lui.

Il imagina un instrument particulier auquel il donna le nom d'*alcalimètre*. Il est fondé sur ce principe, que les diverses quantités d'alcali pur ou de carbonate que renferment les potasses du commerce sont proportionnelles aux quantités d'acide qu'elles exigent pour leur saturation. Cet instrument consiste en un tube de verre (*fig. 56*), de 25 centimètres de hauteur sur 2 de diamètre intérieur, porté sur un pied, de manière à pouvoir se tenir verticalement ; son bord supérieur est renversé et enduit d'une légère couche de cire, afin d'éviter l'adhérence des liquides. Ce tube est gradué, à partir du haut, en 100 parties ou degrés, dont chacun contient un demi-gramme d'eau distillée et représente un demi-millilitre. On emplit ce tube jusqu'à 0 d'une liqueur acide qui porte le nom de liqueur *alcalimétrique*, et qui est préparée avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, dissous dans une quantité d'eau telle, que le mélange occupe, à la température de 15°, un volume de 50 centimètres cubes.

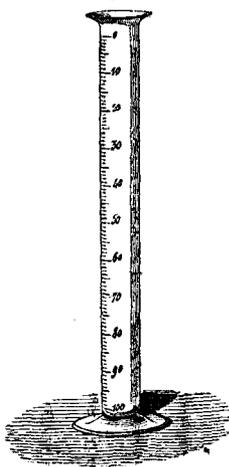


Fig. 56.

Enfin, en 1828, Gay-Lussac, conservant le principe de Descroizilles, apporta de nouveaux perfectionnements dans les analyses alcalimétriques, et les rendit à la fois faciles et exactes. Nous emprunterons au travail de Gay-Lussac les détails suivants.

Au lieu de peser 4^{sr},807 de la potasse à essayer, on en pèse 48^{sr},07, c'est-à-dire dix fois plus ; on la dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe 1/2 litre ou 500 centimètres cubes, et, au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes, on en prélève la dixième partie, qui contient par conséquent 4^{sr},807 de la potasse à essayer, et on la porte 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 dont Descroizilles a proposé le premier l'emploi, et qui a été conservé par Gay-Lussac, est préparé, comme nous venons de le voir, avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté 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 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans une quantité d'eau suffisante pour compléter le volume de 1 litre. Cette liqueur contient, comme on le voit, l'acide sulfurique et l'eau dans le même rapport que l'acide de Descroizilles. Le petit ballon de verre A (*fig. 57*) contient 100 grammes d'acide sulfurique concentré, quand on le remplit jusqu'au trait BC ; il sert à préparer l'acide normal.

Pour apprécier le volume d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la potasse, on introduit l'acide sulfurique normal dans une burette graduée (*fig. 58*) qui porte le nom de *burette alcalimétrique*.

La burette alcalimétrique de Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes ; 100 divisions de cette burette contiennent donc une quantité d'acide normal qui correspond à 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée, sous le poids de 4^{sr},807, qui emploierait pour sa neutralisation les 100 divisions d'acide sulfurique normal contenues dans la burette, serait de la potasse absolument pure KO, et qu'une autre potasse qui n'exigerait que 60 divisions d'acide normal contiendrait seulement 60 pour 100 de son poids de potasse réelle. Le nombre des divisions ou degrés de la burette alcalimétrique exprime 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.

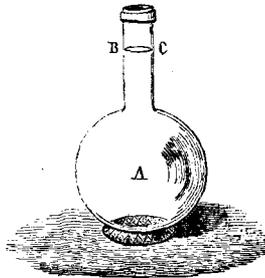


Fig. 57.



Fig. 58.

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},807 de potasse, on opérerait sur 5 grammes, et le degré alcalimétrique était le nombre des divisions d'acide sulfurique normal qu'il fallait employer à leur neutralisation. Quand on dit qu'un alcali est à 60 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de cet alcali 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 48^{gr},07. Cette quantité est introduite dans une éprouvette à pied I (*fig. 59*) qui contient 1/2 litre jusqu'au trait JK ; on y verse 3 ou 4 décilitres d'eau, et l'on facilite la dissolution du sel en l'écrasant avec un agitateur en verre. Lorsque la dissolution est faite, l'agitateur est lavé avec soin, et l'on complète le 1/2 litre en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait JK.

On prend la dixième partie de la dissolution précédente, au moyen de la pipette M (*fig. 60*) qui contient 50 centimètres cubes jusqu'au trait NO. On vide la pipette dans le vase P (*fig. 61*), que l'on place sur feuille de papier blanc, afin d'apprécier facilement les changements de couleur que doit éprouver la teinture de tournesol qui a été ajoutée dans la dissolution alcaline, de manière à la teindre légèrement en bleu.

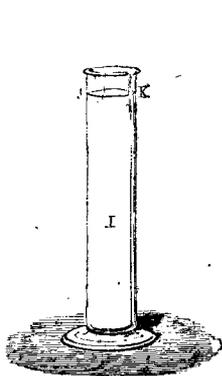


Fig. 59.



Fig. 60.

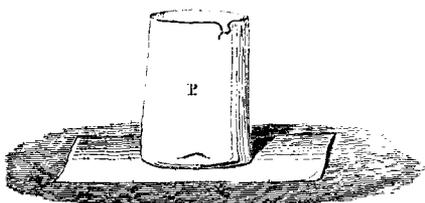


Fig. 61.

Cette opération préliminaire étant terminée, on remplit la burette jusqu'à son zéro, avec de l'acide sulfurique normal, et l'on verse peu à peu cet acide dans le vase P (*fig. 61*), 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 effectuée, et qu'elle est arrivée aux $11/20$ 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 ajouter l'acide normal, sans cesser d'agiter la liqueur ; on essaie de temps en temps sa réaction 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 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 de divisions employées pour obtenir la saturation : s'il a fallu par exemple, 55 divisions, c'est que la potasse contient les 55 centièmes de son poids d'*alkali 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 alkali.

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 léger 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 remplir une division de la burette, et l'on calcule la fraction de centimètre cube que représentent les deux gouttes d'acide employées pour rendre la teinte rouge persistante. Si, par exemple, chaque $1/2$ centimètre cube ou chaque grande division de la burette correspond à 10 gouttes, dans l'exemple que nous avons choisi, il faudra retrancher 2 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'alkali réel. ou 548 kilogrammes par tonne.

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'opérer sur 4^{sr},807, on n'emploie que 3^{sr},185 de la soude à analyser.

Si cette quantité représentait de la soude pure, elle exigerait pour sa saturation 5 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^{sr},85 de la soude à essayer dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe un volume de 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 est quelquefois mélangée à des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites, qui, se trouvant décomposés par l'acide sulfurique comme les carbonates, neutralisent une certaine quantité d'acide et rendent l'analyse inexacte. Dans l'essai d'une soude contenant des sulfures, il est indispensable de transformer ces composés en sulfates en calcinant la soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse.

(GAY-LUSSAC et WELTER.)

La soude artificielle du commerce contient assez souvent de la soude caustique; on peut en apprécier la proportion d'une manière suffisamment exacte au moyen du procédé suivant. On décompose 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 forme avec le chlorure de baryum une quantité de baryte libre qui est proportionnelle à son poids.

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 renfermée dans le carbonate de soude essayé.

(M. BARRESWIL.)

Voici les titres alcalimétriques des diverses soudes du commerce :

Soude.....	}	d'Alicante.....	55 à 60°	} Gris cendré.	
		de Carthagène.....	30 à 32°		} Gris très-foncé.
		de Ténériffe.....	28 à 32°		
		de Narbonne ou <i>Salicor</i>	13 à 14°		} Gris cendré.
		d'Aigues-Mortes ou <i>Blanquette</i> ..	2 à 7°		
		de varechs	}		brute.....
raffinée.....	2 à 3°			Poudre d'un blanc mat.	
Sel de soude.	}	factice brute.....	18 à 34°	Couleur violacée.	
		brut.....	40 à 70°	Blanc jaunâtre ou grisâtre.	
		raffiné... { caustique.....	50 à 80°	} Blanc mat.	
non caustique....	40 à 80°				
Cristaux de soude.....	}		34 à 36°	Blanc transparent.	
				Gris brun sale.	
Natron.....	}	d'Égypte. { ancien.....	17 à 18°	} Blanc mat.	
			nouveau.....		45 à 58°
		de Barbarie.....	20 à 50°		

(M. GIRARDIN.)

ESSAI ALCALIMÉTRIQUE DES CENDRES.

Nous décrirons l'essai des cendres, comme exemple d'une analyse faite sur une matière très-pauvre en alcali, et contenant une grande quantité de matières terreuses.

On pèse 48^{gr},07 de cendres; on les fait bouillir pendant quelques minutes avec 7 à 8 fois leur poids d'eau commune, on jette le mélange sur un filtre (*fig. 62*) où l'on achève de le laver avec de l'eau bouillante; on laisse égoutter le filtre; et lorsque la liqueur filtrée est refroidie, on y ajoute de l'eau, de manière à obtenir exactement un demi-litre de dissolution alcaline.

Pour faire l'analyse alcalimétrique de cette liqueur, qui est très-faible, au lieu d'en prendre une seule pipette, comme pour les essais ordinaires, on opère sur le contenu de deux ou trois pipettes à la fois. La saturation se fait à la manière ordinaire; on divise par 2 ou par 3 le nombre de divisions de la burette qui représente le volume d'acide normal employé à la saturation, et le quotient indique le titre pondéral de la cendre soumise à l'expérience. S'il a fallu, par exemple, 9 divisions d'acide sulfurique normal pour neutraliser 3 pipettes de la liqueur alcaline, on doit conclure que la cendre contient 9/3 ou 3 centièmes de son poids de potasse supposée pure et anhydre.

La cendre d'un végétal ne pourrait pas être soumise directement à l'action de l'acide normal, parce qu'elle renferme toujours du carbonate de

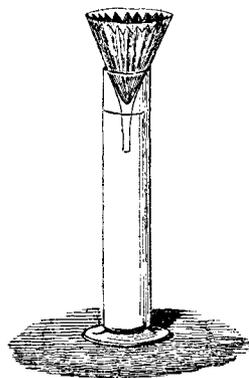


Fig. 62.

chaux qui saturerait une proportion correspondante d'acide sulfurique : aussi l'analyse alcalimétrique ne doit-elle être faite que sur la partie soluble de la cendre.

TITRE D'UNE DISSOLUTION DE POTASSE OU DE SOUDE.

On remplit la pipette ordinaire avec la dissolution de potasse ou de soude qu'il s'agit d'analyser, et l'on sature cette dissolution par l'acide sulfurique normal. Supposons qu'il faille employer 30 divisions de la burette pour opérer la saturation; on détermine la quantité de potasse correspondante au moyen de la proportion suivante :

$$100 : 4,807 :: 30 : x;$$

$$x = 1,442.$$

Ainsi 50 centimètres cubes de la dissolution alcaline contiennent 1^{er},442 de potasse; 1 litre en contiendra 20 fois plus, c'est-à-dire 28^{es},840.

DOSAGE DU SULFATE DE POTASSE CONTENU DANS UNE POTASSE DU COMMERCE. — Cette analyse présente de l'intérêt; car, dans plusieurs industries, comme celles du salpêtrier, du fabricant d'alun, etc., on peut remplacer la potasse par son sulfate. On sait du reste que le sulfate de potasse existe en proportions souvent considérables dans le carbonate de potasse du commerce.

Nous indiquerons donc ici le mode d'analyse proposé par Gay-Lussac pour la détermination du sulfate de potasse contenu dans les potasses ordinaires.

On pèse 248^{es},435 de chlorure de baryum séché à l'air; on les dissout dans une quantité d'eau distillée telle que la dissolution occupe exactement le volume d'un litre.

Cette liqueur porte le nom de *chlorure de baryum normal*; sa composition est telle qu'elle précipite exactement son propre volume d'acide sulfurique normal; le volume de la liqueur que l'on emploiera pour précipiter 4^{es},807 de potasse du commerce exprimera donc le nombre de kilogrammes de potasse pure contenue à l'état de sulfate dans un quintal métrique de cette potasse.

S'il a fallu employer, par exemple, 20 divisions de la burette pour précipiter exactement 4^{es},807 de la potasse à analyser, c'est que cette potasse contient 20 centièmes de potasse KO à l'état de sulfate de potasse KO,SO³; pour déterminer par le calcul combien ces 20 parties de potasse doivent former de sulfate de potasse, on posera la proportion suivante :

$$588,93 : 1088,93 :: 20 : x; \quad x = 36,97.$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
 Potasse. Sulfate
 de potasse.

La potasse essayée contiendra donc 36,97 pour 100 de sulfate de potasse. On reconnaît, à l'aide de décantations et de filtrations répétées, le terme de la précipitation du sulfate de potasse par le chlorure de baryum.

Avant de verser le chlorure de baryum normal dans la dissolution de potasse, il faut décomposer par un acide tout le carbonate qu'elle contient; sans cette précaution une partie du chlorure de baryum serait précipitée à l'état de carbonate de baryte, et l'analyse serait inexacte. On emploie pour cette décomposition un léger excès d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CARBONATE DE POTASSE, DE SULFATE DE POTASSE ET DE CHLORURE DE POTASSIUM. — Les deux premiers sels sont dosés l'un par l'acide sulfurique normal, l'autre par le chlorure de baryum normal, comme il vient d'être dit. Quant au chlorure de potassium, on peut facilement en déterminer la proportion avec une dissolution titrée d'azotate d'argent; on opère sur un poids connu de la potasse à essayer que l'on sature préalablement avec de l'acide azotique.

ANALYSE DE L'AZOTATE DE POTASSE OU DE L'AZOTATE DE SOUDE. — Pour analyser l'azotate de potasse, on en pèse 4^{gr},807 que l'on mêle avec la moitié de leur poids de charbon de bois et 4 à 5 parties d'une matière inerte, comme le sel marin; la présence de ce corps s'oppose à une réaction trop vive du charbon sur le nitre, laquelle occasionnerait une perte de matière. Après avoir calciné le mélange jusqu'au rouge dans une cuiller à projection, on obtient un résidu formé de carbonate de potasse et de chlorure de sodium: on le laisse refroidir, on le dissout dans l'eau et on le neutralise par l'acide sulfurique normal. Le nombre de divisions de cet acide employé pour la saturation indique le nombre même de centièmes de potasse pure et anhydre qui se trouve dans le nitre soumis à l'analyse. Il ne reste plus qu'à chercher à quelle quantité de nitre correspond la proportion de potasse que l'on a trouvée. Supposons qu'il ait fallu 40 divisions d'acide normal, nous établirons la proportion:

$$\underbrace{588,93}_{\text{Potasse.}} : \underbrace{1263,93}_{\text{Azotate de potasse.}} :: 40 : x; \quad x = 85,84$$

Le nitre essayé contient donc 85,54 d'azotate de potasse pur; le complément à 100 consiste en matières étrangères qui sont ordinairement de l'eau, du chlorure de potassium, et du chlorure de sodium.

Le nitre cubique ou azotate de soude, qui vient du Pérou, et dont les fabriques de produits chimiques font maintenant un grand usage, peut être analysé comme l'azotate de potasse: on opère sur 3^{gr},186 de ce sel.

Il est possible d'analyser les azotates avec plus d'exactitude, par une autre méthode qui a été indiquée en traitant de l'azotate de potasse.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CARBONATE DE POTASSE ET DE CARBONATE DE SOUDE. — On transforme ces deux sels en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique, et l'on chasse l'excès d'acide par la calcination. On prend 50 grammes du mélange, que l'on fait dissoudre dans l'eau et que l'on analyse en déterminant l'abaissement de température qu'il produit en se dissolvant dans l'eau. (Voy. *Chlorure de potassium.*)

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE SULFATE DE POTASSE, DE CHLORURE DE POTASSIUM ET DE SEL MARIN (SEL DE VARECH). — Cette analyse est intéressante au point de vue théorique ; elle peut d'ailleurs trouver une application utile dans l'essai des sels de varech, qui, à part 2 ou 3 centièmes de carbonate de soude et quelques millièmes d'iodures, de bromures et d'hyposulfites alcalins, sont formés principalement de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de sel marin.

On pèse 48^{gr},07 de sel de varech, on les dissout dans de l'eau de manière à obtenir un demi-litre de liqueur ; on en prend avec une pipette la dixième partie, ou 50 centimètres cubes, qu'on introduit dans un vase à précipiter, et l'on sursature la dissolution par quelques gouttes d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de baryum normal versé dans cette liqueur avec une burette graduée indique le titre de cette dissolution en sulfate de potasse : si l'on a employé 12 divisions de chlorure de baryum normal, le sel de varech contient 12 pour 100 de potasse à l'état de sulfate, ou 22,19 pour 100 de sulfate de potasse.

Pour doser les chlorures de potassium et de sodium, on prend 55 à 60 grammes de sel de varech qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite exactement par une dissolution de chlorure de baryum. Le sel de baryte n'exerce aucune action sur le chlorure de potassium et sur le sel marin, mais convertit en chlorure de potassium tout le sulfate de potasse :



La liqueur est séparée du précipité par la filtration et évaporée à siccité ; le résidu, refroidi et pulvérisé, ne consiste plus qu'en un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium ; on l'analyse par la méthode précédemment décrite. Soit 45 pour 100 la proportion du chlorure de potassium, celle du chlorure de sodium sera par conséquent 55 pour 100. Mais ces deux quantités doivent subir une réduction, parce que les 22,19 parties de sulfate de potasse, en se changeant en chlorure, n'ont donné que 18,97 parties de chlorure de potassium. Cette perte de poids, de 22,19 — 18,97 = 3,22, est donc la perte qu'éprouvent 100 parties de sel de varech lorsqu'on transforme en chlorure de potassium le sulfate de potasse qui s'y trouve. Ces 100 parties se trouvent ainsi ramenées à 96,78. Il faudra donc réduire dans le rapport de 100 à 96,78

les 43 parties de chlorure de potassium et les 53 parties de sel marin, ce qui donnera 43,55 et 53,23.

Si maintenant on retranche du premier de ces nombres, 43,55, les 18,97 parties de chlorure de potassium produites par la décomposition du sulfate de potasse, on trouve pour reste 24,58, nombre qui représente la quantité de chlorure de potassium qui existait réellement dans le sel de varech. Le sel essayé présente donc la composition suivante :

Sulfate de potasse.....	22,19
Chlorure de potassium.....	24,58
— de sodium.....	53,23
	100,00

La méthode que nous venons d'indiquer est due à Gay-Lussac ; elle permet d'exécuter une analyse très-délicate, en quelques heures et avec une précision suffisante.

Nous reproduirons ici une observation qui a déjà été présentée dans les généralités sur les sels et qui est applicable au mélange salin dont nous venons de parler.

Il pourrait arriver que, dans ce mélange, l'acide sulfurique fût combiné avec la soude au lieu d'être uni à la potasse, et que le potassium fût combiné avec le chlore ; mais cela n'affecterait en rien les méthodes d'analyse, parce que des proportions équivalentes de sulfate de soude et de chlorure de potassium agissent comme les mêmes sels transformés en sulfate de potasse et en chlorure de sodium. En d'autres termes, si l'on dissolvait directement dans l'eau des quantités de ces deux sels représentées par 1 équivalent de sulfate de potasse et 1 équivalent de chlorure de sodium, cette dissolution serait identique avec celle qui résulterait de l'action de l'eau sur 1 équivalent de sulfate de soude et 1 équivalent de chlorure de potassium.

Dans l'exemple qui a été choisi, on a admis dans les sodes de varech la préexistence du sulfate de potasse, du chlorure de potassium et du sel marin, parce qu'on en retire ces sels par des évaporations successives.

COMPOSITION DES POTASSES DU COMMERCE.

Toutes les potasses du commerce contiennent une certaine quantité de soude. Les potasses doivent être considérées comme des mélanges en proportions variables de potasse hydratée ou carbonatée, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de carbonate de soude ; elles contiennent en outre de la silice, de l'alumine, de l'acide phosphorique, de la chaux, des oxydes de fer et de manganèse qui les colorent en rouge ou en bleu.

Le tableau suivant donne la composition et le titre des potasses du commerce :

	POTASSE							
	DE TOSCANE	DE RUSSIE.	D'AMÉRIQUE (rouge).	D'AMÉRIQUE (perlasse)	DES VOSGES.	DE MÉLASSE DE BETTERAVES		
						SALIN brut.	ORDINAIRE épurée.	ÉPURÉE pour cristallerie.
Sulfate de potasse.....	13,47	14,11	15,32	14,38	38,84	5,00	2,98	0,70
Chlorure de potassium.....	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16	17,00	19,69	1,70
Carbonate de potasse.....	74,10	69,61	68,04	71,38	38,63	35,00	53,00	95,24
Carbonate de soude.....	3,01	3,09	5,85	2,31	4,17	16,00	23,17	2,12
Résidu insoluble.....	0,65	1,21	2,64	0,44	2,66	18,00	"	"
Humidité.....	7,28	8,82	indéterm.	4,56	5,34	9	"	"
Acide phosph., chaux, silice, etc., perte....	0,54	1,07	indéterm.	3,29	1,20	"	0,26	0,24
	100,00	100,00	"	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
DEGRÉS CALCIMÉTRIQUES....	56°	53°,1	55°	54°,4	31°,5	40°	59°,7	69°,5

(M. PESIER.)

Comme il peut être important dans plusieurs industries de constater la présence du carbonate de soude qui se trouve naturellement dans les potasses du commerce, ou qu'on y introduit frauduleusement, nous indiquerons un procédé qui permet de reconnaître dans une potasse moins d'un centième d'un sel de soude.

On pèse 2 grammes environ de la potasse à essayer, que l'on dissout dans une petite quantité d'eau et que l'on décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique. La liqueur est versée dans une petite capsule de platine et évaporée à sec afin de chasser l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on verse dans la liqueur quelques gouttes d'antimoniate de potasse grenu, préparé avec les précautions qui seront indiquées en traitant de l'antimoine. Pour peu que la potasse contienne de la soude, il se forme par l'agitation un précipité grenu d'antimoniate de soude, dont le poids permet d'apprécier la quantité de soude qui se trouve dans la potasse soumise à cet essai. (FREMY.)

M. Pesier a introduit dans l'industrie un nouveau procédé pour doser la soude contenue dans une potasse du commerce. Voici la description détaillée de ce procédé et de l'instrument nécessaire pour l'effectuer et qui a reçu le nom de *natromètre*.

On prend, dans les barils, de la potasse soit en fragments, soit en poudre. On mêle ces échantillons de manière à avoir une moyenne du produit. On pèse 50 grammes de matière qu'on jette dans le flacon A (fig. 63) qui est un col droit de la capacité de 600 grammes environ ; on

la couvrir approximativement de 200 grammes d'eau et on agite pour faciliter la dissolution. En y ajoutant de l'acide sulfurique, il se produira une effervescence et un dépôt de sulfate de potasse.

Quand le dégagement des gaz cessera, on ne versera plus que goutte à goutte de l'acide étendu d'eau pour arriver à la neutralisation exacte de l'alcali; on saura qu'elle est atteinte lorsque la liqueur ne changera plus la couleur du papier de tournesol rouge ni celle du papier bleu. Comme la réaction produit de la chaleur et qu'il est nécessaire de ramener le liquide à la température de l'atmosphère pour opérer plus vite, on plonge le vase dans de l'eau et on l'agite de temps en temps; on le retirera lorsqu'un thermomètre B (*fig. 63*), qu'on aura introduit dans la dissolution, y indiquera à peu près le même degré qu'il marquait dans l'air. Si la température était descendue trop bas, la chaleur de la main suffirait pour le faire revenir au degré voulu. Après quelques minutes d'oxydation à la température ambiante, on décante, on jette le liquide par parties sur un petit filtre qu'on place sur l'éprouvette à pied C (*fig. 64*).

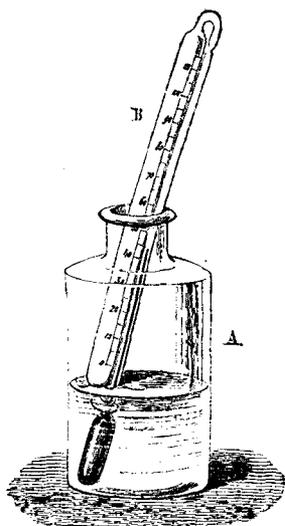


Fig. 63.

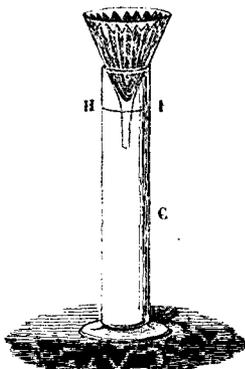


Fig. 64.



Fig. 65.

Pour atteindre le niveau HI et en même temps pour entraîner le sulfate de soude encore mêlé au dépôt, on lave celui-ci, en plusieurs fois, avec une dissolution saturée de sulfate de potasse.

Dès que le volume de 300^{cc} est complété, on enlève le filtre, on ferme l'orifice de l'éprouvette avec la main, et on la secoue fortement pour mêler les différentes couches du liquide.

Cela fait, on saisit le natromètre (*fig. 65*) par son extrémité supé-

rieure, et on le laisse s'enfoncer doucement dans la dissolution. Cet instrument porte deux échelles contiguës dont les zéros coïncident; l'une, teintée de rose (*échelle des températures*), indique pour chaque degré du thermomètre les points d'affleurement, dans une dissolution saturée de sulfate de potasse pur; les divisions de l'autre (*échelle sodique*) indiquent des centièmes de soude. L'observation se fait sur l'échelle rose considérée comme mesure à divisions égales. Si la potasse essayée est pure, on lira sur l'échelle de gauche, au-dessous de l'élévation produite par la capillarité autour du tube, le degré de température auquel on fait l'expérience. Si, au contraire, elle contient de la soude, on trouvera quelques degrés en plus, dont le nombre, mis en regard de l'échelle sodique, qui est contiguë, se transforme de l'autre côté en centièmes de soude.

Lorsque la soude trouvée sera abondante, on devra former une seconde fois le volume de 300^{cc}, en lavant le dépôt et le filtre avec de la solution saturée de sulfate de potasse, et on ajoutera la quantité qu'indiquera le natromètre à celle qu'il aura donnée primitivement.

Pour déterminer la proportion de soude contenue dans une lessive, on peut se servir de la liqueur provenant de l'essai alcalimétrique; il suffit, lorsqu'elle a été sursaturée, d'y laisser tomber quelques gouttes de potasse; puis on y ajoute un excès de sulfate de potasse en poudre fine; on remue quelques instants, et on filtre presque aussitôt. Après avoir formé un volume de 300^{cc}, on y plonge le natromètre, lequel indique directement en kilogrammes la quantité de soude par hectolitre de lessive.

Il est facile de savoir, en consultant la table n° 1, combien de degrés alcalimétriques correspondent à la quantité de soude trouvée et par suite le titre de la potasse à essayer. Cette table, qui évite tout calcul, fait connaître le nombre de degrés alcalimétriques, la quantité de carbonate, de chlorure et de sulfate correspondant à chaque centième de soude.

TABLE N° 1.

SOUDE TROUVÉE.	DÉGRES ALCALIMÉTRIQUES du commerce.	CARBONATE DE SOUDE SEC.	CHLORURE DE SODIUM.	SULFATE DE SOUDE.	SOUDE TROUVÉE.	DÉGRES ALCALIMÉTRIQUES du commerce.	CARBONATE DE SOUDE SEC.	CHLORURE DE SODIUM.	SULFATE DE SOUDE.	SOUDE TROUVÉE.	DÉGRES ALCALIMÉTRIQUES du commerce.	CARBONATE DE SOUDE SEC.	CHLORURE DE SODIUM.	SULFATE DE SOUDE.
1 représenté	ou 1,57	ou 1,70	ou 1,87	ou 2,28	30, représenté	ou 47,09	ou 51,22	ou 56,29	ou 68,46					
2	3,14	3,41	3,75	4,56	31	48,65	52,92	58,17	70,74					
3	4,71	5,12	5,63	6,84	32	50,22	54,63	60,05	73,02					
4	6,28	6,83	7,50	9,13	33	51,79	56,34	61,92	75,31					
5	7,85	8,53	9,38	11,41	34	53,36	58,05	63,80	77,59					
6	9,42	10,24	11,26	13,69	35	54,93	59,75	65,67	79,87					
7	10,99	11,95	13,13	15,97	36	56,50	61,46	67,55	82,15					
8	12,55	13,66	15,01	18,25	37	58,07	63,17	69,43	84,44					
9	14,12	15,36	16,89	20,54	38	59,64	64,88	71,30	86,72					
10	15,69	17,07	18,76	22,82	39	61,21	66,58	73,18	89,00					
11	17,26	18,78	20,64	25,10	40	62,78	68,29	75,06	91,28					
12	18,83	20,49	22,52	27,38	41	64,35	70,00	76,93	93,56					
13	20,40	22,19	24,39	29,66	42	65,92	71,70	78,81	95,85					
14	21,97	23,90	26,27	31,95	43	67,49	73,41	80,69	98,13					
15	23,54	25,61	28,15	34,23	44	69,06	75,12	82,56	100,41					
16	25,11	27,32	30,03	36,51	45	70,63	76,83	84,44						
17	26,68	29,02	31,91	38,79	46	72,20	78,53	86,32						
18	28,25	30,73	33,77	41,08	47	73,77	80,24	88,19						
19	29,82	32,44	35,65	43,36	48	75,34	81,95	90,07						
20	31,39	34,14	37,53	45,64	49	76,91	83,66	91,95						
21	32,96	35,85	39,40	47,92	50	78,48	85,36	93,82						
22	34,53	37,56	41,28	50,20	51	80,05	87,07	95,70						
23	36,10	39,27	43,16	52,49	52	81,62	88,78	97,58						
24	37,67	40,97	45,03	54,77	53	83,19	90,49	99,45						
25	39,24	42,68	46,91	57,05	54	84,76	92,19							
26	40,81	44,39	48,79	59,33	55	86,33	93,90							
27	42,38	46,09	50,66	61,63	56	87,89	95,61							
28	43,95	47,80	52,54	63,90	57	89,46	97,31							
29	45,52	49,51	54,42	66,18	58	91,03	99,02							

La table n° 2 indique la dose de carbonate de potasse représentée par chaque degré de l'alcalimètre.

TABLE N° 2.

DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES.	CARBONATE DE POTASSE.	DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES.	CARBONATE DE POTASSE.	DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES.	CARBONATE DE POTASSE.
1 représente	1,41	25 représente	35,26	49 représente	69,11
2 —	2,82	26 —	36,67	50 —	70,52
3 —	4,23	27 —	38,08	51 —	71,93
4 —	5,64	28 —	39,49	52 —	73,34
5 —	7,05	29 —	40,90	53 —	74,75
6 —	8,46	30 —	42,31	54 —	76,16
7 —	9,87	31 —	43,72	55 —	77,57
8 —	11,28	32 —	45,13	56 —	78,98
9 —	12,69	33 —	46,54	57 —	80,39
10 —	14,10	34 —	47,95	58 —	81,80
11 —	15,51	35 —	49,36	59 —	83,21
12 —	16,92	36 —	50,77	60 —	84,62
13 —	18,33	37 —	52,18	61 —	86,03
14 —	19,74	38 —	53,59	62 —	87,44
15 —	21,15	39 —	55,00	63 —	88,85
16 —	22,56	40 —	56,41	64 —	90,26
17 —	23,97	41 —	57,82	65 —	91,67
18 —	25,38	42 —	59,23	66 —	93,08
19 —	26,79	43 —	60,65	67 —	94,49
20 —	28,21	44 —	62,06	68 —	95,90
21 —	29,62	45 —	63,47	69 —	97,31
22 —	31,03	46 —	64,88	70 —	98,73
23 —	32,44	47 —	66,29	71 —	100,13
24 —	33,85	48 —	67,70		

Lorsque en opérant par 50 grammes d'alcali, dont le titre a été reconnu de 60° par exemple, on a trouvé 0,08 de soude, on saura, par la table n° 1, combien cette quantité représentera de chlorure, de sulfate ou de carbonate. En regard des 8 centièmes trouvés, on voit que cette quantité de soude titre 12°,55 à l'alcalimètre et provient de 13,66 de carbonate de soude, ou de 15,01 de chlorure de sodium, ou de 18,23 de sulfate de soude, ce qui indique que la matière essayée contient cette proportion de l'un ou de l'autre de ces sels en 100 parties.

Pour l'application aux alcalis titrants, dès qu'on a appris que 0,08 de soude donnent 12°,55, en retranchant 12°,5 des 60° trouvés, on a 47°,5 seulement dus à la potasse. La table n° 2 montre que ces 47°,5 peuvent être produits par 66,995 de carbonate de potasse; en effet 47 représentent 66,29 de carbonate de potasse et les $\frac{5}{10}$ de degré, 0,705. L'addition de 66,29 et de 0,705 donne bien 66,995.

Si l'on veut consulter les tables lorsque l'essai natrométrique a été pratiqué sur des lessives, sur 50° de liqueur, par exemple, on doit, auparavant, multiplier par 10 la quantité de soude trouvée, car le degré alcalimétrique se rapporte à 100 parties de matières, et l'essai n'a été fait que sur le dixième de la quantité à employer.

PHOSPHATES DE POTASSE.

Lorsqu'on sature une dissolution d'acide phosphorique par du carbonate de potasse, on obtient par cristallisation un sel représenté par la formule $(\text{KO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$. Ses cristaux sont irréguliers, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Si l'on ajoute à ce sel 1 équivalent d'acide phosphorique, on produit un nouveau phosphate de potasse représenté par la formule $\text{KO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5$, que l'on nomme ordinairement *phosphate acide de potasse*. Ce sel se dépose de ses dissolutions en cristaux volumineux et réguliers. Lorsqu'on le maintient à la température de 200° , il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en métaphosphate de potasse KO, PhO^5 .

Il existe un phosphate de potasse basique $(\text{KO})^3, \text{PhO}^5$, que l'on obtient en traitant un des phosphates précédents par la potasse, et en enlevant l'excès de potasse au moyen de l'alcool. Ce sel est déliquescent et cristallise en aiguilles.

PHOSPHITE DE POTASSE. $(\text{KO})^2, \text{PhO}^3$.

Le phosphite de potasse est un sel déliquescent, qui, évaporé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique donne des indices de cristallisation. Il est insoluble dans l'alcool. (BERZELIUS.)

HYPOPHOSPHITE DE POTASSE. KO, PhO .

L'hypophosphite de potasse est incristallisable; on l'obtient sous la forme d'une masse concrète, très-hygrométrique et soluble dans l'alcool. Ce sel est produit toutes les fois que l'on fait bouillir une dissolution de potasse caustique avec du phosphore. On peut le préparer en faisant bouillir du phosphore avec une solution alcoolique de potasse, à laquelle on ajoute ensuite une nouvelle quantité d'alcool pour redissoudre le sel qui aurait pu se précipiter, puis du bicarbonate de potasse pour précipiter l'excès de potasse à l'état de carbonate de potasse insoluble dans l'alcool; on filtre et l'on sépare l'alcool par distillation.

Il est également facile d'obtenir l'hypophosphite de potasse en décomposant l'hypophosphite de chaux par le carbonate de potasse.

ARSÉNIATES DE POTASSE.

L'arséniate neutre de potasse a pour formule $(\text{KO})^2, \text{AsO}^5$: il est incristallisable et déliquescent; on l'obtient en neutralisant de la potasse par de l'acide arsénique.

Le bi-arséniate de potasse a pour formule $\text{KO}, \text{AsO}^5, 2\text{HO}$. On le prépare en ajoutant 1 équivalent d'acide arsénique au sel précédent; la liqueur donne par l'évaporation des cristaux volumineux dont la forme

primitive est l'octaèdre à base carrée. Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; leur dissolution rougit faiblement le tournesol.

Il existe un arséniate de potasse basique $(\text{KO})^3, \text{AsO}^5$, que l'on obtient en traitant de l'arséniate neutre de potasse par un excès de potasse ; ce sel donne par l'évaporation des aiguilles fines et déliquescentes.

ARSÉNITE DE POTASSE. $(\text{KO})^3, \text{AsO}^3$.

2KO	1177,86	48,76
AsO ³	1237,50	51,24
	2415,36	100,00

L'arsénite de potasse est blanc, difficilement cristallisable, déliquescent ; sa réaction est fortement alcaline ; lorsqu'on évapore sa dissolution à sec, elle donne une masse d'un blanc laiteux.

On obtient l'arsénite de potasse en faisant digérer de l'acide arsénieux avec un excès de potasse.

Ce sel est employé en médecine ; la *liqueur de Fowler* est une dissolution contenant un centième d'arsénite de potasse.

BORATES DE POTASSE.

L'acide borique peut se combiner en plusieurs proportions avec la potasse.

On connaît un borate neutre qui a pour formule KO, BO^3 ; ce sel est déliquescent, sa réaction est fortement alcaline ; il cristallise difficilement en aiguilles fines : on l'obtient en combinant par voie sèche 1 équivalent d'acide borique et 2 équivalents de potasse.

Le borate acide de potasse, $\text{KO}, 2\text{BO}^3$, se prépare en ajoutant 1 équivalent d'acide borique au sel précédent ; il cristallise en prismes rectangulaires qui contiennent 8 équivalents d'eau, ou en prismes réguliers à six pans correspondant par leur composition au borax rhomboédrique, et qui renferment 5 équivalents d'eau.

Il existe d'autres borates acides ayant pour formules $\text{KO}, 6\text{BO}^3, 10\text{HO}$ et $\text{KO}, 3\text{BO}^3, 8\text{HO}$.

(M. LAURENT.)

SILICATES DE POTASSE.

La silice paraît se combiner avec la potasse en un grand nombre de proportions. Si l'on fond 1 partie de silice avec 4 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 de cailloux* aux dissolutions de silice dans la potasse.

Les silicates de potasse étant difficiles à obtenir purs, leur composition n'a pas été jusqu'à présent déterminée exactement. Le sel que l'on pro-

duit en faisant fondre de la silice avec du carbonate de potasse paraît avoir pour formule $(KO)^2, SiO^2$.

En faisant l'histoire des sels de soude, nous aurons l'occasion d'exposer quelques considérations nouvelles sur la constitution des silicates alcalins.

La chaux hydratée, le carbonate de chaux, imprégnés d'une dissolution de silicate de potasse, acquièrent assez de dureté pour rayer le marbre et résister à l'action de l'eau. Cette propriété peut être utilisée pour durcir à la surface les calcaires tendres, comme la craie, ou pour préparer des ciments analogues aux chaux hydrauliques. (M. KUHLMANN.)

Quand on abandonne dans un flacon mal fermé une dissolution étendue de silicate de potasse dans laquelle plongent des lamelles de gypse, l'acide carbonique de l'air, qui pénètre peu à peu dans le flacon, décompose lentement le silicate en formant du carbonate de potasse; la silice mise en liberté se dépose en partie à l'état anhydre et en partie à l'état d'hydrate contenant 12 pour 100 d'eau. Cette silice hydratée possède une cohésion telle qu'elle peut rayer le verre. En traitant le dépôt de silice par une dissolution de potasse, on obtient un résidu formé de lamelles dont les propriétés sont identiques avec celles du quartz. Le carbonate de potasse provenant de la décomposition du silicate réagit sur le sulfate de chaux et produit du sulfate de potasse et du carbonate de chaux cristallisé. (M. BECQUEREL.)

Le silicate de potasse est quelquefois nommé *verre soluble*.

Les corps organiques imprégnés d'une dissolution de verre soluble, et ensuite desséchés, ne brûlent plus avec flammé. On peut donc employer le verre soluble pour préserver des incendies le bois qui entre dans les constructions. (M. FUCHS.)

Le silicate de potasse est remarquable par sa tendance à former des silicates doubles; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

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 ainsi présente un aspect vitreux; elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès; l'eau bouillante la dissout sans laisser de résidu de silice et donne une liqueur fortement alcaline.

Le verre soluble peut également être préparé par voie humide. On prend des détritits d'infusoires d'Oberohé (Hanovre), qui contiennent 2,279 p. 100 de substances organiques qu'il faut éliminer en soumettant ces substances à une calcination préalable qui fait passer cette terre siliceuse du gris pâle au rouge clair. On peut néanmoins se dispenser de cette opération, lorsque la nuance du produit à obtenir est indifférente. La terre préalablement réduite en poudre fine, est jetée, par petites portions, dans une dissolution bouillante de potasse ou de soude, où elle se

dissout facilement en laissant toutefois un résidu de sable, d'argile, d'oxyde de fer et de chaux. Au bout d'une heure, le mélange s'épaissit et il se fait un dépôt floconneux et alumineux. On verse assez d'eau pour rendre la matière plus fluide et l'on ajoute le reste de la terre. Lorsque, après une ébullition prolongée, le liquide ne laisse plus précipiter de flocons, on le sépare du dépôt par décantation. On possède alors un silicate aléalia soluble, d'un rouge brun, propre à plusieurs emplois dans les arts.

(M. J. LIEBIG.)

Nous traiterons des applications du verre soluble en faisant l'histoire des mortiers et des ciments.

En terminant l'histoire des sels de potasse, nous ferons connaître les principales propriétés de plusieurs séries de sels qui ont été découvertes dans ces dernières années ; elles diffèrent de celles que nous avons examinées précédemment, en ce que leurs acides, au lieu d'être formés par la combinaison d'un corps simple avec l'oxygène ou avec l'hydrogène, contiennent trois et souvent même quatre éléments.

Ces nouveaux acides, en devenant plus complexes, deviennent aussi moins stables, et se rapprochent des corps organiques par la mobilité de leurs éléments.

NITROSULFATES (1).

Le bi-oxyde d'azote est absorbé par les sulfites alcalins à une température de -10 à -20° , et forme ainsi des composés particuliers, qu'on a appelés *nitrosulfates*. Si, au lieu de faire réagir le bi-oxyde d'azote sur le sulfite alcalin à -10 ou -20° , on opère à la température ordinaire, il se produit un sulfate, et il se dégage du protoxyde d'azote dont le volume est égal à la moitié du volume du bi-oxyde d'azote soumis à l'expérience.

Les seuls nitrosulfates qui aient été examinés sont ceux de potasse et d'ammoniaque.

Le nitrosulfate de potasse se prépare en faisant passer du bi-oxyde d'azote dans du sulfite de potasse contenant un grand excès de potasse. Ce sel se dépose, au bout de quelques heures, sous la forme de prismes irréguliers à base hexagonale, semblables aux cristaux d'azotate de potasse.

Pour obtenir le nitrosulfate d'ammoniaque, on fait une dissolution concentrée de sulfite d'ammoniaque, on la mêle avec 5 ou 6 fois son poids d'ammoniaque liquide, et l'on y fait passer pendant plusieurs heures un courant de bi-oxyde d'azote. On voit se déposer peu à peu des cristaux incolores de nitrosulfate d'ammoniaque : il est indispensable de laisser dans la liqueur un excès d'ammoniaque, afin de donner de la fixité au sel.

Les cristaux sont lavés avec de l'eau ammoniacale froide, et desséchés à une basse température.

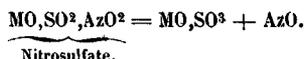
(1) Pelouze, *Ann. de chimie et de physique*, t. LX.

Les nitrosulfates sont remarquables par l'excessive mobilité de leurs éléments, et la facilité avec laquelle ils se décomposent sous l'influence d'un grand nombre de corps qui n'agissent que par leur présence seulé. Ces sels se dédoublent facilement en protoxyde d'azote et en sulfates. La mousse de platine, l'oxyde d'argent, l'argent métallique, la poudre de charbon, les acides, etc., détruisent les nitrosulfates et en dégagent du protoxyde d'azote avec effervescence.

Leur dissolution aqueuse se décompose spontanément : cette décomposition est presque instantanée quand on fait intervenir l'action de la chaleur.

Un nitrosulfate abandonné à lui-même se détruit peu à peu, laisse dégager du protoxyde d'azote pur et se change en un sulfate alcalin.

La transformation des nitrosulfates en sulfates et en protoxyde d'azote se conçoit facilement, puisque ces sels contiennent les éléments de 1 équivalent de protoxyde d'azote et de 1 équivalent de sulfate alcalin :



La composition des nitrosulfates a été déterminée directement en analysant ces sels cristallisés, ou en mesurant les volumes d'acide sulfureux et de bi-oxyde d'azote qui sont absorbés par une dissolution de potasse caustique.

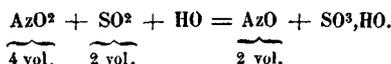
Lorsqu'on fait passer une dissolution concentrée de potasse dans un tube gradué contenant un mélange de 2 volumes de bi-oxyde d'azote et de 1 volume d'acide sulfureux, les deux gaz sont complètement absorbés. Si le mélange gazeux contient plus de 4 volumes de bi-oxyde d'azote pour 2 volumes d'acide sulfureux, l'excès de bi-oxyde d'azote reste libre. Si, au contraire, l'acide sulfureux est en excès, le nitrosulfate se trouve mêlé de sulfite de potasse.

On déduit de ces observations la décomposition des nitrosulfates ; en effet, 4 volumes de bi-oxyde d'azote représentent 1 équivalent de bi-oxyde d'azote AzO^2 , 2 volumes d'acide sulfureux correspondent à 1 équivalent d'acide sulfureux SO^2 . L'acide des nitrosulfates se compose donc de $\text{AzO}^2 + \text{SO}^2 = \text{SAzO}^4$.

L'acide nitrosulfurique n'a pu être retiré de ses combinaisons.

Dès qu'on verse un acide dans un nitrosulfate, l'acide contenu dans le sel se change aussitôt en acide sulfurique et en protoxyde d'azote, ou en acide sulfureux et en bi-oxyde d'azote.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de 2 volumes de bi-oxyde d'azote et de 1 volume d'acide sulfureux en présence d'une petite quantité d'eau et à la température ordinaire, ces deux gaz disparaissent peu à peu, et produisent un volume de protoxyde d'azote pur ; l'eau tient en dissolution de l'acide sulfurique :



On peut admettre que dans cette réaction il se produit d'abord de l'acide nitrosulfurique qui se décompose ensuite en protoxyde d'azote et en acide sulfurique.

L'acide nitrosulfurique ne paraît se combiner qu'avec les bases alcalines. En effet, lorsqu'on verse du nitrosulfate de potasse dans un sel terreux ou métallique, il se produit aussitôt des sulfates, et il se dégage du protoxyde d'azote.

SELS SULFAZOTÉS (1).

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution concentrée d'azotite de potasse, on donne naissance à une série de nouveaux acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote qui ont été désignés sous le nom d'*acides sulfazotés*.

Ces acides contiennent les éléments de l'acide sulfureux, de l'acide azoteux et de l'eau, mais ils ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des corps qui les ont produits. Ils se rapprochent, par la mobilité de leurs éléments et par quelques-unes de leurs propriétés, de certains acides organiques azotés.

On obtient d'une manière générale les principaux sels sulfazotés en soumettant l'azotite de potasse à l'action de l'acide sulfureux. La composition du sel sulfazoté qui prend naissance varie avec la quantité d'acide sulfureux que l'on fait réagir sur l'azotite. Comme les différents sels sulfazotés se produisent successivement, et que ces sels se distinguent les uns des autres par des formes cristallines et des propriétés spéciales, il est assez facile de les obtenir dans un état de pureté absolue.

L'azotite de potasse qui sert à former les sels sulfazotés doit être préparé en saturant une dissolution concentrée de potasse pure avec le mélange d'acide azoteux et d'acide hypo-azotique que l'on produit en traitant l'amidon par l'acide azotique.

L'action directe de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse donne naissance à la série suivante dont quelques termes ont été isolés :

	$SO^2, AzO^3, 3HO = SAzH^3O^8;$
	$2SO^2, AzO^3, 3HO = S^2AzH^3O^{10};$
Acide sulfazeux.....	$3SO^2, AzO^3, 3HO = S^3AzH^3O^{12};$
Acide sulfazique.....	$4SO^2, AzO^3, 3HO = S^4AzH^3O^{14};$
Acide sulfazotique.....	$5SO^2, AzO^3, 3HO = S^5AzH^3O^{16};$
	$6SO^2, AzO^3, 3HO = S^6AzH^3O^{18};$
	$7SO^2, AzO^3, 3HO = S^7AzH^3O^{20};$
Acide sulfammonique.....	$8SO^2, AzO^3, 3HO = S^8AzH^3O^{22}.$

Les acides sulfazotés précédents sont tous représentés, comme on le voit, par une combinaison de 1 équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau à laquelle s'ajoutent successivement un certain nombre

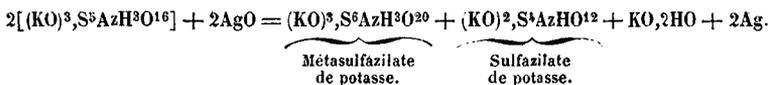
(1) Fremy, *Recherches sur les acides sulfazotés (Annales de chimie et de physique, 3^e série, t. XV).*

d'équivalents d'acide sulfureux. Ils forment avec les bases les sels suivants :

Sulfazite de potasse.....	$(\text{KO})^3, \text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{12};$
Sulfazate de potasse.....	$(\text{KO})^3, \text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{14};$
Sulfazotate de potasse basique.....	$(\text{KO})^2, \text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{16};$
Sulfazotate de potasse neutre.....	$(\text{KO})^2, \text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{16}, 2\text{HO};$
Sulfazotate de potasse et de plomb.....	$(\text{KO})^6, (\text{PbO})^3, 2(\text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{16});$
Sulfazotate de potasse et de baryte.....	$(\text{BaO})^6, (\text{KO})^3, 2(\text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{16});$
Sulfammonate de potasse.....	$(\text{KO})^4, \text{S}^8\text{AzH}^3\text{O}^{22}, 3\text{HO};$
Sulfammonate d'ammoniaque.....	$(\text{AzH}^3, \text{HO})^4, \text{S}^8\text{AzH}^3\text{O}^{22};$
Sulfammonate de potasse et de baryte.....	$(\text{BaO})^3, \text{KO}, \text{S}^8\text{AzH}^3\text{O}^{22}, 6\text{HO}.$
Sulfammonate d'ammoniaque et de baryte	$(\text{BaO})^3\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{S}^8\text{AzH}^3\text{O}^{22}, 6\text{HO}.$

Les sels qui précèdent peuvent se modifier sous l'influence de quelques réactifs, et produire plusieurs sels sulfazotés nouveaux.

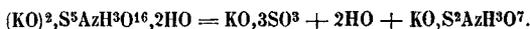
C'est ainsi que le sulfazotate de potasse basique $(\text{KO})^3, (\text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{16})$, traité par l'oxyde d'argent, donne naissance à de nouveaux sels, comme l'indique l'équation suivante :



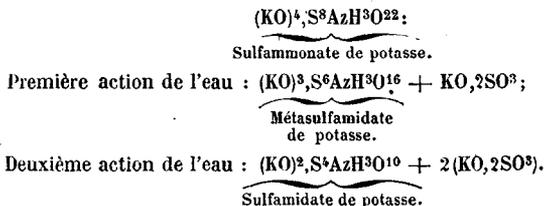
Le sulfazotate neutre de potasse, $(\text{KO})^2, \text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^{16}, 2\text{HO}$, soumis à l'action de l'eau, se décompose en produisant du sulfate acide de potasse, et un nouveau sel sulfazoté nommé *sulfazidate de potasse*, qui a pour composition :



Cette réaction est exprimée par la formule suivante :



Le sulfammonate de potasse $(\text{KO})^4, \text{S}^8\text{AzH}^3\text{O}^{22}$ éprouvé, par l'action de l'eau, une série de décompositions successives, et forme deux sels sulfazotés nouveaux en produisant en même temps du bisulfate de potasse :



En résumé, les sels sulfazotés qui se produisent dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse, ou ceux qui résultent de leur transformation, contiennent les acides suivants :

POTASSIUM,

Acide sulfazeux	$S^3AzH^3O^{12}$
Acide sulfazique.....	$S^4AzH^3O^{14}$,
Acide sulfazotique.....	$S^5AzH^3O^{16}$;
Acide métasulfazilique.....	$S^6AzH^3O^{20}$;
Acide sulfazilique.....	S^4AzHO^{12} ;
Acide sulfazidique.....	$S^2AzH^3O^7$;
Acide sulfammonique.....	$S^3AzH^3O^{22}$;
Acide métasulfamidique.....	$S^6AzH^3O^{16}$;
Acide sulfamidique.....	$S^4AzH^3O^{10}$.

Comme les acides sulfazotés sont tous formés des mêmes éléments, et qu'ils présentent entre eux une grande analogie, nous nous contenterons de décrire ici leurs propriétés générales.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ACIDES SULFAZOTÉS ET DE LEURS SELS. — Le groupement quaternaire qui constitue les acides sulfazotés n'est stable qu'en présence d'une base énergique : aussi décompose-t-on ordinairement un acide sulfazoté lorsqu'on cherche à l'isoler ou même à le combiner avec une base moins forte que la potasse.

On a pu cependant obtenir l'acide sulfazidique à l'état de liberté ; mais cet acide est peu stable, et se décompose, comme l'eau oxygénée, sous l'influence de certains corps divisés ou par une faible élévation de température.

Les acides sulfazotés doivent être considérés comme des acides polybasiques, et prennent plusieurs équivalents de base pour former des sels neutrés.

On ne connaît jusqu'à présent aucune combinaison d'un acide sulfazoté avec la soude.

Les sels sulfazotés solubles précipitent les sels de baryte et ne forment pas de précipités dans les sels de strontiane ; ils peuvent donc être employés pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre.

Les sels sulfazotés à base de potasse se préparent avec facilité et sont souvent remarquables par leurs belles cristallisations. Le sulfazotate, le sulfazidate, le métasulfazilate de potasse cristallisent en prismes volumineux. Le sulfazilate de potasse se dépose en aiguilles satinées d'un jaune d'or ; la dissolution de ce sel est violette. Le sulfammonate de potasse, qui est à peine soluble dans l'eau, cristallise cependant en longs prismes soyeux ; on peut l'obtenir directement en mélangeant des dissolutions concentrées de sulfite et d'azotite de potasse.

Les acides sulfazotés possèdent la propriété curieuse et tout à fait caractéristique de former, sous l'influence d'une légère chaleur ou par l'action de l'eau bouillante, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement d'oxygène ou d'acide sulfureux, selon la nature du sel sulfazoté.

Les formules suivantes démontrent en effet que la plupart des acides sulfazotés peuvent être représentés dans leur composition par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'oxygène en excès ; ou

par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux :

Acide sulfazeux.....	$S^3AzH^3O^{12} = AzH^3 + 3SO^3 + O^3;$
Acide sulfazique.....	$S^2AzH^3O^{14} = AzH^3 + 4SO^3 + O^2;$
Acide sulfazotique.....	$S^3AzH^3O^{16} = AzH^3 + 5SO^3 + O;$
Acide métasulfazilique.....	$S^6AzH^3O^{20} = AzH^3 + 6SO^3 + O^2;$
Acide sulfazidique.....	$S^2AzH^3O^7 = AzH^3 + 2SO^3 + O;$
Acide sulfammonique.....	$S^8AzH^3O^{22} = AzH^3 + 6SO^3 + 2SO^2;$
Acide métasulfamidique.....	$S^6AzH^3O^{16} = AzH^3 + 4SO^3 + 2SO^2;$
Acide sulfamidique.....	$S^4AzH^3O^{10} = AzH^3 + 2SO^3 + 2SO^2;$

Plusieurs sels sulfazotés peuvent se décomposer spontanément en produisant des sulfates, des sulfites et des sels ammoniacaux; les sels sulfazotés à base de chaux et de baryte se décomposent quelquefois à la température ordinaire, en faisant entendre une sorte de décrépitation.

La présence d'un excès de base donne de la stabilité aux sels sulfazotés.

On peut dire d'une manière générale que les quatre éléments qui constituent les acides sulfazotés se trouvent dans un état d'équilibre instable et tendent, sous les influences les plus faibles, à former des combinaisons plus simples, et à revenir en dernier lieu à un état permanent qui est celui du sulfate d'ammoniaque.

C'est ainsi que l'acide sulfammonique $S^8AzH^3O^{22}$, en perdant successivement 4 équivalents d'acide sulfurique, donne les acides $S^6AzH^3O^{16}$ et $S^4AzH^3O^{10}$; ce dernier acide se transforme finalement, sous l'influence de l'eau, en bisulfate d'ammoniaque et en acide sulfureux :



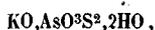
SULFO-ARSÉNIATES.

Cette nouvelle classe de sels, dont on doit la découverte importante à MM. Cloëz et Bouquet, est représentée d'une manière générale par la formule suivante :



Les sulfoxi-arséniates contiennent, comme on le voit, un acide, l'acide sulfoxi-arsénique AsO^3S^2 qui peut être comparé à l'acide arsénique AsO^5 , dans lequel 2 équivalents d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de soufre.

Le sulfoxi-arséniat de potasse a été obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de bi-arséniat de potasse ($KO,AsO^5,2HO$) : il se dépose, dans cette réaction, du sulfoxi-arséniat de potasse qui a pour formule :



et qui correspond, comme on le voit, au bi-arséniat de potasse.

Le sulfoxi-arséniate de potasse est très-peu stable ; on ne peut le faire dissoudre dans l'eau sans le décomposer. Lorsqu'il est bien desséché, il paraît inaltérable à l'air ; la chaleur le décompose.

L'acide sulfoxi-arsénique n'a pas été isolé ; lorsqu'on traite le sulfoxi-arséniate de potasse par un acide, les éléments de l'acide sulfoxi-arsénique se séparent aussitôt.

ALLIAGES DE POTASSIUM.

Le potassium peut former des alliages avec la plupart des métaux et surtout avec les métaux facilement fusibles. On prépare ces alliages en chauffant le potassium avec différents métaux dans une cloche courbe remplie d'azote et placée sur le mercure, ou dans un petit tube fermé à un bout, et dont on étire l'extrémité restée ouverte de manière à n'y laisser qu'un très-petit orifice, aussitôt après l'introduction des métaux.

Les alliages de potassium s'oxydent rapidement au contact de l'air ; ils décomposent l'eau à la température ordinaire, et le métal uni au potassium se trouve mis à nu ; les acides les détruisent encore plus rapidement que l'eau. La plupart de ces alliages sont solides, grenus et très-cassants.

Le potassium et le sodium forment des alliages dont nous parlerons plus loin.

Dans la préparation du potassium au moyen du fer et de l'hydrate de potasse, lorsqu'on remplit de tournure de fer la partie antérieure du canon de fusil, le potassium en vapeurs se combine avec le fer ; cet alliage, qui conserve la forme de la tournure de fer, est très-flexible, facilement rayé par l'ongle ; il décompose l'eau avec effervescence, le potassium passe à l'état de potasse et le fer reprend ses propriétés ordinaires.

L'alliage de 1 partie de potassium et 4 parties de zinc se forme assez difficilement ; il ne fond qu'à la température rouge.

L'alliage de 1 partie de potassium et 4 parties de plomb en limaille fine se forme à la température de la fusion du plomb ; il est très-fusible.

1 partie de potassium et 4 parties de bismuth forment un alliage qui se produit aussitôt que le potassium est fondu et qui présente la cassure lamelleuse du bismuth.

1 partie de potassium et 4 parties d'antimoine se combinent à une température peu élevée avec dégagement de lumière. Cet alliage n'est pas très-fusible. On peut obtenir des alliages de potassium et d'antimoine par d'autres procédés dont nous parlerons en traitant de l'antimoine.

2 parties de potassium et 7 parties d'étain se combinent avec un faible dégagement de lumière et donnent un alliage assez fusible. Les alliages qui contiennent moins d'étain s'enflamment souvent au contact de l'air.

1 partie de potassium s'amalgame avec 144 parties de mercure, en

produisant un grand dégagement de chaleur, aussitôt que le potassium est fondu ; cet amalgame est liquide à la température ordinaire.

1 partie de potassium et 72 parties de mercure donnent un amalgame qui diffère du précédent en ce qu'il est solide à la température ordinaire. Il cristallise facilement, de même que l'amalgame formé de 1 partie de potassium et 96 parties de mercure.

Le potassium peut d'ailleurs se combiner avec le mercure à la température ordinaire, lorsque sa surface n'est point oxydée ou recouverte d'huile de naphte.
(GAY-LUSSAC ET THENARD.)

POUDRE A TIRER

HISTOIRE DE LA DÉCOUVERTE DE LA POUDRE.

Il est assez difficile d'indiquer d'une manière précise l'époque de la découverte de la poudre à canon. Mais, grâce aux savantes recherches de MM. le colonel Favé, Reinaud, Lalanne, Lacabanne et Hœfer, il est possible de suivre, dans ses principales phases, l'histoire de cette invention.

Sous le règne de l'empereur Koung-Ming, 200 ans avant Jésus-Christ, les Chinois se servaient avec succès de plusieurs composés incendiaires, appelés *ruche d'abeille*, *feu du ciel*, *tonnerre de la terre*, *feu dévorant*, *tuyaux à feu*, qui, suivant les historiens chinois, remontent à une époque beaucoup plus ancienne. Tout en admettant comme un peu exagérée cette haute antiquité, il paraît incontestable que les effets les plus simples de la poudre, tels que les feux d'artifices, les fusées, etc., étaient connus, en Chine, dès les premiers siècles de notre ère ; mais, comme tous les arts dans ce pays, celui des artifices resta stationnaire. Vers la fin du onzième siècle, leurs procédés passèrent aux Tartares, entre les mains desquels ils ne firent aucun progrès. Ce fut seulement au treizième siècle, lors de la conquête du Céleste Empire par les Mongols, qu'on y introduisit quelques perfectionnements dus, en grande partie, à des Arabes ou à des Européens, et il est à peu près certain que ceux-ci tenaient directement des Chinois leurs connaissances pyrotechniques.

On sait, en outre, par de nombreux documents que, vers l'an 673, il existait de fréquents rapports entre les Romains et les Chinois qui faisaient un commerce actif dans l'Inde, sur les bords de la mer Rouge. Ce fut probablement par cette voie que Callinique connut le moyen de guerre célèbre qu'il apporta à Constantinople et que l'on désigna plus tard sous le nom de *feu grégeois*.

Les historiens nous ont raconté la profonde terreur qu'inspirèrent aux Croisés les moyens incendiaires dont les Arabes se servaient pour les combattre. Or, comme il est important de savoir si les Arabes ont emprunté ces feux aux Grecs ou aux Chinois, il faut remarquer que ce sont seulement les historiens occidentaux qui donnent à ces engins le nom de *feu grégeois*, tandis que l'Arabe Hassan Abramam, auteur d'un traité de pyrotechnie du treizième siècle, n'emploie ce terme dans aucun cas; il se sert au contraire des expressions, *roues de la Chine, fleur de la Chine, lance ou flèche de la Chine*, etc., qui assurément, révèlent une origine chinoise. Enfin, si l'on considère que, dès les huitième et neuvième siècles de notre ère, les Arabes avaient des relations fréquentes et suivies avec le Céleste Empire, on restera convaincu qu'ils doivent aux Chinois l'usage d'un nouvel agent destructeur.

La composition du feu grégeois était alors cachée avec le plus grand soin et l'on menaçait des peines les plus terribles ceux qui se permettraient d'en trahir le secret; mais les machines qui servaient à lancer le feu grégeois et dont la description se trouve dans les *Tactiques* de Léon VI, dans Anne Comnène et Luit Grand, présentent une telle analogie avec les machines appliquées au même but chez les Chinois, et plus tard chez les Arabes, qu'on est naturellement porté à leur soupçonner une origine commune. De plus, le traité intitulé : *Liber ignium ad comburendos hostes*, attribué à Marcus Græcus, auteur inconnu qui paraît avoir écrit entre le neuvième et le douzième siècle, contient une trentaine de recettes de composés incendiaires employés par les Grecs, et dont la composition tend à confirmer entièrement cette commune origine. La fabrication de la fusée volante et du pétard y est décrite de la manière la plus minutieuse et précisément les mélanges qui servaient à confectionner ces engins présentent la composition de la poudre. Ce fait remarquable tendrait à prouver que la fusée a été nécessairement le premier emploi de la poudre comme arme de guerre, résultat facile à comprendre; en effet, l'artillerie, dans son développement un peu long, a suivi la phase de tâtonnement que parcourent à leur début toutes les découvertes importantes.

La fusée, c'est-à-dire le tir incertain, a commencé par régner sans partage, sous le nom de feu grégeois, jusqu'à l'invention du tir certain, c'est-à-dire des bouches à feu.

Vers la moitié du quinzième siècle, lorsque les armes à feu furent arrivées à un degré suffisant de perfection, la fusée tomba en discrédit et fut reléguée chez les peuples qui en étaient, pour l'art militaire, à peu près au même point que les Grecs du Bas-Empire. Ainsi l'usage de la fusée se perpétua très-longtemps chez les Barbaresques. Dans les guerres de Tippto-Saib contre les Anglais, la fusée tint presque uniquement lieu d'artillerie aux Indiens qui s'en servaient avec une grande habileté; aussi, les officiers de l'armée britannique eurent-ils l'idée de la réintroduire en Europe, et aujourd'hui, grâce à des améliorations importantes, on la voit reparaitre sous le nom de *fusée à la Congrève*.

La poudre à canon se trouve mentionnée pour la première fois, avec un des noms qu'elle porte encore aujourd'hui, dans un ouvrage arabe sur l'art militaire dont l'auteur vivait en Égypte vers 1249, époque de la croisade de saint Louis dans ces contrées. Voici la traduction littérale de ce passage par M. Reinaud : « La poudre (*El Baroud*) rampe en scorpions ; ceux-ci s'allument, s'enflamment et éclatent là où ils sont poussés : ils s'étendent comme s'ils étaient un nuage ; ils mugissent comme si c'était le tonnerre ; ils s'embrasent comme un incendie et réduisent tout en cendres. » Cette description ampoulée d'un projectile incendiaire, dont la poudre formait la composition, coïncide de la manière la plus évidente avec la description du feu grégeois laissée par Joinville et les écrivains byzantins.

D'Égypte, la poudre dut suivre la route qui lui était naturellement tracée par les conquêtes arabes, c'est-à-dire la côte d'Afrique, d'où elle ne tarda pas à passer en Espagne. Là, nous la voyons figurer en 1257, au siège de Niebla. Il en est encore fait mention dans un poème arabe sur les machines de guerre, dont l'auteur vivait en 1272. On ne sait pas au juste à quelle époque l'emploi des feux de guerre se répandit dans l'Europe occidentale ; mais, soit que les Croisés aient fini par découvrir les procédés arabes, soit que la prise de Constantinople en 1204 ait fait divulguer le secret du feu grégeois, il est reconnu que les livres d'Albert le Grand et de Roger Bacon contiennent des compositions qui paraissent tirées de l'opuscule de Marcus Græcus, circonstance qui a fait regarder à tort Roger Bacon comme l'inventeur de la poudre à canon. Dans deux de ses ouvrages, le moine anglais parle à différentes reprises de la poudre à canon et des résultats qu'on pourrait en obtenir ; il tire ses preuves des effets produits par le pétard, « ce jouet d'enfant, dit-il, usité dans plusieurs parties du monde. » Il laisse même entrevoir que ce furent plutôt des scrupules religieux que l'ignorance de la manière de l'employer qui empêchèrent les nations de l'Europe occidentale d'en adopter généralement l'usage. Toutefois, ces scrupules disparurent peu à peu ; car, dans Froissard, on retrouve déjà le feu grégeois, ou, sous des noms analogues, des compositions qui offrent une ressemblance frappante avec les recettes de Marcus Græcus. Ces faits prouvent que le secret du feu grégeois n'a pas été perdu ; qu'il s'est au contraire propagé en Occident, qu'avec le temps il a seulement changé de nom et qu'enfin l'usage en a été considérablement restreint par l'invention d'autres moyens plus efficaces.

La raison qui, pendant longtemps, a empêché les Chinois, les Arabes et les Grecs de faire usage de la poudre à canon comme moyen de propulsion, tient probablement à l'impureté du salpêtre et peut-être aussi à la manière imparfaite dont ils mélangeaient les divers éléments de leurs compositions incendiaires. Il en devait nécessairement résulter que la même proportion de salpêtre, de charbon et de soufre qui nous fournit un composé détonant ne donnait entre leurs mains qu'une matière fusante. C'est cependant un auteur arabe qui, le premier, fait mention d'un canon

employé en 1323, par le roi de Grenade, au siège de Baza. Une pièce authentique de la république de Florence, datée du 11 février 1325, montre que les armes à feu étaient déjà connues dans cette ville ; les historiens italiens parlent de leur usage en 1326 et des services qu'elles rendirent à l'attaque de Cividale en 1331. Ces armes pénétrèrent bientôt en France, où des comptes de dépenses de 1335 à 1345, nous les montrent usitées à cette époque. En 1339, le canon fut employé au siège de Puy-Guillem; en 1345, on fondait déjà 24 canons et on fabriquait 60 livres de poudre à Cahors. Les Anglais ont, les premiers, employé l'artillerie en rase campagne, en 1346, à la bataille de Crécy.

Jusqu'à cette époque les canons avaient été fabriqués à l'aide de pièces de fer reliées entre elles par des liens circulaires, comme des douves de tonneau.

L'inflammation accidentelle d'une certaine quantité de poudre, dans le mortier qui avait servi à la triturer et qui était recouvert d'une énorme pierre, suggéra l'idée des grosses pièces à feu pour projeter les pesantes masses que lançaient les anciennes machines de guerre dont l'emploi était si long et si embarrassant. Cette découverte, due au hasard, se répandit en Allemagne et était connue en 1351 à Augsbourg, en 1353 à Nuremberg, et en 1354 en France ; elle donna lieu à des expériences, qui furent souvent répétées avant que l'on pût songer à s'en servir pour la guerre.

C'est à la même époque que, selon quelques historiens, un moine, Berthold Schwartz, aurait le premier trouvé le moyen d'obtenir des bouches à feu par la fusion d'un alliage d'une dureté considérable qui permettait à la pièce de résister à l'action du tir ; les Vénitiens firent, dit-on, usage de ces nouveaux canons au siège de Chiozza.

L'emploi de la poudre pour faire sauter les forteresses fut tenté dès le milieu du quatorzième siècle ; mais on ne parvint que beaucoup plus tard à faire réussir complètement cette opération dans l'attaque des places.

Ce résumé succinct, que nous avons emprunté en partie aux ouvrages de M. le colonel Favé, suffit pour montrer dans quelle erreur tombent les historiens qui attribuent l'invention de la poudre à Roger Bacon, à Berthold Schwartz, ou à Jean Tilleri (d'où l'on voudrait faire dériver artillerie, *art de Tilleri*), et qui prétendent que les Vénitiens furent les premiers à s'en servir.

COMPOSITION DE LA POUUDRE.

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 :

COMPOSITION DE LA POUDRE.

263

Nitre.....	78,0
Charbon.....	12,0
Soufre.....	10,0
	<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 chez tous les peuples. On conçoit qu'il n'y ait que de faibles variations dans la composition d'un produit tel que la poudre de guerre, qui doit remplir certaines conditions invariables.

Le tableau placé à la page 266 fait connaître la composition des poudres de guerre employées dans les différents pays.

Proust a démontré quelle influence exerce le soufre sur l'énergie des réactions qui ont lieu dans le phénomène de la combustion. En faisant brûler successivement divers mélanges de nitre et de charbon, avec et sans soufre, il a trouvé que la présence de ce dernier corps augmentait notablement la quantité de gaz produits par la combustion et la rapidité de la conflagration. Les dosages les plus avantageux seraient, d'après les expériences de Proust, 5 p. de salpêtre, 1 p. de soufre et 1 p. de charbon.

On a pensé que le meilleur dosage de la poudre était celui dans lequel les composants seraient dans des proportions telles, qu'ils pourraient amener entre eux la réaction la plus complète. Cette réaction plus complète, se faisant avec plus d'énergie, et un plus grand développement de chaleur, produirait une plus grande tension des fluides élastiques, et ceux-ci entraîneraient, en plus grande quantité, les produits solides, qui ont le grave inconvénient de crasser les armes, au point que quelquefois le service se trouve interrompu. Il faut, pour atteindre ce but, que le soufre se combine avec tout le potassium du nitre, dont l'azote se dégage et dont l'oxygène se combine avec tout le carbone, dans les proportions voulues pour former de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Les dosages théoriques réunis, dans le tableau de la page 267, par M. le général Piobert, se rapprochent de ceux qui sont généralement employés, et ne diffèrent entre eux que parce que les équivalents adoptés ne sont pas les mêmes.

Dans ce tableau les produits solides et gazeux, auxquels la décomposition de chaque dosage est supposée donner naissance, sont indiqués en poids; les gaz sont de plus évalués en volume.

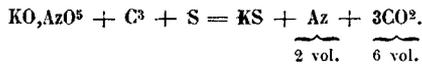
DOSAGES ET DÉCOMPOSITION THÉORIQUES DE LA POUDRE

POUDRE.	DOSAGE THÉORIQUE.				PRODUITS THÉORIQUES DE LA COMBUSTION.						TOTAL DES GAZ.		
	SALPÊTRE. grammes.	SOUFRE. grammes.	CHARBON. grammes.	SULFURE de POTASSIUM. grammes.	SULFATE de POTASS. grammes.	ACIDE CARBONIQUE.		OXYDE DE CARBONE.		AZOTE.		grammes.	litres.
						grammes.	litres.	grammes.	litres.	grammes.	litres.		
De guerre.....	75,40	11,80	12,80	47,36	»	32,06	16,20	10,21	8,21	10,37	8,28	52,64	32,69
	74,81	11,86	13,33	41,17	»	48,53	24,6	»	»	10,30	8,20	58,83	32,80
	74,57	11,84	13,59	40,73	»	48,81	24,75	»	»	10,46	8,32	59,27	33,07
	74,85	11,87	13,28	40,8	»	48,80	24,70	»	»	10,40	8,20	59,20	32,90
	75,00	12,50	12,50	41,17	»	48,53	24,90	»	»	10,50	8,95	59,03	33,15
De chasse. ...	76,00	9,00	15,00	38,33	»	51,11	25,88	»	»	10,56	8,42	61,67	34,30
	78,00	10,00	12,00	40,16	»	48,94	24,70	»	»	10,90	8,70	59,84	33,40
	77,37	12,28	10,35	»	27,70	37,83	19,25	»	»	10,82	8,63	48,65	27,88
	78,27	12,42	9,31	»	67,39	»	»	21,66	17,30	10,95	8,74	32,61	26,04
	82,09	13,03	4,88	»	70,68	17,84	9,08	»	»	11,48	9,16	29,32	18,24
De mine.....	64,56	20,35	15,19	45,57	»	27,85	14,11	17,72	14,44	8,86	7,03	54,43	35,58
	66,85	21,23	11,92	47,07	»	43,58	22,17	»	»	9,35	7,46	52,93	29,63
	65,99	10,47	23,54	35,99	»	»	»	54,78	43,77	9,23	7,36	64,01	51,13

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 élastique qui se débarrasserait subitement.

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 soumette 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 considérable de gaz :



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

La formule $\text{KO, AzO}^5 + \text{C}^3 + \text{S}$ 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 à 6 volumes d'acide carbonique. Mais les produits de la combustion de la poudre ne sont pas aussi simples; il se forme, indépendamment de 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, de la vapeur d'eau, etc.

Les proportions des corps employés dans le dosage 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: il est donc utile d'étudier avec soin les propriétés physiques de la poudre. On doit au général Piobert (1),

(1) *Traité d'artillerie théorique et pratique*, par M. G. PIOBERT. Paris, 1859.

sur les propriétés et les effets de la poudre, des considérations importantes que nous reproduirons en partie.

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 point éprouvé de lissage, le plus léger frottement suffit pour en détacher une quantité considérable de *pulvérin* 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.

Après un voyage de 440 kilomètres au pas ou de 220 kilomètres au trot les poudres de densité ordinaire et non lissées donnent en poussier de 1,3 à 1,5 p. 100, tandis que les poudres un peu lissées n'en donnent que 0,12 à 0,17 p. 100 et que les poudres lissées n'en présentent pas sensiblement, c'est-à-dire moins de 0,08 p. 100. Il suffit d'un léger lissage de la poudre pour empêcher la formation d'une quantité de poussier qui pourrait nuire dans le service.

Le grenage fait varier les qualités de la poudre : en comparant de la poudre grenée et de la poudre en masse, on connaît que la poudre grenée s'enflamme presque instantanément, parce que la flamme pénètre dans les interstices qui séparent les grains, tandis que la poudre en masse brûle lentement et par couches. Une poudre en masse placée 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.

La grosseur des grains varie avec les espèces de poudres et leur mode de fabrication.

La poudre de mine a le grain plus fort que la poudre à canon, et la poudre de chasse le grain plus fin que la poudre à mousquet.

On a fixé des limites supérieures et inférieures pour les dimensions des grains de chaque espèce de poudre : ainsi le grenoir ou sur-égalisoir de la poudre à canon, tamis par lequel tous les grains doivent passer, est percé de trous de 2^{mm},5 de diamètre, et le sous-égalisoir de cette poudre, qui est destiné à en séparer les grains trop petits, a des trous de 1^{mm},4 de diamètre. Il existe bien aussi une limite supérieure pour le diamètre du cercle circonscrit à la plus petite section de chaque grain ; mais la limite inférieure de ce même diamètre n'est pas de 1^{mm},4, parce qu'il n'arrive pas toujours que le grain se présente par sa plus petite face au passage

des trous du sous-égalisoir : il suffit, pour qu'il soit arrêté ou retenu, que les sections perpendiculaires aux différentes directions suivant lesquelles il s'est présenté au passage ne puissent pas être inscrites dans un cercle de ce diamètre. Il résulte de là que lorsque les opérations de l'égalisage des grains sont prolongées il passe une plus grande quantité de grains à travers le grenoir ou à travers le sous-égalisoir. L'ensemble de grains au-dessous de 0^{mm},5 de diamètre, que le grenage en poudre à canon produit, se trouve formé des quantités suivantes de grains de différentes grosseurs qui passent par les trous de chacun des diamètres indiqués ci-dessous :

Diamètre des perces (millim.)...	2,5	2,00	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6
Quantités de grains	100	79	70	61	51	41	31	26	21	16	10

Les limites de grosseur des grains des différentes espèces de poudres sont déterminées par les dimensions des trous des grenoirs en usage dans les poudreries ; ces dimensions sont actuellement les suivantes, selon qu'on emploie des peaux ou des toiles métalliques :

GRENOIRS.	DIAMÈTRE DES PERCES RONDES		ÉCARTEMENT DES FILS DES TOILES MÉTALLIQUES	
	SUR-ÉGALISOIR.	SOUS-ÉGALISOIR.	SUR-ÉGALISOIR.	SOUS-ÉGALISOIR.
	millimètres.	millimètres.	millimètres.	millimètres.
Crible	10,0	»	8,55	»
Guillaume.....	8,0	»	6,80	»
De poudre de mine.....	4,5	2,5	3,40	2,10
De poudre à canon.....	2,5	1,4	2,10	1,20
De poudre à mousquet	1,4	0,6	1,20	0,50
De poudre de chasse fine	1,0	0,5	0,85	0,50
De poudre de chasse superfine et extrafine.....	0,65	tamis.	0,50	toile de crin.

Généralement, 40 kilogrammes de poudre à canon sont formés de :

9^k,20 de grains de 2^{mm},5 à 1^{mm},4 de diamètre ;
 4^k,9 — de 1^{mm},4 à 1^{mm},0 —
 0^k,1 de grains plus fins ou poussier ;

et le même poids de poudre à mousquet renferme :

7^k,0 de grains de 1^{mm},4 à 1^{mm},0 de diamètre.
 2^k,8 — de 1^{mm} à 0^{mm},5 —
 1^k,2 de grains plus fins ou poussier.

L'inégalité de grosseur des grains, ainsi que la différence de densité des galettes de composition, font varier le nombre des grains de chaque

espèce de poudre, qui est nécessaire pour former un poids déterminé, qu'on prend ordinairement égal à 1 gramme. Dans les réceptions de poudre, on ne peut fixer qu'approximativement ce nombre de grains qui varie sensiblement, non-seulement dans les divers établissements, mais encore dans une même poudrerie, d'une réception à la suivante ; c'est un inconvénient pour les poudres de guerre, attendu que cela nuit à la régularité des effets balistiques, surtout lorsqu'on tire à fortes charges et dans des armes courtes. Quant aux poudres de chasse, le nombre des grains au gramme est encore plus variable. La grosseur des grains doit varier avec le procédé de fabrication qui est employé, pour que la poudre ait, dans chaque cas, toutes les propriétés qu'elle est susceptible d'acquérir ; en général, les grains doivent être d'autant plus petits que le procédé permet de donner plus de densité à la galette. Les chiffres suivants donnent le nombre moyen des grains convenus dans 1 gramme de chaque espèce de poudre pendant une fabrication de vingt-trois années (1835 à 1857) :

Poudre de guerre...	}	à canon fabriquée par le procédé des pilons..	350
		à mousquet — — pilons..	1,680
		fine..... — — tonnes.	15,160
Poudre de chasse...	{	superfine..	tonnes. 36,700
		— — meules.	42,000
		— — tonnes.	66,800
		extrafine..	meules. 56,200

La poudre de mine à grains ronds de 2^{mm},3, à 4^{mm},5 de diamètre contient de 30 à 40 grains au gramme.

Le grain de la poudre de guerre doit être anguleux, dur et sec ; celui de la poudre de chasse fine doit être dur, anguleux, bien égalisé et lissé ; son diamètre est compris entre 1 millimètre et 0^{mm},5 ; pour la poudre superfine entre 0^{mm},5 et 0^{mm},5 ; le diamètre du grain de la poudre royale ne dépasse jamais 0^{mm},25.

La densité de la poudre est un de ses caractères physiques les plus importants, vu la grande influence que cette propriété exerce sur la durée de l'inflammation et l'intensité des effets. Ce caractère doit être considéré à un double point de vue, suivant qu'il est rapporté au volume apparent de la matière ou à celui des grains. Cette influence varie suivant des lois différentes pour chacun de ces cas, et souvent en sens contraire ; aussi il est nécessaire de les distinguer complètement l'une de l'autre et de les examiner sous tous les rapports. La densité doit donc être évaluée relativement à l'ensemble de plusieurs grains, ou d'une masse de poudre, et relativement à chaque grain en particulier ; mais pour chacun de ces cas, elle doit être prise de plusieurs manières différentes, le mode de procéder réagissant sur les résultats. En considérant la densité sous le premier rapport, on voit que le volume d'une charge donnée de poudre influe sur l'espace que les gaz élastiques produits par la déflagration occupent en arrière du projectile dans les bouches à feu

sans chambre, et par suite, sur leur tension et sur leurs effets contre les parois de l'âme et contre le projectile, surtout dans les premiers moments, avant que celui-ci se soit beaucoup déplacé ; or ce volume dépend de la densité de la matière dont les grains sont formés et des rides que ces derniers laissent entre eux : il varie avec leur forme, leur grosseur et leur arrangement, et l'on ne peut obtenir la densité apparente de la poudre qu'en exécutant sur une même quantité de cette substance les deux opérations de pesage et de mesurage.

Lorsque la quantité d'humidité absorbée par la poudre ne peut plus être contenue dans les rides ou pores qui existent dans les grains, le salpêtre est expulsé ; alors la texture intérieure du grain de poudre est changée, et l'homogénéité du mélange est détruite : la poudre ne peut plus être rétablie sans que la matière soit soumise de nouveau aux manipulations qui ont servi à sa préparation première. Le grain est d'ailleurs sensiblement enflé ; la cohésion des parties étant détruite, la friabilité devient très-grande, et le séchage, quelque bien conduit qu'il soit, ne peut rétablir la poudre dans son état primitif, comme cela a lieu avant que l'efflorescence se soit manifestée ; alors, le volume de l'eau absorbée dépasse celui des pores des grains ; c'est ce qu'on peut vérifier pour toutes les poudres en comparant les densités apparentes et absolues. On peut ainsi prévenir l'époque à laquelle toute espèce de poudre cessera de conserver ses propriétés, ou la limite de la quantité d'humidité qu'elle aura la faculté de contenir sans être mise hors de service.

Cette connaissance est de la plus grande importance pour les poudres de guerre, qu'on ne peut pas toujours tenir dans des lieux parfaitement exempts d'humidité, et qui, dans les transports en campagne, ne sont jamais complètement à l'abri des effets de l'hygrométrie atmosphérique ; elle peut donc servir à classer les poudres sous le rapport de leur convenance pour le service de la guerre. On voit que, pour ce service et surtout pour celui de la marine, on ne doit pas donner une trop forte densité apparente aux grains, quel que soit d'ailleurs le mode de fabrication, puisque la densité absolue de la matière de la poudre étant très-limitée, on ne pourrait la pousser assez loin pour lui faire dépasser la densité apparente d'une quantité telle, que la quantité d'humidité que le grain est exposé à absorber dans les circonstances ordinaires du service, puisse y être introduite sans le désorganiser. Il n'en est pas de même des poudres de chasse, qu'on peut toujours conserver complètement à l'abri de l'humidité ; la densité apparente, peut alors être sensiblement plus forte, surtout pour les poudres super fines et extra fines, qu'on a soin de mettre dans des vases bien fermés.

Si la trop grande densité des grains de poudre de guerre a l'inconvénient de faire varier les effets de la poudre, suivant que celle-ci a été plus ou moins bien conservée à l'abri de l'humidité, par contre, une trop faible densité de la matière donne des grains très-friables qui se brisent par les chocs qu'ils éprouvent dans les transports, et qui produi-

sent des quantités de poussier souvent considérables. Ce poussier rend les poudres plus susceptibles d'absorber l'humidité de l'air, d'encrasser les armes et diminue d'autant plus les effets balistiques, qu'il est plus abondant. Les effets deviennent ainsi très-variables pendant le cours d'une campagne. Cet inconvénient est aussi grave pour le service que celui que présentent les poudres trop denses.

L'influence de la densité, qui est aussi très-grande sur l'époque à laquelle l'efflorescence du salpêtre à la surface du grain a lieu, et sur l'augmentation du volume de ce grain, est également sensible sous le rapport des diminutions des parties et des vitesses initiales des projectiles : au mortier-épreuve les poudres des meules très-denses perdent les $\frac{2}{5}$ et même la $\frac{1}{2}$ de leur portée, lorsque, étant très-riches en charbon, elles ont été exposées pendant sept jours dans un espace fermé saturé d'humidité. Dans les mêmes circonstances, les poudres ordinaires des pilons ne perdent que $\frac{1}{12}$ de leur portée; de plus elles reprennent leur force primitive lorsqu'elles ont été séchées, tandis que les précédentes perdent encore $\frac{1}{5}$ des portées obtenues avant l'exposition à l'humidité. Cet inconvénient très-grave des poudres denses des meules oblige de les rebattre lorsqu'elles ont séjourné un certain temps dans des magasins qui ne sont pas parfaitement secs : aussi, en Angleterre, où l'on emploie de semblables poudres, on les rebat tous les dix ans, attendu qu'elles pourraient ne pas s'y conserver intactes un plus long espace de temps.

Les poudres ordinaires des pilons perdent de leur portée, lorsque le salpêtre n'est pas très-pur, ou qu'elles n'ont pas été bien confectionnées. Les poudres de guerre, battues huit heures seulement, perdent jusqu'à $\frac{1}{25}$ de leur portée par le transport, $\frac{1}{10}$ après un an d'emmagasinement, $\frac{1}{5}$ après six mois de séjour à bord des bâtiments, et jusqu'à $\frac{1}{3}$ après un an.

Si l'on compare les différents procédés de fabrication sous le rapport de la densité qu'ils peuvent donner aux grains de poudre, on voit que les pilons ne peuvent jamais donner une trop forte densité à la matière ; il arrive même, dans certaines circonstances, qu'on ne peut obtenir par ce procédé que des densités trop faibles pour des poudres de guerre. La quantité d'eau dont la composition doit toujours être humectée sous les pilons augmente la porosité dans un très-grand rapport. En effet, la matière, en sortant des mortiers pour être grenée en guerre, contient de 8 à 9 p. 100 d'eau ; et comme la densité apparente est d'environ 1,500, le volume de l'espace occupé par l'eau est de 12 à 13 $\frac{1}{2}$ p. 100 du volume des grains, et s'ajoute au volume des pores de la composition pour former le volume des vides qui existent dans le grain, lorsque celui-ci a été séché ; sa densité ainsi abaissée ne peut que rarement dépasser 1,600 et quelquefois tombe au-dessous de 1,500. Le procédé des pilons ne peut donc donner des poudres impropres au service, que par défaut de densité des grains et non par excès.

Dans la fabrication des poudres par les meules, on n'humecte la composition que de 2 à 2 $\frac{1}{2}$ p. 100, cette eau s'évapore aux trois quarts pen-

dant la trituration : le volume de l'espace occupé par l'eau augmente donc très-peu la porosité naturelle, qu'on peut réduire aussi beaucoup en employant des meules très-lourdes, de 5 à 6000 kilogrammes, par exemple, et en les faisant marcher très-lentement vers la fin de la trituration ; de sorte qu'au moment où l'on retire la galette, la composition occupe la plus grande partie du volume apparent. C'est ainsi qu'on peut obtenir des densités apparentes très-fortes, surtout par une trituration un peu prolongée. Après une heure de travail des grosses meules, la densité de la composition est d'environ 1,500 ; après trois heures, elle est de 1,800, et après quatre heures de 1,850 ; enfin, elle peut atteindre une densité de 1,980, par une trituration de dix heures. On voit ainsi que le procédé des meules donne, en général, de très-fortes densités aux poudres, et c'est plutôt par excès que par défaut de densité que les produits de cette fabrication peuvent ne pas convenir au service de guerre ; tandis que ce procédé peut être éminemment propre à donner les qualités qu'on recherche dans les poudres de chasse.

Dans la fabrication de la poudre par les tonnes et les presses, on peut former les galettes, avec des quantités d'humidité très-variées, depuis 3 et 4 jusqu'à 11 p. 100 ; la composition, qui n'a d'abord qu'une densité de 0,350 à 0,360, peut être comprimée, plus ou moins, et donner les grains de toutes les densités, depuis les plus faibles jusqu'aux plus fortes.

Dans des essais faits avec une tonne de trituration, M. le colonel Lefebvre a obtenu des gâteaux d'une densité presque égale à celle du salpêtre en neige ou fondu, de 2,042, après une trituration de seize heures.

Dans la fabrication de la poudre ronde on peut arriver à former des grains d'une assez grande densité, de 1,850 environ.

La connaissance de la densité absolue de la matière dont les diverses espèces de la poudre sont composées, permet de déterminer le volume des pores qui existent dans cette matière lorsqu'elle est formée en grains, ou qu'elle est à l'état de galette, et qu'on connaît sa densité apparente. En effet, la différence de ces deux densités exprime le poids de la même matière nécessaire pour remplir les vides qui existent dans une unité de volume de composition, et le rapport de cette différence à la densité apparente est évidemment celui du vide au plein dans un grain ou une galette de forme quelconque. Cette relation étant aussi le volume des pores qui existent dans l'unité de volume de la matière, dont le poids est celui que la densité apparente exprime, il faut le diviser par cette densité pour avoir le volume des vides qui existent dans des grains dont le poids serait égal à l'unité. Ainsi la différence de la densité absolue et de la densité apparente, divisée par le carré de cette dernière, donne le volume des vides que renferme l'unité de poids de la matière telle qu'elle est constituée.

La densité apparente de la poudre, dite *densité gravimétrique*, est déterminée en pesant un volume constant de poudre, de 1 décimètre cube, mesuré dans un litre ou *gravimètre* rempli toujours de la même manière,

au moyen d'un entonnoir à soupape qui s'adapte au-dessus et qui laisse la poudre tomber lentement dans la mesure où elle s'arrange d'elle-même. Ce vase étant plein, on enlève l'entonnoir et l'on fait tomber l'excédant de poudre; la différence des poids du litre plein et du litre vide, exprimée en grammes, indique la densité apparente de la poudre, celle de l'eau étant 1000. Le gravimètre a intérieurement 0^m,077 de diamètre et 0^m,215 de hauteur; la distance de la soupape de l'entonnoir à la tranche du litre est de 0^m,040; la partie cylindrique du même entonnoir a 0^m,086 de diamètre sur 0^m,178 de longueur; la partie conique a 0^m,080 de hauteur; le diamètre intérieur de sa petite base, qui est égal à l'orifice par lequel la poudre s'écoule, est de 0^m,014. On répète plusieurs fois l'opération pour chaque échantillon de poudre, et l'on prend la moyenne des résultats.

Une même composition grenée en poudres à canon, à mousquet et de chasse donne des densités respectives de 825, 815 et 800 dans les cas ordinaires, et de 798, 758 et 695, quand la matière est très-légère. Dans la fabrication des poudres rondes par agglomération, on obtient des résultats opposés, parce que la matière n'est pas homogène; le noyau des grains est plus dense que les couches voisines de la surface. En égalisant les grains de cette espèce de poudre, on trouve les densités gravimétriques suivantes :

		Densité.
Poudre de chasse... }	ordinaire.....	830
	gros grains.....	825
Poudre à mousquet.....		820
Poudre à canon.... }	ordinaire.....	815
	gros grains.....	810

La densité gravimétrique de la poudre augmente de plus en plus à mesure que les grains deviennent plus gros. Elle augmente également pour la poudre des pilons, avec la durée de la trituration pendant les premières heures du battage; mais, au delà, cette augmentation n'est pas sensible. Quant aux poudres de meules, leur densité n'augmente pas avec la durée de la trituration. Ainsi, au bout de deux heures de trituration, la poudre des meules a présenté une densité gravimétrique de 914; au bout de cinq, une de 926, et de six, une de 885; elle est revenue à 914 après sept heures, pour descendre à 849 lorsque la trituration a duré douze heures.

Des essais faits sur les poudres de toutes les poudreries, depuis 1819 à 1857, donnent en moyenne, la densité gravimétrique que voici :

Poudre de guerre... }	à canon.....	836
	à mousquet.....	820
Poudre de chasse... }	fine.....	923
	superfine.....	918
Poudre de mine.....		796

Le lissage de la poudre augmente considérablement la densité gravimé-

trique en émoussant les aspérités qui empêchent les grains de se rapprocher, en les éloignant les uns des autres ; alors l'influence de la grosseur devient beaucoup plus prononcée. Ainsi, le lissage des poudres augmente la densité gravimétrique, d'autant plus que le grain est plus léger et plus gros. L'augmentation est de $\frac{1}{15}$ à $\frac{1}{18}$ pour les poudres très-légères et à très-gros grains, et en général de $\frac{1}{27}$ pour les autres poudres ; pour les poudres ordinaires, elle est de $\frac{1}{27}$ pour grains de mine, de $\frac{1}{39}$ pour grains à canon et de $\frac{1}{60}$ pour grains à mousquet.

La densité du grain peut être évaluée soit en prenant pour volume de la substance le volume apparent du contour général du grain, soit en tenant compte des petites cavités superficielles et des pores extérieurs. Dans le premier cas, on a la densité apparente du grain qui influe sur le volume de la poudre, sur sa densité gravimétrique et sur plusieurs de ses propriétés ; dans le second cas, on possède la densité réelle du grain, qui a une grande influence sur la rapidité avec laquelle sa combustion s'opère. De plus, on a la densité absolue de la matière dont les grains sont formés, qui indique le degré de trituration ou de rapprochement des trois composants de la poudre et qui influe sur l'énergie avec laquelle la déflagration a lieu.

La densité apparente des grains peut être prise par la mesure directe de leur volume, lorsqu'ils sont exactement sphériques ou qu'on connaît leur forme ; mais on y arrive, en général, par leur immersion dans une matière pulvérulente et incompressible, ou dans un liquide qui ne pénètre pas facilement dans les petites cavités superficielles ; le mercure légèrement chauffé remplit parfaitement ces conditions.

On a proposé différents appareils pour prendre la densité de la poudre au moyen du mercure, mais ils sont tous un peu compliqués, tandis qu'il est facile de peser la poudre dans le mercure d'une manière sûre et prompte en employant un instrument dont l'invention est due à M. le général Piobert.

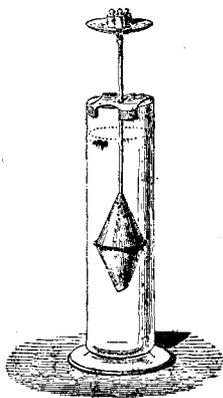


Fig. 66.

Cet instrument (*fig. 66*) consiste en deux cônes creux de fer battu très-mince réunis base à base et fixés à l'extrémité d'une tige d'acier d'un très-petit diamètre, placée dans la direction de l'axe commun aux deux cônes ; le sommet du cône inférieur est tronqué obliquement et sert d'ouverture pour l'introduction de la poudre ; celui du cône supérieur est percé de cinq à six petits trous, qui donnent passage à l'air, tout en empêchant les grains de poudre de passer. Cet instrument étant placé dans une éprouvette assez haute et d'un diamètre un peu plus grand que celui de la jonction des bases des deux cônes, on maintient la tige verticale en la

faisant passer dans un trou passé dans l'axe d'un couvercle dont on

surmonte l'éprouvette ; enfin on a adapté à l'extrémité supérieure de la tige un plateau destiné à recevoir des poids. Quand on veut opérer sur 50 grammes de poudre, on peut employer une éprouvette d'un demi-litre : les cônes ont intérieurement environ 5 centimètres de hauteur et de diamètre à leur base commune ; la tige en acier ne doit avoir que 4 millimètre de diamètre et 12 à 13 centimètres de longueur ; le plateau doit pouvoir contenir des poids jusqu'à concurrence de 400 grammes pour les poudres ordinaires et au delà pour celles qui sont très-légères. Cet instrument suffit pour donner rapidement la densité apparente des poudres de guerre.

Dans le cas où l'on veut avoir une évaluation plus approchée, la mesure de la densité s'exécute sur une plus grande quantité de poudre, en employant un instrument d'une forme plus allongée. Pour opérer, l'instrument est plongé, vide, dans le mercure que contient l'éprouvette et qui a été placé quelque temps dans un bain-marie ; ensuite on charge son plateau d'une tare de quelques grammes, pour le faire plonger jusqu'à quelques centimètres du fond de l'éprouvette, et l'on marque cette position. L'instrument étant retiré, on y introduit une quantité déterminée de poudre bien sèche et exempte de poussier ; on ferme l'ouverture avec l'index de la main droite, on retourne l'instrument et on le plonge dans le mercure : ce n'est qu'alors qu'on retire le doigt ; puis on enfonce le tout jusqu'au fond du vase en saisissant l'extrémité supérieure de la tige. La plus grande partie de l'air contenu dans l'instrument s'échappe par les trous percés dans le haut du cône supérieur ; mais il en reste toujours une certaine quantité qui adhère aux grains ; ceux-ci d'ailleurs obstruent quelquefois le passage par les petits trous. On agite l'instrument avec force, verticalement de haut en bas, et on le ramène de temps en temps près de la surface du mercure. Les chocs et les différences de pression qui en résultent ont bientôt déterminé l'expulsion complète de l'air ; on place alors le couvercle directeur de la tige, et le plateau que l'on charge du poids nécessaire pour que la tige s'enfonce jusqu'à la marque qui indique la position dans laquelle la tare de l'instrument a été prise.

Pour peser avec plus de précision, il est nécessaire de vérifier si l'équilibre existe bien, indépendamment des frottements de l'instrument contre les parois du vase, et de la tige contre le couvercle qu'elle traverse : dans ce but, on communique à la tige de petits mouvements latéraux qui la détachent, ainsi que la partie inférieure de l'instrument, des points contre lesquels elles frottaient et qui indiquent si le centre de gravité de l'instrument, de la poudre et des poids du plateau est bien verticalement au dessus de celui du volume de mercure déplacé ; si cette condition n'était pas remplie, un léger déplacement des poids permettrait d'y satisfaire. Lorsque l'équilibre est ainsi établi, il est évident que les poids placés dans le plateau (la tare non comprise) et le poids de la poudre que contient l'instrument égalent le poids du volume du mercure

déplacé par les grains de poudre. Ayant ainsi les poids de deux volumes égaux de mercure et de grains de poudre, leur rapport donne celui des densités de ces substances ; ou bien le rapport de la somme des poids de la poudre et de la pesée sur le plateau au poids de l'unité de volume de mercure, donne le volume du mercure déplacé, ou celui des grains, et, en divisant le poids de la poudre par ce rapport, on a la densité cherchée.

La densité moyenne des poudres est pour celle de mine 1,425 ; pour celle à mousquet, 1,536, et 1,513 pour la poudre à canon.

Nous donnerons plus loin la description du densimètre à mercure de M. Mallet, en traitant des différentes épreuves auxquelles la poudre est soumise.

Le grain de la poudre de chasse fine doit être dur, anguleux, bien égalisé et lissé : son diamètre est compris entre 1 millimètre 0^{mm},5 ; pour la poudre superfine, entre 0^{mm},5 et 0^{mm},25 ; pour la poudre extra-fine, entre 0^{mm},25 et au-dessous.

La poudre de mine est ronde d'un diamètre compris entre 2^{mm},5 et 4^{mm},5. On l'essaie au mortier-éprouvette ; la charge est la même que pour la poudre de guerre, la portée est au moins de 190 mètres ; la vitesse initiale serait de 300 mètres seulement, si on la déterminait au fusil-pendule.

La densité exerce beaucoup d'influence sur les qualités des poudres. 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.

Les causes qui contribuent à rendre les poudres brisantes sont l'emploi d'un charbon trop inflammable, la légèreté du grain, une compression trop peu énergique dans la préparation du 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.

Le 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 d'une qualité voulue.

La meilleure poudre est celle qui s'enflamme complètement avant que le projectile soit sorti de l'arme, et dont la combustion se fait successivement à mesure que le projectile se déplace ; il se produit dans ce cas une force accélératrice dont l'intensité va toujours en augmentant, et qui

agit d'une manière continue pendant un temps appréciable ; il ne faut pas que cette force cesse avant que le projectile soit sorti de l'arme.

Une bonne poudre doit brûler rapidement sans laisser de résidu appréciable sur une feuille de papier, qu'elle ne doit pas enflammer.

La poudre détone lorsqu'elle est enflammée par une étincelle électrique, un choc violent, le contact d'un corps en ignition ou par une chaleur d'environ 300°. La flamme de l'alcool ou celle de l'hydrogène ne suffisent pas toujours pour produire l'inflammation de la poudre.

La poudre s'enflamme dans un briquet pneumatique avant que le volume de l'air soit réduit au douzième du volume primitif.

On a cru pendant longtemps que le choc du fer contre un corps très-dur pouvait seul enflammer la poudre ; mais l'expérience a prouvé que les chocs du cuivre contre le cuivre, du fer contre le marbre, peuvent également la faire détoner.

Le choc d'une balle de plomb lancée par un fusil enflamme la poudre placée sur du plomb ou même sur du bois.

Différentes causes peuvent favoriser ou retarder l'inflammation de la poudre : les poudres humides brûlent toujours plus lentement que les poudres sèches à cause de la perte de chaleur produite par la vaporisation de l'eau ; les poudres anguleuses s'enflamment plus rapidement que les poudres rondes ; les poudres non lissées sont plus inflammables que les poudres lissées.

La poudre ne s'enflamme que lorsqu'on la porte subitement à une température élevée ; si on la soumet à l'action d'une chaleur dont l'intensité augmente progressivement, le soufre qu'elle contient fond et se sépare du mélange. On peut même distiller le soufre en chauffant la poudre dans le vide ou dans un gaz qui n'exerce aucune action sur elle.

D'après les recherches expérimentales de M. Maurey sur les causes d'explosion dans la fabrication de la poudre, l'inflammation doit presque toujours être attribuée à l'écrasement de corps siliceux qui peuvent être apportés par le vent, ou provenir du charbon. Lorsqu'on fait rouler une meule en fonte sur une piste de même métal, avec interposition d'une couche très-mince de poudre mêlée d'un peu de poussière de grès, le mélange prend feu, presque chaque fois, au premier passage de la meule. Si la meule est en bronze au lieu d'être en fonte, les chances d'inflammation sont diminuées. Elles sont encore moindres avec le cuivre rouge et surtout avec le bois ; mais, même sur un bassin en bois, M. Maurey a déterminé l'explosion d'un mélange de grès et de poudre sous une meule en bronze.

On prend donc les plus grandes précautions pour éloigner les corps siliceux des matières destinées à composer la poudre, et des machines qui doivent en opérer la trituration. Ainsi l'on a, dans les poudreries françaises, abandonné les mécanismes à meules de marbre qui étaient sujettes à de fréquentes explosions à cause des grains siliceux qu'elles renfermaient.

Les caissons qui sautent sur un champ de bataille sans avoir été atteints par aucun projectile sautent probablement par un heurt de cahotement, le pulvérin ayant tamisé.

M. le général Pioberta a indiqué le moyen de ralentir considérablement l'inflammation des masses de poudre en mélangeant les grains avec le poussier, ou avec l'un de ses composés trituré très-fin ; l'explosion est alors transformée en une combustion successive qui n'offre plus les dangers que cet agent énergique présente actuellement dans sa conservation. La vitesse de combustion de ces mélanges n'est que 0^m,18 à 0^m,30 par seconde, suivant que la matière est tassée ou ne l'est pas ; et lorsque la poudre est mêlée avec le salpêtre, il arrive même que la combustion ne se propage pas dans toute l'étendue de la masse. La poudre reprend toutes les propriétés balistiques qu'elle possédait primitivement lorsqu'elle est retirée de ces mélanges au moyen d'un simple tamisage.

M. Fadéieff, chimiste russe, a proposé de conserver la poudre avec un mélange de charbon de bois et de graphite.

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, détermine l'efflorescence du salpêtre à la surface du grain, détruit l'intimité du mélange et l'agrégation des composants, et par suite fait varier les effets balistiques de la poudre.

Lés 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'elles ont 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 ; pour peu qu'il ne le soit pas, cette quantité va à 0,85. Dans les lieux très-humides, mais dans lesquels l'air se renouvelle, la poudre à grain net, étendue sur des toiles à raison de 800 grammes par mètre de surface, ne prend, à la température de 2 à 11 degrés et dans un espace de temps de six à seize mois, que 1,05 pour 100 d'humidité lorsque le salpêtre est pur, et 1,75 pour 100 quand il ne l'est pas parfaitement. Lorsque le grain contient 4,86 pour 100 de poussier dans le premier cas, et 8,5 pour 100 dans le deuxième, les quantités d'humidité absorbées pendant la même période de temps sont respectivement de 1,43 et de 3,58 pour 100. Dans les magasins humides, la quantité d'eau absorbée va à 1,2 pour 100 pour la poudre ordinaire contenant 12 p. 1/2 de charbon noir, à 1,7 pour 100 pour celle des meules contenant 15 pour 100 de charbon roux, et à 2,5 pour 100 pour la poudre sans soufre contenant 17 pour 100 de charbon.

En général, la poudre à grains très-fins absorbe l'humidité plus rapidement que la poudre à gros grains.

La quantité d'humidité nécessaire pour déterminer l'efflorescence du

salpêtre à la surface du grain, et pour faire enfler ce dernier, varie pour les différentes poudres; cela a lieu lors même qu'elles contiennent des quantités égales de charbon d'une même espèce et qu'elles ont été fabriquées par des procédés identiques, la densité des grains ayant toujours une grande influence. Cette influence est également sensible sous le rapport des diminutions des portées et des vitesses initiales des projectiles.

Les vitesses initiales dans les armes portatives diminuent pour les poudres d'une grande densité, comme les portées au mortier par suite de l'humidité: ainsi, après onze jours d'exposition à une grande humidité, ces poudres perdent jusqu'à 38 et même 42 pour 100 de leur vitesse, tandis que les poudres de densité ordinaire ne perdent que de 14 à 17; après vingt jours d'humidité, les pertes des poudres dures vont à 75 ou 78 pour 100. Lorsque ces poudres humides ont été séchées, celle des pilons et celle des tonnes de densité ordinaire reprennent complètement leur force primitive, tandis que celles des meules de grande densité perdent encore jusqu'à $\frac{1}{3}$ de leur vitesse après onze jours et $\frac{1}{4}$ de cette vitesse après vingt jours d'exposition à l'humidité.

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 ainsi que celles dont la combustion est lente laissent, en brûlant, beaucoup de crasse.

Il est assez difficile de comparer avec précision les poudres sous ce rapport, attendu qu'on ne peut le faire d'une manière exacte, que par le tir dans les armes elles-mêmes; et comme le poids de ces armes est toujours très-grand par rapport à celui de la crasse produite dans le tir d'un seul coup, on est obligé de conclure d'après la comparaison de poids qui diffèrent très-peu entre eux, ou de tirer plusieurs coups de suite; mais alors la crasse des premiers coups est enlevée en partie et d'une manière irrégulière par le chargement et le tir des coups subséquents. La quantité de crasse produite varie sensiblement avec l'état hygrométrique de l'atmosphère dont l'humidité est absorbée rapidement et en grande quantité par les résidus de la combustion. Dans cet état la crasse est plus ou moins dure, et adhérente aux parois de l'arme; l'explosion et le passage du projectile en enlèvent plus ou moins à chaque coup: aussi jusqu'à présent il n'a été prescrit aucun mode officiel d'épreuve d'encrassement.

Des expériences faites avec un canon de 17^{mm},5 de diamètre et de

1^m,052 de longueur ont donné, pour neuf coups tirés avec une charge de 10 grammes de poudre et de 30^{gr},13 de plomb, une moyenne de :

gr.			
1,49	pour la poudre à canon	des pilons.	
1,54	—	des tonnes.	
1,49	—	des meules à canon (charbon roux).	
1,55	—	—	(charbon noir).
1,60	—	superfine des tonnes	(charbon roux).

L'encrassement successif pendant trois coups tirés avec une charge de 10 grammes de poudre neuve a été de :

gr.			
0,9	pour le premier coup,	avec la poudre à canon	des pilons.
1,9	—	deuxième	—
3,0	—	troisième	—

gr.			
1,0	pour le premier coup,	avec la poudre à mousquet	des pilons.
1,9	—	deuxième	—
3,0	—	troisième	—

gr.			
1,0	pour le premier coup,	avec la poudre à canon	des tonnes et meules légères.
1,9	—	deuxième	—
2,8	—	troisième	—

gr.			
0,7	pour le premier coup,	avec la poudre à mousquet	des tonnes et meules légères.
1,7	—	deuxième	—
2,7	—	troisième	—

gr.			
1,0	pour le premier coup,	avec la poudre à grains mêlés	des tonnes et meules légères.
2,1	—	deuxième	—
3,0	—	troisième	—

Des expériences faites dans les mêmes conditions avec de la poudre séchée, après avoir contenu de 23 à 26 pour 100 d'humidité, ont donné un encrassement de :

gr.			
1,7	pour le premier coup,	avec la poudre à canon	des pilons.
3,9	—	deuxième	—
6,0	—	troisième	—

gr.			
7,8	pour le premier coup,	avec de la poudre à mousquet	des pilons.
6,8	—	deuxième	—
11,5	—	troisième	—

gr.	1,5	pour le premier coup, avec de la poudre à canon des tonnes et meules légères.		
	3,2	— deuxième	—	—
	5,5	— troisième	—	—

gr.	1,1	pour le premier coup, avec de la poudre à mousquet des tonnes et meules légères.		
	4,7	— deuxième	—	—
	9,5	— troisième	—	—

gr.	1,5	pour le premier coup, avec de la poud. à grains mêlés des tonnes et meules légères.		
	3,5	— deuxième	—	—
	5,7	— troisième	—	—

M. Vergnaud a déterminé le poids du crassement en brûlant 15 grammes de poudre dans des capsules ovoïdes, excessivement minces, en cuivre rouge. La poudre était versée au fond de la capsule, préalablement pesée; elle était ensuite enflammée à l'aide d'une tige de fer rougie au feu, puis on pesait après la combustion successive de 5 ou 6 grammes de poudre. M. Vergnaud a conclu de ses expériences : 1° Que pour la poudre de chasse, l'avantage d'un moindre crassement pour le dosage 76-11-13 se prononce d'accord avec la théorie. La diminution en soufre, malgré l'augmentation du charbon, donne, conformément à la théorie, un moindre crassement. Le soufre lavé, toutes choses égales d'ailleurs, donne un crassement plus faible. Une trituration plus complète diminue le crassement d'un même dosage, conformément à la théorie et à la pratique de la fabrication. La poudre extra-fine d'Esquerdes crasse bien moins que la meilleure poudre anglaise de Dartfort. Le résidu de la combustion, à l'air libre, de 20 grammes de bonne poudre de chasse des meules varie de 1^{gr},32 jusqu'à 2 grammes; celui de la meilleure poudre anglaise étant de 1^{gr},85, tandis que celui de la meilleure poudre extra-fine d'Esquerdes n'est que de 1^{gr},32 à 1^{gr},55; 2° que pour la poudre de guerre, la grosseur du grain augmente le crassement d'un même dosage. A égalité de poids, la poudre des meules crasse moins que la poudre des pilons; la charge convenable de la poudre des meules ayant plus de vitesse, avec un poids moindre dans le rapport de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$, manifeste surtout cet avantage.

Il est à remarquer, que, toutes choses égales d'ailleurs, les poudres fabriquées pendant l'hiver crassent plus que celles de la fabrication d'été.

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 détonation 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'enflamment et la portant aussitôt 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 : les gaz ainsi produits étaient formés de 53 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
Acide hypoazotique.....	8,10
Hydrogène sulfuré.....	0,59
Hydrogène carboné.....	3,50
Oxyde de carbone.....	4,87
	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 de 35 litres environ par 100 grammes de poudre à la température de zéro et sous la pression de 0,76.

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 zéro. (GAY-LUSSAC.)

MM. Bunsen et Schischkoff ont fait, en 1857, l'analyse des gaz produits, dans une arme, par une poudre de chasse composée de 79 parties de salpêtre, 10 de soufre et 11 de charbon. Ils ont trouvé 68,06 parties de résidu et 31,38 de gaz ; 100 parties de gaz renfermaient :

Acide carbonique.....	52,67
Azote.....	41,12
Oxyde de carbone.....	3,88
Hydrogène.....	1,21
Acide sulfhydrique.....	0,60
Oxygène.....	0,52
	100,00

Suivant MM. Bunsen et Schischkoff, les produits non gazeux d'une combustion successive de la poudre et sous la pression ordinaire de l'atmosphère seraient de deux sortes : 1° les produits solides qui ne sont jamais vaporisés ; 2° ceux qui, après avoir été vaporisés, se seraient ensuite condensés. L'analyse faite sur 100 parties de résidus

solides et 100 autres parties de produits vaporisés puis condensés d'une poudre composée de :

Salpêtre.....		78,99	
Soufre.....		9,84	
Charbon.....	{	Carbone.....	7,69
		Hydrogène.....	0,41
		Oxygène.....	3,07
			<u>11,17</u>
			100,00

a donné :

	Résidus solides.	Produits vaporisés.
Sulfate de potasse.....	56,22	65,29
Carbonate de potasse.....	27,00	23,48
Hyposulfite de potasse.....	7,50	4,90
Sulfure de potassium.....	1,06	0,00
Hydrate de potasse.....	1,20	1,33
Sulfocyanure de potassium.....	0,86	0,55
Azotate de potasse.....	5,19	2,48
Charbon.....	0,97	1,86
Carbonate d'ammoniaque.....	"	0,11
Soufre.....	"	traces.
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

La combustion de 100 grammes de la même poudre donne 68^{gr},06 d'un mélange de ces deux espèces de résidus.

Ce mélange est formé de :

Sulfate de potasse.....	62,10
Carbonate de potasse.....	18,58
Hyposulfite de potasse.....	4,80
Sulfure de potassium.....	3,13
Sulfocyanure de potassium.....	0,45
Azotate de potasse.....	5,47
Charbon.....	1,07
Soufre.....	0,20
Carbonate d'ammoniaque.....	4,20
	<u>100,00</u>

La composition des produits de la combustion de 100 grammes de poudre, déduite de l'analyse des gaz et des résidus, est la suivante :

PRODUITS SOLIDES.		PRODUITS GAZEUX.	
	gr.		lit.
Sulfate de potasse.....	42,27	Acide carbonique.....	20,12 = 10,171
Carbonate de potasse.....	12,64	Azote.....	9,98 = 7,940
Hyposulfite de potasse.....	3,27	Oxyde de carbone.....	0,94 = 0,749
Sulfure de potassium.....	2,13	Hydrogène.....	0,02 = 0,231
Sulfocyanure de potassium.....	0,30	Acide sulfurique..	0,18 = 0,116
Azotate de potasse.....	3,72	Oxygène.....	0,14 = 0,100
Charbon.....	0,73		<u>31,38 = 19,310</u>
Soufre.....	0,14		
Carbonate d'ammoniaque..	2,86		
	<u>68,06</u>		

Au moment où l'explosion a lieu, les gaz se trouvant portés à une tem-

pérature très-élevée qui les dilate considérablement, on peut admettre que 1 volume de poudre donne en brûlant au moins 4000 volumes de gaz, d'après M. le capitaine Brianchon.

La température produite au moment de l'explosion est très-élevée, elle doit être évaluée à plus de 2400°. Elle est suffisante pour faire fondre l'or, les pièces de monnaie, le cuivre rouge; elle ne détermine pas la fusion du platine. M. Chandelon estime à 4603°, la température produite par la combustion d'une poudre théorique à charbon noir ($\text{KO, AzO}^5 + \text{S} + 3\text{C}$); à 3807°, celle d'une poudre de la même composition à charbon roux; à 1324°, celle d'une poudre de mine ($\text{KO, AzO}^5 + \text{S} + 6\text{C}$); à 4098, celle d'une seconde poudre de mine ($8(\text{KO, AzO}^5) + 6\text{S} + 23\text{C}$) et enfin à 2557°, la température produite par une troisième poudre de mine ($2(\text{KO, AzO}^5) + 4\text{S} + 9\text{C}$). MM. Bunsen et Schischkoff ont évalué à 3340°, la température produite par l'inflammation, dans un espace fermé, d'une poudre de la même composition que celle qui avait servi à leurs analyses; le volume des gaz dégagés à cette température serait 13224 fois plus grand qu'à zéro degré; mais le volume des produits gazeux qui, d'après leur évaluation, n'est que de 19^{lit}, 310 pour 100 grammes, serait de 186^{lit}, 1484 pour 1 litre de la poudre analysée qui avait une densité gravimétrique de 0,964. Ces gaz à la température de 3340° auraient un volume égal à 2462 fois celui de la poudre et à 4374 fois celui qu'ils occupaient à l'état de poudre. Ces chimistes n'ont trouvé que 2993° pour la poudre brûlée à l'air libre. La moyenne générale des températures trouvées par MM. Chandelon, Bunsen et Schischkoff est donc de 3246°.

Pour que cette température atteigne son maximum, 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.

S'il est prouvé, comme l'admet M. H. Sainte-Claire Deville, que l'eau n'existe plus à la température de la fusion de l'argent (1000 à 1100°); que l'hydrate de potasse n'existe plus à une température voisine de la fusion de la fonte (1100 à 1200°), en d'autres termes, que l'hydrogène, l'oxygène et le potassium ne sont pas réellement combinés à cette température, il est très-probable que plusieurs produits de la poudre n'existent plus à l'état de combinaison, mais bien à l'état d'éléments isolés. Les derniers produits que l'on recueille à l'analyse pourraient bien, dans certains cas, n'être que le résultat final d'actions successives, de combinaisons et de décompositions spontanées, d'analyses et de synthèses qui se succéderaient très-rapidement. La production de chaleur peut faire acquérir aux corps composés qui se forment la température de leur dissociation, et le refroidissement inévitable provoquer de nouveau la combinaison. Il résulterait de ce fait que la tension des gaz de la poudre dans l'âme des bouches à feu, par exemple, suivrait une loi très-compiquée par elle-même et difficile à formuler dans l'état actuel de la science. Cette loi de la tension des gaz se trouverait en défaut si, à un instant donné, la tempé-

rature de la masse était capable de désunir les éléments des composés primitivement produits, soit en entier, soit même partiellement : 2 volumes de vapeur d'eau deviendraient tout à coup 3 volumes d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène ; 2 volumes d'acide carbonique donneraient 3 volumes d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène ; la tension due au sulfure de potassium serait brusquement remplacée par la tension de vapeur du soufre et du potassium. (M. MËLSENS.)

Il y a plus d'un siècle que Daniel Bernouilli a cherché à déterminer les effets des gaz de la poudre, en comparant l'état de ces gaz à celui d'une masse d'air comprimé qui se détend, et dont la tension est proportionnelle à la densité. Cette hypothèse, jointe à celle de la formation instantanée des gaz de la poudre, constituait toute la théorie généralement admise pendant longtemps et employée dans les applications. Quelque temps après, Robins trouva par expérience, que le volume des gaz produits dans l'explosion est 224 fois plus grand que celui de la poudre et devient 4 fois plus grand encore, lorsqu'il est élevé à la température développée dans la combustion ; par suite il évalue à 1000 atmosphères la tension des gaz de la poudre. D'Antoni poussa cette évaluation jusqu'à 1800 atmosphères, et combat l'hypothèse de l'instantanéité de la combustion des grains de poudre. D'ailleurs les expériences du chevalier d'Arcy avaient déjà prouvé que l'inflammation des charges de poudre était successive. Jusque-là tout ce que l'on sait sur la théorie des effets de la poudre se réduit à des considérations ingénieuses plus ou moins justes et à quelques observations trop peu précises pour faire avancer la question. Enfin Rumford parvint, en 1797, à mesurer la tension des gaz de la poudre correspondant à chaque densité et à déterminer la relation qui existe entre ces deux quantités ; lorsque la poudre est renfermée dans une capacité qu'elle remplit complètement, la force élastique développée au moment de l'explosion serait d'environ 29000 atmosphères.

Arrivées à ce point, les théories de l'inflammation, de la combustion et des effets de la poudre ne pouvaient avancer qu'en suivant une marche nouvelle. En effet lorsque les phénomènes se présentent dans toutes leurs complications, il est difficile d'en saisir les points principaux et de découvrir les lois qui les lient ; c'est en isolant autant que possible les faits particuliers, sans cependant les dénaturer, en analysant avec soin les résultats des expériences, en les décomposant dans leurs éléments, afin d'étudier séparément l'influence de chaque cause, qu'on peut espérer ensuite de recomposer les faits généraux. Telle est la marche que M. le général Piobert a suivie pour arriver à une théorie rationnelle et expérimentale des effets de la poudre.

Les caractères physiques de la poudre ayant, sur les effets balistiques, une influence directe qu'on était loin de soupçonner, il est devenu nécessaire de les étudier avec plus de soin, de les apprécier d'une manière plus précise et plus complète qu'on ne l'a fait dans ces derniers temps.

La densité de la poudre et celle de ses grains, en raison du rôle qu'elles jouent dans l'explosion, constituent les caractères physiques les plus importants à connaître, à cause de la plus grande influence qu'elles exercent tant sur la durée du phénomène que sur l'intensité des effets; il faut les considérer sous tous les points de vue et comparer entre eux les procédés propres à les déterminer.

Il était nécessaire de déterminer les lois de la combustion de la matière qui constitue la poudre, et de les appliquer à la déflagration d'un seul grain pour parvenir ensuite à l'inflammation d'un ensemble de grains ou d'une charge de poudre; mais les faibles dimensions des grains ordinaires, même de ceux de la poudre à canon, qui ont au plus 2^{mm},5 de diamètre, ne permettent pas d'observer distinctement la marche d'une combustion qui dure moins d'un dixième de seconde, et ne présente, à l'œil qu'un globe-enflammé qui naît et disparaît sans phases intermédiaires; on se trouve ainsi conduit à faire brûler des grains de plus en plus gros, pesant plusieurs kilogrammes. La durée entière de la combustion peut alors être mesurée au moyen d'un compteur donnant les fractions de seconde; l'inflammation de la plus petite partie de la surface du grain se propage avec une grande rapidité dans toute l'étendue de cette surface, par l'intermédiaire des premiers gaz développés; puis à partir de cet instant, dont la durée est très-courte, la combustion s'opère d'une manière progressive et régulière, par couches enveloppantes d'égale épaisseur, jusqu'à ce que de toute part elle ait atteint le milieu du grain; le noyau intérieur est resté complètement soustrait à la déflagration des couches extérieures, parce que la matière de la poudre, en elle-même fort peu conductrice du calorique, forme une masse continue ou privée de pores assez grands, pour permettre aux gaz enflammés de se porter directement de la surface jusqu'au centre.

La marche progressive de la combustion est assez lente dans ce phénomène pour être facilement observée, et pour faire présumer que sa vitesse est peu constante; mais il y a impossibilité de mesurer exactement la grandeur des espaces parcourus, ou les épaisseurs des couches comburées aux divers instants; de plus de graves accidents résultent de la réaction des gaz qui, en se développant entre la surface des grains et le plan d'appui, brisent le noyau de la matière non encore brûlée, et le lancent de tous côtés en fragments enflammés. On est donc forcé de recourir à d'autres moyens, pour que la combustion des parties intérieures soit complètement isolée de toute inflammation accidentelle; en faisant brûler des grains ou plutôt des parallépipèdes de poudre, taillés dans des galettes de composition de guerre, qui peuvent avoir de 0^m,10 à 0^m,36 de longueur, l'expérience montre qu'il suffit de recouvrir les faces latérales et la base de chaque prisme d'une couche de suif, et de plonger cette base dans une nappe d'eau, pour soustraire complètement toutes ces parties à la combustion anticipée que produisent les jets de gaz lancés par la partie en ignition. Dans ces circonstances, la combustion marche

régulièrement et par tranches parallèles sur toute la longueur des prismes, sans s'étendre à leurs faces latérales, condition indispensable pour découvrir les lois du phénomène. L'observation a fait ainsi reconnaître, par des expériences variées de diverses manières : 1° que la vitesse de combustion ou de transmission du feu de tranche en tranche, est la même dans toute l'étendue d'une galette homogène ; 2° que des longueurs égales sont brûlées dans des temps égaux, soit qu'elles brûlent à la suite les unes des autres, soit qu'on les fasse brûler séparément ou à des époques différentes ; 3° que la vitesse de communication du feu, dans l'intérieur d'une même espèce de poudre, ne varie pas lorsque l'étendue des surfaces en combustion augmente ou diminue ; 4° enfin, que cette égalité de vitesse de combustion, pour des dimensions variables de prismes d'une même espèce de poudre, n'a plus lieu lorsque la matière change, soit dans sa densité, soit dans la trituration ou dans la nature des composants.

Plusieurs séries d'expériences, faites dans les mêmes circonstances, montrent que la vitesse de combustion diminue suivant une loi assez régulière à mesure que la densité augmente, et qu'elle est sensiblement en raison inverse de cette densité ; de sorte qu'à égalité de surface les poids de matière brûlée, dans un temps donné, sont à peu près identiques pour la même espèce de poudre. Ainsi, il brûle par seconde et par centimètre carré de surface en ignition d'une composition de poudre ordinaire de guerre, de 1^{er},946 à 1^{er},970, lorsqu'elle est fabriquée par les pilons et battue de onze à vingt-quatre heures ; 1^{er},90 lorsqu'elle est triturée pendant huit heures et demie dans les tonnes, et 2^{es},159 quand elle l'est pendant quatre heures sous les meules. Lorsque le charbon employé est du charbon distillé roux, la quantité de poudre brûlée est beaucoup moindre ; elle n'est plus dans le même temps et sur la même étendue de surface en combustion, que de 1^{er},250 à 1^{er},366 pour les poudres de chasse fines et superfines des pilons, et de 1^{er},828 pour celle des meules. La porosité de la matière de la poudre peut apporter de grandes différences dans les quantités brûlées, en augmentant l'épaisseur des tranches atteintes par le feu ; ainsi il brûle, dans les mêmes circonstances, de 2^{es},41 à 2^{es},72 des galettes formant les *culots* des mortiers à pilons, de 3^{es},44 à 3^{es},89 des galettes poreuses, et de 4^{es},96 à 5^{es},25 de la poudre de chasse mise en *roche* par l'humidité, puis séchée. L'expérience montre que la matière qui constitue la poudre employée ordinairement, ayant une densité une fois et demie plus grande que celle de l'eau, est assez compacte et assez peu conductrice de la chaleur pour s'opposer à l'introduction instantanée des gaz enflammés dans l'intérieur des grains ; malgré la haute température de l'explosion et des pressions de plus de 100 atmosphères, de sorte que la vitesse de combustion est la même aux divers instants de la formation des gaz, ou bien indépendante de la température et de la tension des gaz développés. L'uniformité de la

tesse de combustion des masses continues et homogènes permet d'arriver à des formules analytiques fort simples, qui font connaître, en fonction du temps, de la vitesse de combustion, de la masse et de l'épaisseur des couches déjà réduites en gaz, la marche de la combustion d'un grain sphérique, ou formant un polyèdre circonscriptible à une sphère ; il suffit d'exprimer que les espaces parcourus par l'ignition dans le sens des rayons sont proportionnels à la durée correspondante de la combustion à partir du moment où l'inflammation de la surface a lieu. Pour passer du calcul de ces grains à celui qui est relatif aux grains de poudre de guerre ou de chasse, on assimile la forme la plus irrégulière de ceux-ci à celle d'un ellipsoïde allongé de révolution, dont les axes seraient respectivement les diamètres qui servent de limites aux dimensions de ces grains ; on trouve alors que les rapports des volumes de poudre brûlée au volume total des grains, pour des instants successifs, s'écartent peu de ceux qui seraient relatifs aux mêmes instants et à des grains sphériques de même volume. La loi qui existe entre les quantités de poudre brûlée et la durée de la combustion des grains sphériques se trouve ainsi à peu près la même que pour les grains de forme moins régulière qu'on rencontre dans la pratique ; d'ailleurs, quelle que soit la forme d'un grain, l'analyse permet toujours de calculer la quantité de poudre brûlée après un temps déterminé.

Des résultats obtenus relativement à la combustion d'un seul grain brûlant dans un espace indéfini, il est facile de passer aux relations analytiques qui font connaître, à chaque instant, la densité moyenne des fluides gazeux produits par la combustion d'une masse de poudre ou d'un ensemble de grains enfermés dans une capacité invariable d'un volume déterminé. La densité moyenne des gaz produits par la combustion d'une charge de poudre donnée est le rapport de la quantité de poudre déjà brûlée, à l'instant qu'on considère, au volume de la capacité entière diminué de celui qui est encore occupé par la matière non comburée. La densité moyenne des gaz ainsi obtenue se trouve exprimée en fonction du volume de la capacité, du volume et du poids de la charge, du rayon moyen et de la densité des grains, quantités qui forment toujours les données du problème.

La vitesse avec laquelle le feu tend à se propager d'un point à un autre d'une charge de poudre, peut exercer une influence notable sur les effets, surtout dans le cas des poudres fines dont les grains brûlent rapidement. Cette vitesse d'inflammation ne dépasse pas 1 mètre par seconde pour des grains isolés ; elle est de 1^m,50 à 3 mètres pour la poudre à canon ordinaire, mise en trainées de différents grosseurs et brûlant à l'air libre. Plusieurs séries d'expériences portent à conclure : 1° que la vitesse d'inflammation des trainées de grains de différents grosseurs est, à très-peu près, en raison inverse des racines quatrièmes de ces grains ; 2° qu'elle est moins grande dans les charbons roux que dans celles qui sont à charbon noir, dans les poudres lissées que dans celles qui ne le

sont pas, dans les poudres denses que dans les poudres légères; 3° qu'elle ne varie pas beaucoup avec le dosage, la durée du battage et le procédé de fabrication à égalité de densité de produits; 4° qu'elle augmente lorsque la trainée est renfermée, et d'autant que les tubes ou enveloppes sont plus résistants; 5° qu'elle croit encore plus rapidement lorsqu'il existe dans toute la longueur des tubes, un vide qui laisse un passage libre à la flamme. Dans les armes à feu, la vitesse avec laquelle la flamme pénètre entre les grains est de 5^m,7 à 7^m,1 par seconde pour la poudre à mousquet, et d'au moins 8 mètres pour la poudre à canon; cette vitesse atteint rapidement sa limite supérieure, elle est la même dans les différentes directions qui partent du point où l'on a mis le feu, lequel devient ainsi le centre d'une suite de cônes sphériques successivement enflammés dans toute leur étendue.

Connaissant ainsi les lois qui régissent le phénomène de l'inflammation successive des différentes parties d'une masse de poudre, et ayant égard aux lois de combustion particulières aux grains et précédemment établies, on peut en déduire, par l'analyse, les intégrales générales qui font connaître, soit la quantité absolue de gaz formés ou de poudre brûlée au bout d'un temps donné, ou lorsque l'inflammation a atteint la zone sphérique relative à ce temps, soit la densité moyenne des gaz remplissant alors la capacité du vide qui existait autour des grains et celle qui était occupée par les parties de ces grains déjà comburées. En appliquant successivement ces formules générales aux charges cylindriques ou prismatiques, qui se présentent le plus fréquemment dans la pratique, aux charges sphériques, pyramidales ou coniques, l'analyse permet de distinguer, pour chacune de ces formes, différents cas d'inflammation, suivant que le feu est appliqué à l'une des bases ou tranches du cylindre, ou à sa surface convexe, au centre de la sphère, au sommet de la pyramide ou du cône, ou bien à la surface ou à la base opposée au sommet. Ce qu'il y a de remarquable, dans le premier cas d'inflammation de chacune de ces différentes charges, c'est que, pour toute la période de temps pendant laquelle l'inflammation se propage des premières aux dernières couches de poudre, les formules sont indépendantes de la vitesse d'inflammation, la charge occupant, comme à l'ordinaire, la totalité de la capacité dans laquelle la combustion s'opère. Une autre particularité relative aux charges sphériques, pyramidales et coniques, c'est que les formules sont les mêmes pour les trois formes, et qu'elles sont indépendantes de l'étendue de l'angle au sommet du cône et de l'angle solide de la pyramide, lorsqu'il n'existe pas de vide; alors la densité des gaz formés, au bout d'un temps donné, est la même pour toutes les charges de ces trois catégories, dans chacun des modes d'inflammation.

En général, l'inflammation par les surfaces les plus étendues donne, surtout dans les premiers temps de la combustion, des densités moyennes de gaz plus fortes que dans le cas contraire. La charge tronconique, qui est celle des mortiers en usage, exige l'emploi de formules qui se dédui-

sent facilement des précédentes, et qui varient suivant que le feu est mis à la grande ou à la petite base, ou entre ces deux bases.

Rumford a cherché à déterminer directement, par de nombreuses expériences, la loi que suivent les tensions des gaz de la poudre brûlée dans un espace invariable, en fonction du rapport du volume occupé par la charge à la capacité entière. Les grains ayant été entièrement comburés et convertis à l'état gazeux dans chaque expérience, on peut déduire de cette loi une autre relation, dans laquelle la tension des gaz est simplement exprimée en fonction de leur densité moyenne correspondante; comme la capacité était la même dans toutes les expériences, le rapport des volumes est proportionnel, pour chaque charge de poudre, à cette densité, qui peut le remplacer dans la formule; alors celle-ci montre que la tension croît comme la densité des gaz, élevée à une puissance égale à l'unité augmentée d'un nombre proportionnel à cette même densité.

L'expression de cette dernière, tirée des formules relatives aux lois de la combustion, et substituée dans la valeur de la tension, met à même de calculer, pour chacun des instants de l'explosion d'une charge de poudre quelconque, renfermée dans une enveloppe invariable, la force élastique des gaz produits dans la combustion. Cette force élastique peut aussi, dans les limites des tensions qui ont lieu dans la pratique de l'artillerie, s'exprimer d'une manière assez rapprochée par une puissance constante de la densité des gaz et égale, en moyenne, à 2,031.

Les résultats des expériences de Rumford peuvent différer de ceux qu'on obtiendrait dans la pratique habituelle de l'artillerie, avec les bouches à feu et la poudre de guerre employées; mais les différences qui pourraient exister entre ces résultats ne seraient pas assez grandes pour empêcher de faire usage des relations qui ont été déduites de ces expériences.

Pour évaluer les effets de l'explosion de la poudre renfermée dans une enveloppe résistante, on cherche la plus forte tension des gaz produits par une quantité donnée de poudre enfermée dans une capacité d'un volume déterminé, qui correspond à la plus grande densité moyenne de ces gaz, ou au rapport de la charge au volume intérieur; puis on établit une équation d'équilibre entre la pression totale due à cette tension maximum et la résistance qui lui est opposée par la ténacité de la matière de l'enveloppe. Si les parois sont assez résistantes pour ne pas se rompre sous l'action la plus grande des gaz, ceux-ci, en se refroidissant, diminuent rapidement de tension; mais si cette tension maximum atteint celle qui est nécessaire pour rompre l'enveloppe, la séparation a lieu d'abord suivant la section de moindre résistance, puis successivement suivant une série de sections dont le nombre croît avec la charge.

Dans les projectiles creux, l'ouverture par laquelle on introduit la poudre donne lieu à une émission de gaz dont l'effet est de diminuer la tension moyenne, au fur et à mesure que la charge brûle; l'expérience

prouve que cette perte demeure à peu près proportionnelle à l'aire de l'ouverture et à la densité moyenne de la totalité des gaz, quels que soient le calibre et l'épaisseur des parois ; de sorte que, le coefficient relatif à cette perte une fois déterminé par l'expérience, on peut calculer la plus petite charge de poudre capable de faire éclater un projectile creux quelconque dont les dimensions et la ténacité de la matière sont connues.

Ces relations, établies pour les cas où la distance entre la poudre et la paroi opposée des projectiles est assez faible, pour que les gaz ne puissent pas acquérir une vitesse considérable, avant d'atteindre et de choquer cette paroi, ne peuvent plus convenir lorsque cette distance dépasse 8 centimètres ; les gaz n'agissant plus seulement par pression sur les parois, il devient indispensable de tenir compte du choc des molécules gazeuses, qui exerce alors une influence appréciable sur les effets dilataiteurs de la poudre.

Les effets de la poudre dans les bouches à feu, pendant les premiers instants du mouvement des projectiles, peuvent également se déduire approximativement des considérations qui précèdent, tant dans le cas où l'âme est cylindrique, que dans celui où elle est terminée par une chambre ; en tenant compte des déplacements successifs du projectile, sur une longueur de plusieurs calibres, on peut déterminer l'influence de la grosseur des grains, de la densité gravimétrique et de la densité apparente de la poudre, sur la tension des gaz et les vitesses initiales communiquées ; enfin on peut reconnaître les propriétés des divers modes de chargement relativement aux dégradations de l'âme des bouches à feu.

Tel est l'ensemble des propositions qui, d'après M. le général Piobert, relient entre elles les diverses parties de la théorie des effets de la poudre, théorie fondée uniquement sur l'expérience, et dégagée de toute hypothèse.

COMPOSANTS DE LA POUDRE.

Nous allons maintenant indiquer les conditions que doivent présenter les différentes substances qui entrent dans la composition de la poudre,

NITRE.

Ce corps est toujours livré aux poudreries françaises par les raffineries de l'État, 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, qui occupe moins de place dans les magasins.

SOUFRE.

On emploie en France le soufre distillé et recueilli en masses 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. La trituration du soufre se fait (*fig. 67*) dans des tonnes de bois A, garnies intérieurement de tasseaux de bois *t, t, t* dirigés le long des arêtes du cylindre. Les tonnes sont cylindriques, elles ont 1^m,10 de long et un diamètre de 1^m,15 environ. Elles sont traversées par un axe en fer horizontal BB, au moyen duquel on peut leur imprimer un mouvement de rotation. Une porte *a b c d*, munie de deux poignées en fer, permet d'introduire les matières. La pulvérisation s'opère à l'aide de petites billes de bronze, qui ont de 5 à 8 millimètres de diamètre. Chaque tonne renferme 150 kilogrammes de gobilles; on y ajoute de 30 à 40 kilogrammes de soufre, et l'on fait tourner pendant six heures. Les gobilles en roulant avec le soufre l'écrasent et finissent par l'amener à une

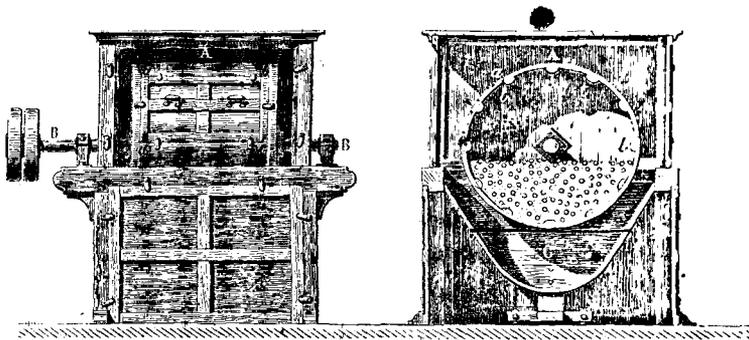


Fig. 67.

ténuité extrême. Pour sortir le soufre, on enlève la porte de la tonne et on la remplace par une porte semblable, dont les panneaux sont en toile métallique; en faisant faire à la tonne, munie de cette nouvelle porte, cinq ou six révolutions, le soufre pulvérisé s'échappe à travers la toile métallique, qui retient au contraire les gobilles. Le soufre est reçu dans des barils C placés au-dessous de la tonne de trituration.

Le soufre pulvérisé est tamisé dans un blutoir semblable à celui qu'on emploie pour bluter la farine. On en sépare ainsi les parcelles qui n'ont pas été suffisamment pulvérisées, ainsi que les petits grains de sable qui pourraient occasionner des accidents dans la fabrication de la poudre. Le blutoir consiste en un cylindre de 2 à 3 mètres dont la carcasse de bois est recouverte d'un tissu de soie très-serré. Ce cylindre est suspendu par son axe dans une caisse carrée, que l'on ferme complètement, pendant le blutage, afin d'éviter la perte qui résulterait de la projection des poussières. Il présente une légère inclinaison selon son axe et un ouvrier le met en mouvement au moyen d'une manivelle fixée à l'extrémité la plus élevée de l'axe. Le soufre pulvérisé est introduit dans le blutoir par la même extrémité, à l'aide d'une trémie qui communique

avec l'intérieur du cylindre. Le soufre se tamise en descendant le long du cylindre pendant son mouvement de rotation ; les parties les plus fines traversent le tissu, tandis que les plus grossières s'amoncellent à la partie inférieure du blutoir. On les retire de temps en temps pour les renvoyer à l'atelier de trituration. Le soufre tamisé est ramassé avec des pelles de bois et recueilli dans des barils que l'on envoie à l'atelier de composition.

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 (*Rhamnus frangula*) est presque exclusivement employé en France pour la préparation 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 préparation 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 l'on choisit les brins dont le diamètre varie entre 0^m,015 et 0^m,030.

Le charbon est préparé en fosses, en vases clos ou par la vapeur.

CARBONISATION EN FOSSES. — Dans la carbonisation en fosses, on établit une fosse de 3 mètres de long et 12 décimètres de profondeur, dont les parois sont de briques ; on y introduit des bottes de bois du poids de 15 kilogrammes, 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'une couverture mouillée ou d'un couvercle de tôle, puis d'une certaine quantité de terre. La fosse ne peut être vidée que deux ou trois jours après que le feu est éteint : 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 en charbon propre à la fabrication de la poudre est de 20 pour 100.

Les parois des fosses, qui sont de briques, se dégradent rapidement.

La Direction des poudres a adopté 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 opération s'exécute en chauffant le bois dans des cylindres de fonte A, A (*fig. 68*), semblables à ceux qu'on emploie pour la fabrication du gaz de l'éclairage.

Le fond des cylindres est fermé par un obturateur BB, pourvu de

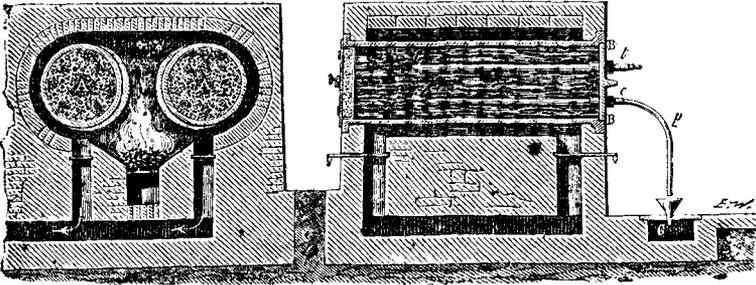


Fig. 68.

quatre ouvertures dans lesquelles on engage des tubes en tôle *t, t*. On introduit dans trois de ces tubes des baguettes du même bois que celui qui est soumis à la calcination, puis on les ferme avec des bouchons.

Les matières volatiles se dégagent par un tube *p*, ajusté au tube *oo*, qui les dirige dans un conduit horizontal C et de là dans la cheminée centrale. La 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; ce n'est guère qu'au bout de quatre à cinq heures que la distillation est en train; pour la poudre extra-fine, elle dure environ douze heures. Lorsque l'opération touche à sa fin, on retire de temps en temps les baguettes des tubes *t, t*, pour apprécier les progrès de la calcination et la répartition de la chaleur dans les cylindres. Quand il ne se dégage plus de vapeur dans le quatrième tube, on ferme les registres et on ne décharge les cylindres que le lendemain.

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 fumeron, que du charbon pur. Le charbon roux ne contient pas plus de 70 à 72 pour 100 de carbone.

100 parties de bois sec donnent environ 40 parties de charbon roux.

Le prix de revient de ce dernier charbon est moins élevé que celui du charbon de fosse ou de chaudière. Si l'on a conservé en France l'ancien procédé des fosses, c'est que l'on a remarqué que les premières poudres de guerre, faites avec du charbon distillé, détérioraient les bouches à feu plus promptement que les poudres anciennes. A la suite de ces essais,

qui inspirèrent des craintes pour la conservation du matériel de l'artillerie, le Conseil supérieur de cette arme décida qu'on devait abandonner pour les poudres de guerre tous les nouveaux procédés, qui paraissaient donner aux poudres une énergie dépassant la limite de résistance des canons (1).

CARBONISATION PAR LA VAPEUR D'EAU. — On a fabriqué dans ces dernières années du charbon à la vapeur, par un procédé publié en 1848 par M. Violette, commissaire des poudres et salpêtres. On fait arriver un courant de vapeur d'eau, portée à une haute température, sur le bois renfermé préalablement dans un vase muni de tubes d'introduction et de dégagement. Le courant de vapeur est réglé par le jeu d'un robinet qui permet d'arrêter la carbonisation au point où on le désire. Ce procédé est en usage aux poudreries d'Esquerdes près de Saint-Omer, de Saint-Chamas près de Marseille et a été imité à celle de Welteren, en Belgique.

L'appareil servant à Esquerdes à la carbonisation du bois se compose de trois cylindres concentriques en tôle (*fig. 69*) dont l'un intérieur A,

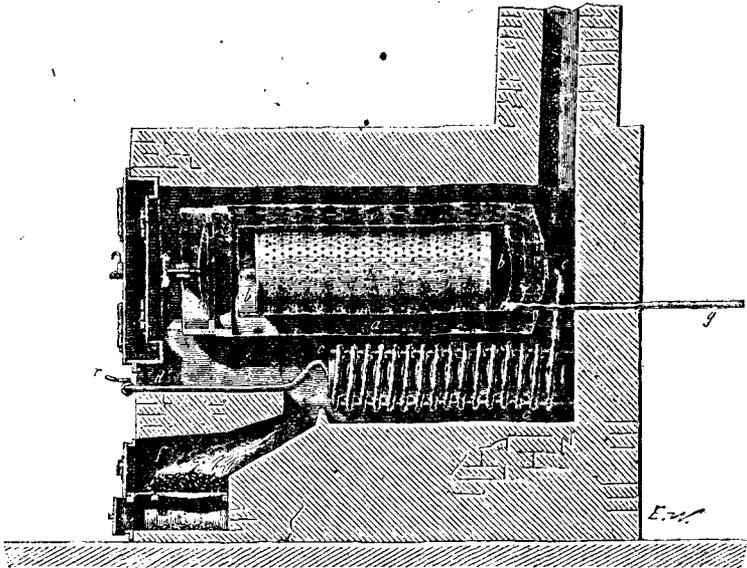


Fig. 69.

percé de trous sur toute sa périphérie, reçoit la charge de bois ; le second

(1) A l'époque où ces expériences furent faites, on changea non-seulement le mode de préparation du charbon, mais encore les procédés de fabrication de la poudre : aussi plusieurs officiers d'artillerie pensent-ils que la détérioration des armes qui a été constatée n'est peut-être pas due à l'état du charbon entrant dans la confection des poudres, mais plutôt au mode de fabrication des poudres soumises aux essais.

cylindre intermédiaire *bb* sert d'enveloppe au premier, et le troisième cylindre extérieur *aa* entoure les deux autres. Au-dessous, se trouve un serpentín en fer *cc* contourné en spirale, dont l'une des extrémités *d* communique avec une chaudière à vapeur, et l'autre *e* avec le fond du cylindre enveloppe *aa*. Un foyer *f*, alimenté par du bois ou du coke, chauffe le serpentín au degré convenable. Un disque obturateur, en fer forgé, clôt le cylindre *aa*, et deux portes de même métal ferment l'appareil en empêchant tout refroidissement extérieur. Un tube de cuivre *g*, implanté dans le fond du cylindre intérieur A, laisse échapper la vapeur, et avec elle, les produits de la distillation. Un grand massif en maçonnerie enveloppe tout l'appareil, qui est établi dans un local attenant au bâtiment de la chaudière à vapeur, qui sert à chauffer la sécherie artificielle.

Nous savons que pour carboniser le bois il faut l'exposer à une température nécessaire pour obtenir un charbon de qualité déterminée. Or ici la vapeur est en quelque sorte le véhicule de la chaleur; en effet, le foyer étant allumé et le serpentín chauffé à 300°, on ouvre le robinet d'entrée de la vapeur *r*; celle-ci s'élanche, circule dans le serpentín, s'y chauffe et pénètre dans le grand cylindre enveloppe *aa*. Là elle chemine entre les deux cylindres, entre dans le cylindre intérieur A par sa partie antérieure ouverte, immerge le bois, le pénètre peu à peu, s'insinue dans ses pores, y dépose la chaleur dont elle est chargée, élève ainsi la température au point de déterminer la carbonisation et s'échappe par le tube *g*, en entraînant avec elle tous les produits gazéifiés de la distillation; aucune trace de goudron ne reste à l'intérieur, tout est chassé au dehors par la vapeur, agissant à l'instar d'un piston qui refoule complètement les produits de la distillation. Le charbon obtenu est d'une très-belle qualité variable avec la température, c'est-à-dire noir, roux ou brûlot, suivant que la chaleur a été plus ou moins forte, ou a été prolongée plus ou moins longtemps. Jamais on ne voit de charbon verni, c'est-à-dire couvert d'une couche luisante de goudron sèche, regardé comme inférieur et qu'on réserve ordinairement pour la poudre de mine.

La vapeur ne doit pas seulement agir comme agent calorifique, mais encore comme agent mécanique et propulseur, faisant l'office d'un véritable balai qui chasse et entraîne les substances bitumineuses engendrées par la distillation du bois; ce double rôle est tellement vrai, qu'à une tension trop faible la vapeur languissante n'expulse plus le goudron et produit du charbon verni, c'est-à-dire couvert d'un enduit brillant et bitumineux, qui nuit essentiellement à sa qualité, et le fait rejeter de la fabrication des poudres de qualités supérieures. Il a été reconnu, par de nombreuses expériences, que la vapeur agit convenablement à la tension de $\frac{1}{2}$ atmosphère au-dessus de la pression atmosphérique et au delà; qu'à la tension de 1 atmosphère elle agissait mieux encore, mais qu'à $\frac{1}{4}$ d'atmosphère seulement elle produisait du charbon verni. Le générateur est chauffé avec de la houille; le foyer qui chauffe le serpentín

est alimenté avec du coke. La quantité de bois introduite dans l'enveloppe, ou la charge, se compose de 25 à 30 kilog. de bourdaine.

L'opération dure une heure et demie à deux heures. On fait dans un jour six cuites, rapportant ensemble au moins 50 kilog. de bon charbon. La quantité de vapeur nécessaire par heure est de 20 kilog. à la tension de $\frac{1}{4}$ d'atmosphère, de 25 kilog. à celle de $\frac{1}{2}$ atmosphère et de 45 kilog. à celle de 1 atmosphère. La consommation de la houille, pendant la journée, varie entre 80 et 120 kilog., suivant la tension de la vapeur. Le chauffage du serpentín exige par opération, 15 à 20 kilog. de bois à brûler ou 5 à 6 kilog. de coke ; c'est 150 à 200 kilog. de bois ou 60 à 80 kilog. de coke (en raison de la première cuite) pour 100 kilog. de charbon produit.

On a fait dans ces dernières années de nombreuses expériences comparatives entre les charbons obtenus en vase clos par la distillation sèche et par la vapeur surchauffée.

La moyenne des rendements donnés par les appareils à vapeur a été trouvée de 42,72 pour 100 de bois et pour les cylindres de distillation sèche de 42,80.

On peut en conclure que les deux systèmes ont à cet égard la parité.

Il en est de même sous le rapport de la qualité des charbons. Relativement aux poudres de guerre et de mine, les expériences ont démontré qu'avec les charbons des cylindres de même qu'avec ceux des appareils à vapeur, les poudres jouissent des mêmes propriétés lorsque le charbon employé est au même degré de cuisson. Quant aux poudres de chasse, les résultats ont montré, contrairement aux idées précédemment admises, que la qualité de ces poudres dépend plutôt de leur mode de fabrication et du degré de cuisson du charbon que du procédé suivi par la carbonisation.

FABRICATION DE LA POUDRE.

La poudre destinée aux armes à feu fut, pendant longtemps, employée à l'état de pulvérin semblable à celui qui sert dans les pièces d'artifice. Ce ne fut qu'un peu plus tard, vers l'an 1445, que l'on commença, en Allemagne, à la grener pour les armes d'un petit calibre. Cependant, pour les grosses bouches à feu, on continua à employer la poudre sous forme de fine poussière, que l'on portait au fond des canons à l'aide de cuillers, de lanternes ou dans des sacs. Déjà à cette époque, l'expérience avait bien démontré que 3 parties de pulvérin ne donnaient pas plus et même moins de portée que 2 parties de poudre grenée ; mais alors l'art de fondre les canons n'était pas assez avancé pour donner un métal capable de résister à toute la force expansive des gaz ; aussi la poudre grenée, ou comme on la nommait la poudre en *grumeaux*, la poudre d'*arquebuse*, de *serpentine* ou de *coulevrine*, ne fut employée dans l'artillerie que vers le milieu du seizième siècle ; le poussier servait en-

core en Italie en 1576, en Angleterre vers 1625, et en Turquie en 1656.

Au commencement, les grains furent comme des noisettes ; en France les grains pour la grosse artillerie étaient comme des pois ; pour les pièces d'un calibre inférieur, ils étaient semblables à des lentilles ou à des graines de chanvre. Plus tard la poudre destinée à la mousqueterie et à l'artillerie fut de la même grosseur.

Les poudres de guerre fabriquées par l'État se divisent en deux espèces : l'une, appelée *poudre à canon*, est destinée à l'artillerie ; l'autre, appelée *poudre à mousquet*, est destinée aux armes de l'infanterie et de la cavalerie. Ces deux variétés de poudre de guerre ont la même composition et le même dosage, et passent par les mêmes manipulations : la grosseur du grain, qui est moindre pour la poudre à mousquet, en fait toute la différence.

Dès le début, la poudre fut fabriquée à la main, en la triturant avec une molette sur une table de marbre, ou avec un pilon dans un mortier ordinaire ; mais ce moyen fut bientôt insuffisant lorsque l'usage des grosses bouches à feu se répandit ; aussi, on y substitua bientôt des machines mises d'abord en mouvement à bras d'hommes, puis par des chevaux, et enfin par des chutes d'eau. En 1340, l'Allemagne comptait déjà plusieurs usines de ce genre et, en 1435, Nuremberg possédait un certain nombre de moulins à pilons semblables aux nôtres, et qui furent bientôt d'un emploi général en Europe. Les composants de la poudre étaient alors triturés à sec, aussi les essais qui furent tentés, pour en opérer le mélange, à l'aide de meules verticales tournant sur une autre meule ou table horizontale, ou dans une auge circulaire, furent bientôt être abandonnés vu la fréquence des explosions et la gravité des accidents qui en résultaient. Au commencement du seizième siècle, un perfectionnement important apporté dans le grenage, consista à humecter la poudre pendant la trituration ; les chances d'explosions furent ainsi diminuées, ce qui permit de renouveler l'essai des meules. On employait alors des meules de 1^m,30 de diamètre et de 0^m,32 d'épaisseur, sous lesquelles on broyait, pendant cinq heures, 50 kilog. de matières. Cependant, comme cette poudre fut reconnue inférieure à celle des pilons, ceux-ci furent employés de préférence. En 1540, Vincent Biringuccio, dans un traité sur la pyrotechnie, décrivait ainsi la préparation de la poudre : « De tous les modes de fabriquer la poudre, le plus sûr et celui qui donne le moins de peine et d'embaras, est d'opérer la trituration dans une usine dans laquelle l'eau fait mouvoir une grande roue dont l'axe soulève des pilons forts et pesants, en yeuse sèche ou en bronze ; ces pilons tombent dans des mortiers creusés dans une poutre de chêne. L'usage est de peser chaque composant, de les mêler, puis de broyer les matières ensemble, en ayant soin de les humecter de temps en temps, de manière que, prises dans la main, elles se tiennent ensemble. Quelques personnes veulent que chaque matière soit triturée seule, tamisée, puis mise dans la composition. Quand la poudre est in-

timement mélangée, elle est bien séchée si elle est destinée aux grosses bouches à feu ; autrement elle est grenée. »

Le procédé des meules étant plus expéditif que la méthode précédente, les Hollandais l'employèrent pour être en état de fabriquer la grande quantité de poudre qu'exigeait la longue guerre qu'ils soutinrent contre les Espagnols ; ils se servaient de meules en marbre noir du poids de 10 quintaux. En 1716 on établit à Berlin des moulins semblables à ceux des Hollandais. Aujourd'hui ce procédé est employé dans certains pays pour la fabrication de toutes les poudres. En France la poudre de guerre est fabriquée par le procédé des pilons.

Nous allons décrire successivement les différents modes de fabrication de la poudre.

I. PROCÉDÉ DES PILONS.

Le mélange des trois éléments de la poudre s'effectue au moyen des pilons dans des mortiers de bois. Quoique ce mode de trituration ne donne pas un mélange aussi intime que les nouveaux procédés qui sont employés pour les poudres de chasse, on y est revenu pour les poudres de guerre, à cause des dégradations que l'on a signalées dans les canons de bronze chargés avec des poudres faites par les nouveaux procédés de trituration.

Les moulins à pilons de la poudrière d'Angoulême se composent de deux batteries séparées de six pilons chacune, mises en mouvement par une même roue hydraulique. Dans d'autres poudreries, chaque moulin se compose de deux batteries de huit ou de dix pilons chacune.

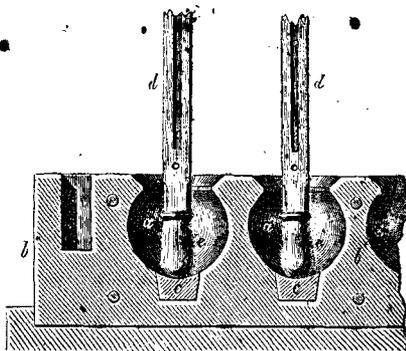


Fig. 70.

Les pilons (fig. 70 et 71) sont formés de pièces de bois de hêtre *d, d*, du poids de 20 kilog. environ garnies à leur extrémité d'une boîte pyramidale *ee*, pesant 20 kilog. faite avec un alliage de cuivre et d'étain dans la proportion de 80 d cuivre pour 20 d'étain.

Ces pilons battent 55 à 60 coups à la minute, et tombent d'une hauteur de 0^m,40 environ. Les mortiers *a, a* sont creusés dans une forte pièce de bois de chêne *bb*, que l'on nomme *pile* à mortier ; le fond de chaque mortier, qui doit offrir une grande résistance, est formé par une bille de bois debout *c, c*. Chaque pilon fabrique 10 kilog. de poudre par jour : un moulin en produit donc 120 kilog. ; les moulins, étant au nombre de sept, fournissent 840 kilog. de poudre par jour.

La figure 71 représente la coupe transversale d'un moulin à poudre. Autrefois on apportait le charbon en morceaux aux moulins à pilons,

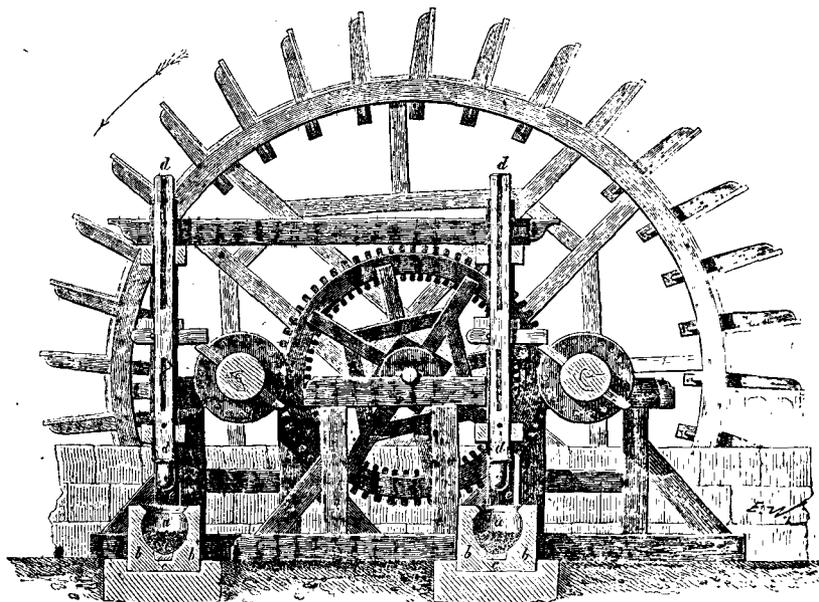


Fig. 71.

et on le pulvérisait dans les mortiers par un battage de vingt minutes à une demi-heure. Mais, depuis 1853, on le pulvérise d'abord dans des tonnes à bâti en bois, recouvert d'une enveloppe de cuir, au moyen de gobilles de bronze de 7 millimètres de diamètre. Chaque tonne a deux compartiments qui sont chargés, chacun de 15 kilogrammes de charbon et de 30 kilogrammes de gobilles. Cette pulvérisation dure une heure, les tonnes tournant à la vitesse de 20 à 22 tours par minute.

Le charbon est ensuite passé dans un blutoir dont le tamis a 100 mailles, au centimètre carré. Ce tamisage a pour objet de séparer tous les corps étrangers et particulièrement les graviers siliceux qui causeraient des explosions.

Comme le charbon récemment pulvérisé est susceptible d'inflammation spontanée, l'on a soin de le conserver après le blutage dans des étouffoirs de tôle bien fermés, jusqu'au moment où on le pèse pour former les compositions.

Le soufre, ainsi qu'il a été dit précédemment, est aussi pulvérisé et tamisé.

Le salpêtre en petits cristaux, tel qu'il sort des raffineries de l'État, n'a pas besoin d'être préalablement pulvérisé pour entrer dans la com-

position de la poudre de guerre. Seulement, comme il peut se prendre en masses dans les barils qui servent à le transporter, on le passe au travers d'un crible de toile de laiton à mailles de 2^{mm}, 1 en brisant les masses à l'aide d'un tourteau en bois. Ce tamisage a aussi pour but de séparer du salpêtre les corps étrangers qui pourraient y être mêlés accidentellement.

Pour la charge d'un mortier, on pèse 4^k,25 de charbon et autant de soufre : sur ces deux matières, réunies dans une *tine*, on verse 4^k,50 d'eau; on remue le mélange à la main pendant cinq minutes; puis on le transvase dans un boisseau, dit *de composition*, et on y ajoute 7^k,50 de salpêtre tamisé. Les boisseaux, contenant ainsi chacun 10 kilogrammes de matières composantes, sont apportés au moulin à pilons, et vidés dans un nombre égal de mortiers : on remue le mélange à la main pendant quelques minutes avant de commencer le battage.

Au commencement, on règle le mouvement de la roue hydraulique de manière à faire donner par chaque pilon 30 à 40 coups à la minute. Bientôt l'on augmente la vitesse jusqu'à 55 à 60 coups, et le battage ainsi réglé dure onze heures y compris environ dix minutes pour le battage préparatoire, et le temps nécessaire pour opérer les *rechanges*. On appelle *rechange* l'opération qui consiste à changer les matières de mortier, pour en favoriser le mélange, et pour empêcher qu'elles ne s'attachent trop fortement au fond des mortiers, où elles pourraient prendre, par le choc du pilon, un échauffement dangereux. Les *rechanges* ont lieu d'heure en heure, excepté pendant les deux dernières heures du battage, où on laisse les matières s'agréger. Au sixième et au huitième *rechange*, on ajoute environ 250 grammes d'eau, plus ou moins, suivant la température, de manière à entretenir dans la pâte une humidité de 7 à 8 pour 100.

Lorsque cette pâte est retirée des mortiers, on la transporte dans le dépôt, où elle reste pour l'*essorage*, exposée à l'air, dans des tines, pendant un temps plus ou moins long, suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère. L'*essorage* facilite l'opération du grenage, qui se ferait mal si les matières étaient trop humides. Cependant il ne faut pas qu'elles soient trop sèches : une humidité moyenne de 6 pour 100 est la plus favorable.

Il y a peu d'années, le grenage des poudres de guerre se faisait au moyen de guillaumes et de grenoirs mus à bras d'homme, ce qui exigeait la réunion d'un grand nombre d'ouvriers dans un atelier très-dangereux. Il se fait, depuis 1852, au moyen de la tonne-grenoir due à M. Maurey, commissaire des poudres, d'une manière plus économique et moins dangereuse. Cette tonne est formée de deux disques en bois réunis par des traverses et recouverte de deux toiles de laiton juxtaposées. La toile intérieure a des mailles de 7 millimètres; la toile extérieure a la perce de grenoir à canon (2^{mm}, 1) ou celle de grenoir à mousquet (1^{mm}, 2) suivant le grain qu'on veut obtenir. L'une et l'autre,

tendues au moyen de cordes qui agissent comme lacets, peuvent se changer facilement. On met dans la tonne cinquante à soixante gobilles en bois dur, de 50 millimètres de diamètre; cela suffit pour concasser les matières à grener, lorsque la machine est en mouvement.

La vitesse de rotation est de 30 tours à la minute. Un homme agissant sur une manivelle suffit pour la faire tourner; mais il est plus avantageux de la faire fonctionner mécaniquement. Les matières, introduites par une ouverture ménagée sur l'un des disques, se brisent par le choc des gobilles, passent à travers les deux toiles métalliques et tombent dans une tîne montée sur une plate-forme à roulettes. Un seul ouvrier suffit pour alimenter la tonne et changer les tînes à mesure qu'elles se remplissent.

On enlève le poussier et le grain trop fin au moyen de tamis en crin et de cribles en peau dits *sous-égalisoirs*. Le diamètre de la peau des sous-égalisoirs est de 1^{mm},4 pour la poudre à canon, et de 0^{mm},6 pour la poudre à mousquet.

Après le grenage, les poudres de guerre reçoivent un faible lissage qui a pour but d'en augmenter la dureté. Les grains, contenant encore 5 à 6 1/2 p. 100 d'humidité, sont mis dans une tonne tournante appelée *lissoir*. La durée du lissage varie de dix à trente minutes. Elle est en général plus longue pour la poudre à mousquet que pour la poudre à canon. Si les poudres ont été tenues moins de temps sur les tamis, ou si elles sont plus sèches, elles ont besoin d'être lissées plus longtemps. Dans tous les cas, il faut conduire le lissage de manière à ce que les poudres, une fois sèches et terminées, ne pèsent par litre ni plus de 870 grammes ni moins de 830 grammes.

En sortant du lissoir, la poudre est passée au travers d'un crible en peau, qui en sépare les grains trop gros. La perce de ce crible est de 2^{mm},5 pour le canon et de 1^{mm},4 pour le mousquet.

Après ces diverses manipulations, la poudre est soumise à la dessiccation. On la sèche en plein air quand le temps est beau; mais le plus souvent la dessiccation se fait à la sécherie artificielle. Le séchage à l'air dure douze heures environ pour la poudre à canon et un peu moins de douze heures pour la poudre à mousquet. La durée de la dessiccation varie du reste avec la saison et la température.

Pour le séchage artificiel, on étend la poudre sur des draps fixés au-dessus de vastes caisses, dans l'intérieur desquelles on lance de l'air chaud; cet air chaud s'échappe à travers la couche de poudre, et se charge de son humidité. L'épaisseur de la couche de poudre étendue sur les draps du séchoir n'exécède pas 0^m,02.

L'air qui pénètre dans les caisses s'échauffe en passant dans un cylindre de cuivre par une multitude de petits tubes qui le traversent dans toute sa longueur. Entre ces tubes circule constamment de la vapeur d'eau; de telle sorte que l'air, qui a pénétré froid dans le cylindre, est porté en sortant à une assez haute température.

La vapeur d'eau s'échappe par un tuyau placé à l'extrémité du cylindre, et se déverse dans un condenseur dont les eaux sont ramenées dans la chaudière qui fournit la vapeur.

Ce mode de séchage est beaucoup plus expéditif que le premier : il n'exige que six heures pour sécher une couche de 2 centimètres d'épaisseur.

L'humidité, en se dégageant de la poudre, produit une quantité notable de poussier, qui rendrait la poudre salissante et nuirait à ses effets balistiques.

L'époussetage est l'opération par laquelle on sépare le poussier. L'époussetage est la dernière manipulation que subit la poudre ; il ne reste plus alors qu'à l'essayer et ensuite à l'embariller.

Les barils de poudre contiennent les uns 50 kilogrammes, les autres 100 kilogrammes. Ces barils pleins de poudre sont eux-mêmes renfermés dans des barils plus grands qu'on appelle *chapes*.

Des expériences spéciales ont démontré qu'un battage prolongé au delà de onze heures n'augmente ni la densité, ni la force de la poudre de guerre.

La poudre obtenue par le procédé des pilons conserve pendant des siècles ses propriétés balistiques ; ce fait, déjà connu au seizième siècle, a été constaté sur des poudres fabriquées en 1640, et, actuellement, on a des poudres de 1689, 1712, 1724, 1726 et 1728, qui sont aussi fortes dans les canons que les poudres nouvelles.

II. PROCÉDÉ DES TONNES.

Ce procédé est employé pour la fabrication de la poudre de chasse et pour celle de la poudre de mine.

Les poudres de chasse se divisent en trois espèces : la *poudre fine*, la *poudre superfine* et la *poudre extra-fine*. Ces poudres ont la même composition et sont formées de :

Salpêtre.....	78
Charbon.....	12
Soufre.....	10
	<hr/>
	100

On pulvérise les éléments de la poudre de chasse en les faisant tourner dans des tonnes avec de petites gobilles de bronze.

Le charbon qu'on fait entrer dans la composition de la poudre de chasse fine est le charbon de bourdaine. Mais ce charbon est de deux espèces : l'une est du charbon fait en plein air dans des chaudières ; l'autre est obtenue par le procédé de distillation qui a été décrit précédemment.

Les tonnes de trituration sont des cylindres mobiles autour d'un axe horizontal, dont les parois sont formées de morceaux de cuir fixés, soit à des bandes de bois qui forment saillie à l'intérieur, soit à des feuilles de tôle déformées de distance en distance de manière à présenter extérieu-

rement leur concavité. Ces *saillies* intérieures sont destinées à retenir les gobilles, qui opèrent la trituration d'autant mieux qu'elles retombent de plus haut.

La trituration simultanée des trois éléments présenterait quelquesangers; aussi commence-t-on par les triturer deux à deux dans les tonnes. D'une part, on triture le salpêtre avec une faible partie du charbon; d'autre part, le soufre est trituré avec le reste du charbon.

Aucun de ces deux mélanges binaires n'est explosible.

A Angoulême, les tonnes renferment chacune 230 kilogrammes de gobilles; la charge par tonne est de 200 kilogrammes de matière pour le mélange binaire, salpêtre et charbon, et de 170 kilogrammes pour le deuxième mélange. Les tonnes font 20 tours à la minute. La durée de la trituration est de six heures pour le premier mélange, de douze heures pour le second.

Des tonnes semblables, appelées *tonnes mélangeoirs*, servent à faire un mélange ternaire avec ces deux mélanges binaires; c'est cette opération qui présente le plus de danger: la charge par tonne est de 100 kilogrammes de gobilles et de 100 kilogrammes du mélange, auquel on donne le nom de *composition*, parce qu'il renferme les trois éléments de la poudre. On le triture pendant six heures.

Au sortir des *mélangeoirs*, la composition est à l'état de poudre impalpable. Pour qu'elle puisse être grenée, il faut l'humecter d'abord, et lui donner ensuite de la consistance par une compression. On mouille la poudre en l'arrosant de 4 pour 100 d'eau, et on la *marche* avec des sabots afin de bien répartir toute l'humidité dans la masse entière.

Après cette opération, on porte la poudre au laminoir, où elle est transformée en *galette*. La poudre, déposée sur une toile sans fin, passe entre deux cylindres animés d'un mouvement de rotation très-lent; elle est soumise à une pression qui varie de 1000 à 1500 kilogrammes.

Cette pression transforme la poudre en une galette susceptible d'être grenée.

On la guillaume d'abord, puis on la grène à une perce d'un diamètre de 1^{mm},20. Avant de la tamiser pour lui enlever le grain fin, on la fait essorer pendant une demi-heure; sans cette précaution, elle empâterait les trous du tamiseur. L'opération du tamisage ne se fait pas à bras comme pour les poudres de guerre, mais dans des tonnes de soie animées d'un mouvement de rotation de 20 tours par minute.

Vient ensuite l'opération du *lissage*, qui a pour but de donner à la poudre de la densité et du lustre. On l'exécute en faisant tourner, dans des tonnes de bois AB (*fig.* 72), montées sur un axe horizontal CD, mû par une roue hydraulique, la poudre mêlée de gros grains de poudre de chasse humectés de 12 pour 100 d'eau. Lorsque le travail est achevé, on ouvre les portes *p, p*, la poudre tombe dans la caisse EE et roule dans les tonneaux H, H, par les entonnoirs *o, o, o*. La poudre acquiert d'autant plus de lustre que le gros grain est plus humide.

Dans cette opération, l'eau dissout un peu de salpêtre qui se dépose ensuite à la surface du grain et lui donne un éclat micaqué. Après le lis-

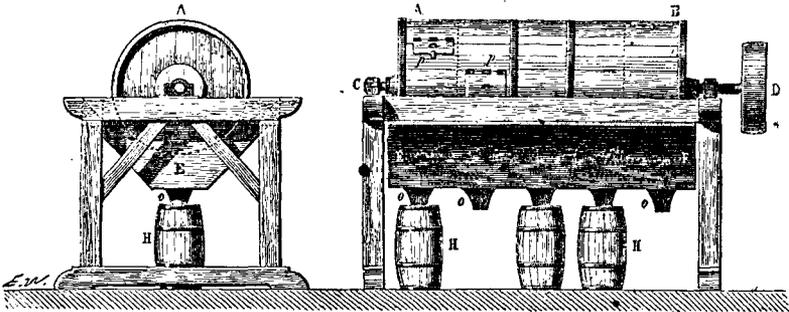


Fig. 72.

sage, on enlève les gros grains avec un crible qui ne laisse passer que les grains du diamètre voulu pour la poudre de chasse.

Enfin la poudre de chasse est, comme la poudre de guerre, séchée et époussetée. Le séchage à l'air libre ne dure pas plus de deux heures par un soleil d'été; il se fait rarement à la sécherie artificielle; la couche de poudre à sécher est moins épaisse que pour la poudre de guerre.

La poudre de chasse est destinée en grande partie aux Contributions indirectes, qui la vendent aux chasseurs.

La poudre de chasse fine est renfermée dans des boîtes de fer-blanc de couleur olive, et livrée aux débitants par caisse de 25 kilogrammes.

Chaque caisse est composée de :

10	boîtes	de 5 hectogr. =	5 kilogr.
50	—	de 2 — =	10 —
100	—	de 1 — =	10 —
<hr/>			
160	boîtes	contenant	25 kilogr.

La poudre de chasse destinée à la guerre ou à la marine est expédiée dans des sacs qui en contiennent 50 kilogrammes; ces sacs sont renfermés dans des barils.

POUDRE SUPERFINE. — La poudre superfine se fabrique au moyen des poussières de la poudre fine qu'on fait rentrer dans la fabrication en les triturant de nouveau pendant six heures dans les tonnes mélangeoirs. Les opérations sont les mêmes que pour la poudre fine; toutefois leur durée est plus longue, et le grenage est fait à une percée plus petite.

La poudre superfine est expédiée dans des caisses renfermant 160 boîtes comme celles de la poudre de chasse fine, sauf la couleur de la peinture qui est brune, avec un filet doré.

POUDRE EXTRA-FINE. — La poudre extra-fine diffère des deux précé-

dentes, en ce que le charbon qui entre dans sa composition est exclusivement du charbon fait par *distillation*. Ce charbon est beaucoup plus hydrogéné, et par suite beaucoup plus *roux* que celui que l'on emploie pour la poudre fine. Les manipulations ne diffèrent des précédentes qu'en ce qu'elles sont plus longues et plus répétées.

Les mélanges binaires : 1° salpêtre et charbon, 2° soufre et charbon, sont triturés deux fois plus longtemps, et le mélange ternaire reste six heures dans les tonnes mélangeoirs. La composition est ensuite mouillée et pressée au laminoir. On la grève grossièrement, on l'essore, et on la fait passer de nouveau pendant douze heures dans les tonnes mélangeoirs; on la soumet ensuite à un nouveau mouillage, à un nouveau passage au laminoir, au greuage à une percée de 0^{mm},50, à un nouvel essorage et à un tamisage dans les tonnes de soie. On la lisse pendant vingt-quatre heures; enfin elle est séchée, égalisée et époussetée.

Cette poudre a le grain d'une ténuité extrême : sa couleur tire sur le roux. Comprimée sur un morceau de papier, elle y laisse une trace brune très-différente de celle que produit la poudre de guerre. Sa force est supérieure à celle des autres poudres, à cause de la plus grande finesse du grain, de son homogénéité et de la nature du charbon, qui est plus riche en hydrogène.

On l'expédie dans des boîtes de fer-blanc de couleur noire, et ornées sur les quatre faces principales d'un double filet doré avec une grecque à chaque angle des deux faces larges. Les caisses sont de 25 kilogrammes comme pour les poudres fines et superfines; mais elles ne contiennent que 80 boîtes, savoir :

30 boîtes	de 5 hectogr. = 15 kilogr.
50 —	de 2 — = 10 —

Les prix de revient des poudres rapportés à 1 kilogramme sont les suivants :

Poudre de mine.....	1 fr. 10 à 1 fr. 20
Poudre de guerre.....	1 fr. 25 à 1 fr. 50
Poudre de chasse.....	2 fr. 30 à 2 fr. 60
Poudres superfine et extra-fine....	3 fr. » à 3 fr. 30

Ces évaluations varient nécessairement avec le prix du salpêtre et celui de la main-d'œuvre.

Les poudres sont vendues au prix de fabrication, par la Direction des poudres, aux différents Ministères; les poudres de commerce sont livrées aux Contributions indirectes. Cette administration les donne au commerce à des prix supérieurs au prix de fabrication, ce qui constitue un bénéfice pour l'État.

Les prix pour les poudres de chasse sont :

Poudre fine.....	9 fr. 50 le kilogr.
Poudre superfine.....	12 fr. —
Poudre extra-fine.....	15 fr. 50 —

POUDRE DE MINE. — Les bois blancs que l'on carbonise pour la poudre de mine sont surtout le peuplier, l'aune, le tremble. Le charbon s'obtient par la même méthode que le charbon de bourdaine qui entre dans la composition de la poudre de guerre.

Le mélange des trois éléments se fait, comme pour la poudre de chasse, par le procédé des tonnes binaires et des tonnes mélangeoirs.

La durée de chaque trituration est beaucoup moindre; elle est de quatre heures aux tonnes binaires, et de deux heures environ aux tonnes mélangeoirs.

Il faut ensuite convertir en grains la matière pulvérulente qui sort des mélangeoirs. Dans les fabrications décrites précédemment, ce résultat est obtenu en faisant passer à travers des cribles la composition préalablement mouillée et comprimée; on produit ainsi des grains anguleux de diverses grandeurs.

Pour la poudre de mine, le procédé de grenage est tout autre et donne des grains parfaitement ronds. On fait tourner ensemble dans un tambour de bois des grains de poudre de mine, les uns anguleux, les autres ronds, avec la composition, qu'on verse peu à peu, en ayant soin de l'arroser pour qu'elle s'attache aux grains.

Pendant ce mouvement de rotation, les grains anguleux usent leurs aspérités et deviennent ronds; les grains ronds se chargent uniformément de composition et grossissent; enfin des morceaux de composition humide restent attachés aux parois du tonneau, et donnent, par une granulation ultérieure à travers des cribles, des grains anguleux qu'on fait rentrer dans le tambour.

Ainsi, chaque opération produit des grains anguleux, des grains ronds qui ont la grosseur des grains de mine, et des grains ronds moins gros, que l'on grossit dans une opération ultérieure.

Pour séparer ce fin grain, que l'on appelle *noyau*, on verse les grains que l'on retire de la tonne sur un crible qui ne laisse passer que le fin grain. On grène ensuite à une perce de 4^{mm},5, qui retient les grains trop gros.

La poudre ronde est lissée afin qu'elle prenne une densité à peu près constante. Pour effectuer le lissage, on fait tourner les grains sur eux-mêmes dans une tonne mobile autour d'un axe horizontal : ils se polissent et se resserrent par leur frottement mutuel. Cette opération dure de deux à trois heures.

La poudre de mine est ensuite séchée : le séchage, à cause de la grosseur du grain, ne peut être fait convenablement qu'à la sécherie artificielle.

La poudre ronde ainsi obtenue est préférée par les mineurs à la poudre anguleuse; elle n'est point salissante et ne donne pas de poussier.

Des expériences entreprises depuis quelques années permettent d'espérer que la poudre de mine pourra être remplacée par le pyroxyle (coton-poudre). En mêlant cette matière fulminante avec les 8/10 de son

poids de nitre, on obtient un mélange dont le tirage, dans la plupart des roches, est environ huit fois plus considérable que celui de la poudre de mine. (M. COMBES.)

III. PROCÉDÉ DES MEULES LÉGÈRES.

Ce procédé est employé à la poudrerie du Bouchet pour la fabrication de poudres de chasse dont la qualité peut être comparée à celle des meilleures poudres d'Angleterre. Comme les procédés du Bouchet diffèrent, sous plusieurs rapports, de ceux qui sont suivis à Angoulême, nous décrirons ici succinctement les méthodes que l'on emploie au Bouchet pour fabriquer la poudre de chasse.

Le dosage des poudres de chasse du Bouchet n'est pas exactement le même que celui qui est adopté à Angoulême.

Ces poudres contiennent pour 104 parties :

Nitre.....	80
Soufre.....	10
Charbon.....	14
	<hr/>
	104

POUDRE DE CHASSE FINE. — La fabrication de la poudre de chasse fine, par le procédé des meules, se compose des opérations suivantes :

1° On pulvérise le charbon et le soufre dans des tonnes de fer ou de bois, contenant 120 kilôg. de gobilles de bronze d'un diamètre de 6 à 7 millimètres.

Le charbon est introduit le premier par charges de 21 kilog., et trituré seul pendant huit à douze heures. On y ajoute ensuite 15 kilog. de soufre qu'on fait tourner avec le charbon pendant six à huit heures.

2° On prend 6 kilog. de ce mélange binaire et 20 kilog. de salpêtre, que l'on met avec 60 kilog. de gobilles d'environ 5 millimètres de diamètre dans une tonne de cuir. 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 2 à 5 pour 100 d'eau, puis porté sous des meules de fonte A', A (fig. 73), garnies d'un anneau de bronze, du poids de 2500 kilog., que l'on nomme *meules légères*, par opposition aux *meules pesantes*, qui servent pour la poudre extra-fine. Le bassin dans lequel tournent les meules est de bois; on le charge à la fois de 50 kilog. 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. Après une heure de mouvement, la plus grande partie de l'eau ajoutée s'est évaporée, car la température s'élève notablement pendant cette trituration, la matière est devenue sèche, et il faut l'arroser de nouveau. Cet arrosage doit se faire d'une manière parfaitement égale sur toute la matière. Dans ce but, on attache derrière une des meules un récipient terminé par un tube hori-

zontal percé de petits trous. On place dans ce récipient un litre d'eau, et quand on veut arroser, il suffit d'ouvrir.

4° On réduit ces galettes en grains au moyen d'une machine, nommée

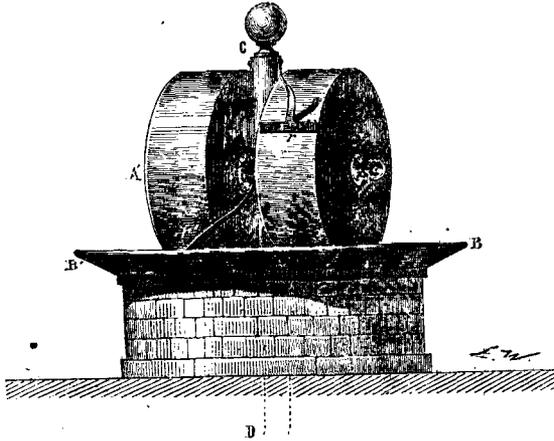


Fig. 73.

grenoir à retour ou à signolle qui fait mouvoir huit tamis, montés sur un même châssis, et qui grène environ 80 kilog. de galettes par heure.

Ce grenoir est de l'invention de M. Lefebvre, ancien inspecteur de la poudrerie du Bouchet. Un axe vertical coudé faisant 80 révolutions par minute met en mouvement les tamis de manière que chacun de leurs points décrit une circonférence dont le rayon est d'environ 20 centimètres.

Il y a dans un tamis quatre compartiments superposés et séparés par trois fonds qui sont formés, l'un d'une plaque de bois percée de trous, l'autre au-dessous, d'un crible de perce convenable pour le grain qu'on veut obtenir, et le troisième d'une étamine en soie.

Un tourteau de bois dur fonctionne dans le compartiment supérieur, où il brise les matières à mesure qu'on les verse sur la plaque trouée. Lorsqu'elles sont suffisamment concassées, elles tombent par les trous de la plaque dans le deuxième compartiment. De là tous les grains assez fins pour traverser la perce du crible arrivent dans le troisième compartiment sur l'étamine. Ceux qui sont trop gros pour traverser sont poussés par l'action de la force centrifuge et remontent au-dessus de la plaque de bois au moyen de deux petites rampes qui établissent la communication entre le premier et le deuxième compartiment. Tant qu'elles n'ont pas atteint le degré de finesse nécessaire pour traverser le crible, les matières reviennent ainsi se faire briser par l'action du tourteau.

Les grains, arrivés sur l'étamine, s'y séparent du poussier et s'échappent ensuite d'un orifice latéral par une manche de cuir qui les conduit

au récipient qui leur est destiné. Le poussier tombe sur le fond du quatrième compartiment, d'où une seconde manche l'amène à une boîte fermée. On le reprend pour le remettre en cours de fabrication en l'humectant, et on le convertit de nouveau en galettes, soit seul, soit mélangé avec des matières neuves.

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 kilog. 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 convenables.

6° Le séchage s'opère, soit par l'exposition au soleil, soit dans une sécherie artificielle, établie suivant le système que nous avons déjà décrit précédemment.

POUDRE DE CHASSE SUPERFINE. — La matière qui entre dans la composition de la poudre de chasse superfine subit d'abord les manipulations précédemment décrites, jusqu'à la formation des galettes sous les meules. Mais, en sortant de l'atelier des meules, elle n'est pas immédiatement grenée en superfine. On commence par la passer au travers d'un grenoir à canon, et l'on recueille ensemble le grain et le poussier pour leur faire subir une nouvelle trituration de quatre heures dans les tonnes de cuir.

Au bout de ce temps, on arrose le mélange comme la première fois, et on le soumet de nouveau pendant deux heures à l'action des meules.

On opère ensuite un second grenage dans un tamis de la série de chasse. Les produits de cette opération, grain et poussier, sont alors passés au laminoir, et forment une galette plus dure et plus homogène que la précédente.

Enfin, cette galette donne la poudre superfine par un troisième et dernier grenage. Le grain de cette poudre est plus fin que celui de la poudre de chasse ordinaire; il a besoin d'être lissé pendant trente-six à quarante-huit heures.

POUDRE EXTRA-FINE. — La poudre extra-fine peut s'obtenir au moyen des meules par la même série de manipulations que la poudre superfine. On choisit le charbon, avec un soin tout particulier parmi les morceaux les plus roux. On prolonge la durée de la trituration binaire de seize à vingt heures, celle de la première trituration ternaire de douze à quinze heures, et celle de la seconde de quatre à six heures. Pour obtenir la poudre en grains plus fins, on remplace dans les tamis du grenoir à retour, le deuxième fond par une étamine de soie, dite *égaliseur d'extra-fine*, ayant environ 400 mailles au centimètre carré. L'étamine pour tamiser le poussier est aussi remplacée par une autre à mailles plus serrées.

Le lissage de la poudre extra-fine dure de quarante-huit à soixante-douze heures.

IV. PROCÉDÉ DES MEULES PESANTES.

La meilleure poudre extra-fine se prépare au moyen des meules pesantes. Chaque moulin est composé de deux meules de fonte du poids de 5 à 6000 kilog. chacune. Le bassin sur lequel elles roulent est également de fonte. On y met les trois corps composants dans les proportions suivantes :

Salpêtre.....	15 ^{kl} ,60
Soufre.....	2 ,00
Charbon.....	2 ,40
	<hr/>
	20 ,00

On a préalablement pulvérisé le soufre pendant une heure, et le charbon pendant une heure et demie, et l'on fait passer ces deux corps à travers un tamis pour en séparer les corps étrangers qui pourraient s'y trouver mêlés accidentellement.

On humecte les trois matières réunies, avec un kilogramme d'eau, et, après les avoir étendues sur la piste, on fait marcher les meules à la vitesse de 10 tours par minute. L'arrosage doit avoir lieu d'une manière presque continue pendant toute la durée de la trituration, qui est de cinq heures, et se fait au moyen d'un arrosoir mécanique qui fait jaillir l'eau en pluie très-fine. La portion d'eau dépensée varie avec l'état de l'atmosphère, et peut aller jusqu'à 10 kilogrammes.

En ralentissant le mouvement des meules au bout de cinq heures, on forme des galettes plus épaisses et plus dures que celles du laminoir.

On les concasse d'abord sur un billot muni de rebords, à l'aide d'un maillet de bois armé de chevilles de cuivre; puis on les grène dans un grenoir à retour, comme on l'a dit plus haut pour la poudre extra-fine du procédé des meules légères.

On fait aussi des poudres fine et superfine dans les moulins à meules pesantes. Il n'est plus besoin ni de trituration binaire, ni de trituration ternaire. On se borne, après avoir préparé les compositions de 20 kilogrammes, à les triturer sous les meules, trois heures pour la poudre fine et quatre heures pour la poudre superfine.

Les poussiers, après avoir été convenablement humectés, sont repassés une dernière heure seulement, puis galletés sous les meules, et l'on en retire de la poudre fine ou superfine, ou extra-fine, suivant la matière dont ils proviennent.

V. PROCÉDÉ RÉVOLUTIONNAIRE.

Ce procédé, qui a été employé pour suffire aux besoins extraordinaires des guerres de la Révolution, avait sur les autres l'avantage de fournir en peu de temps de grandes quantités de poudre.

Dans ce procédé, le nitre était pulvérisé seul dans des tonnes avec des

billes de bronze, le charbon et le soufre étaient pulvérisés ensemble par le même moyen ; le mélange des trois corps s'effectuait dans des tonnes avec des billes d'étain. On faisait rouler, pendant trois heures et demie à quatre heures, 75 kilog. de matière avec 90 kilog. de gobilles. Le mélange était ensuite introduit dans des cases, par couches séparées les unes des autres, au moyen de toiles mouillées ; on soumettait le tout à l'action d'une presse. L'eau pénétrait dans la masse et l'humectait d'une manière uniforme. La poudre était ensuite grenée par les procédés ordinaires.

VI. PROCÉDÉ DE BERNE (POUDRE RONDE).

Dans ce procédé, les trois matières sont arrosées avec de l'eau ; elles sont battues dans des mortiers de bois moins grands que ceux qui sont employés en France, et qui ne contiennent que 6 à 7 kilog. de mélange. Les batteries ne sont pas à pilons ; elles se composent de martinets semblables à ceux des anciennes papeteries.

En sortant des batteries, la matière est en petits morceaux de la grosseur d'une noix. On achève de la réduire en grains par une méthode qui présente beaucoup d'analogie avec celle qui sert en France à grener les poudres fabriquées par le procédé des pilons. Pour donner aux grains la forme ronde, on introduit la poudre dans des espèces de sacs ou manchons de grosse toile de fil et coton, traversés par un axe qui leur donne un mouvement de rotation sur une table circulaire garnie de linteaux disposés en rayons. Cette opération, qui dure une heure et demie, suffit pour arrondir le grain et lui donner déjà un commencement de lissage.

Ce procédé a été mis en pratique en France, mais la quantité de grain rond qu'il produit est trop faible pour une grande fabrication. Le procédé qui est employé en France pour faire de la poudre de mine à grain rond est bien plus avantageux.

RABOUB DES POUDRÉS.

Lorsqu'une poudre avariée ne contient pas au delà de 7 pour 100 d'eau, on se contente en général de la faire sécher et de l'épousseter ensuite ; mais, quand la proportion d'eau s'élève à 8, 10 et 14 pour 100, comme cela arrive quelquefois, on fait l'analyse pour rétablir au besoin le dosage altéré et on remet en cours de fabrication. Si elle a été avariée par l'eau de mer, elle a perdu toutes ses qualités, et ne peut plus servir qu'à donner du nitre qu'on en retire en la traitant par l'eau, et qui doit être raffiné de nouveau.

PULVÉRIN.

Le *pulvérin* ou *relief* est de la poudre ordinaire réduite en poussier plus ou moins fin et qui sert dans les artifices. La meilleure manière de préparer ce pulvérin, en grande quantité, est de se servir d'une tonne de

trituration avec gobilles de cuivre ; quand on n'a besoin que d'une petite quantité de pulvérin, on se contente de battre la poudre dans un sac de cuir bien cousu, avec une batte semblable à celle avec laquelle on bat le plâtre : ces sacs, auxquels on donne la forme d'une poire, ne doivent pas contenir plus de 15 à 20 kilog. de poudre, et le cuir le meilleur pour les faire est une basane très-forte, et cependant très-souple. Quand on juge que le battage a réduit la plus grande partie de la poudre en pulvérin, on ouvre le sac, et on passe le poussier qu'il contient au tamis de soie ; ce qui reste sur le tamis est battu de nouveau, jusqu'à ce que toute la poudre soit ainsi réduite en pulvérin. L'artificier doit se rappeler que le pulvérin s'enflamme plus facilement encore que la poudre ; aussi ne devra-t-il jamais laisser d'amas de pulvérin dans aucun coin de l'atelier.

(M. VERGNAUD.)

ÉPREUVES DES POUDRES.

ÉPREUVES 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 partie de 5000 kilog. L'appareil destiné à donner une mesure de la force de la poudre est connu sous le nom de *pendule à fusil*.

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 lancée par un canon de fusil avec une charge déterminée vient frapper la masse de plomb, où elle pénètre et s'aplatit en imprimant au système un mouvement oscillatoire 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 initiale 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-épreuve* (fig. 74).

L'axe du mortier est incliné à 45° : sa chambre reçoit 92 grammes de poudre ; le projectile est un globe pesant 40 kilogrammes et la distance

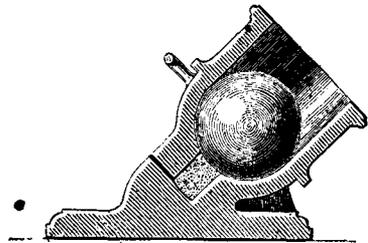


Fig. 74.

à laquelle il est lancé sert 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 16^{mm},3. Les balles sont tirées avec le canon du fusil d'infanterie.

Le nombre des coups à tirer pour chaque épreuve de réception est ainsi fixé : au mortier-éprouvette, un coup par 1000 kilog. de poudre à recevoir, et au fusil-pendule dix coups. On prend la moyenne des résultats. Pour l'exécution des épreuves, on fait ouvrir 1/10 des barils de 100 kilog., et 1/20 des barils de 50 kilog. ; sur chaque baril ouvert, on examine les qualités physiques de la poudre, et l'on en prend la quantité nécessaire, tant pour cet examen que pour les coups à tirer. Cette quantité est immédiatement remplacée dans les barils.

Les poudres de chasse livrées au commerce s'éprouvent une fois tous les mois. Les instruments d'épreuve sont :

- 1° Le pendule à fusil comme pour les poudres à mousquet ;
- 2° L'éprouvette à ressort.

La charge au pendule à fusil est de 5 grammes seulement ; on calcule la vitesse au moyen de l'écartement du pendule balistique et du recul imprimé par la détonation.

Les vitesses initiales de la balle doivent être au minimum :

330 mètres par seconde	pour la poudre fine ;
350	— pour la poudre superfine ;
375	— pour la poudre extra-fine.

On se sert également pour l'essai balistique des poudres de l'éprouvette à ressort de Régnier.

L'éprouvette à ressort de Régnier se compose de deux branches à ressort. Une des branches porte un petit réservoir pour la poudre, avec un bassinet pour l'amorce. Elle porte en outre un axe gradué qui glisse dans une rainure pratiquée dans l'autre branche. Elle soutient un fil métallique qui peut glisser dans un trou pratiqué dans cette branche. Ce fil métallique est muni d'un petit curseur de peau qui glisse à frottement. La seconde branche porte un arc qui se recourbe en un talon qui vient s'appliquer sur le réservoir à poudre.

Pour faire l'essai d'une poudre, on remplit le réservoir, qui peut contenir environ 1 gramme de poudre, et l'on amorce le bassinet ; on place le curseur, on allume la poudre, et à l'instant de la détonation le canon et son talon se séparent, entraînant chacun les branches auxquelles ils sont fixés. Le curseur de peau se trouve donc déplacé d'un petit nombre de degrés que l'on mesure sur l'arc.

La poudre de chasse ordinaire marque 12° à l'éprouvette de Régnier ; la poudre de chasse superfine marque 14°.

Il existe plusieurs éprouvettes particulières qui, par le principe de leur

construction, se rapportent en général à l'une des deux suivantes : 1° l'éprouvette à ressort, qui vient d'être décrite ; 2° l'éprouvette à crémaillère, en usage en Autriche. Dans celle-ci, un petit canon vertical reçoit environ 1^{er},5 de poudre ; l'explosion soulève un poids qui fait système avec une tige taillée en crémaillère sur une longueur de 320 millimètres ; un cliquet arrête la crémaillère lorsque le poids est arrivé à son point culminant ; la hauteur de ce point est une indication de la force de la poudre.

Ces deux derniers instruments sont des éprouvettes au volume, tandis que ceux dont on a parlé précédemment sont des éprouvettes au poids, c'est-à-dire qu'avec les uns on tire en prenant toujours le même volume de poudre, et avec les autres en employant toujours le même poids, quelle que soit la densité de la poudre.

M. Martin de Brettes a construit dans ces derniers temps un *pendule électro-balistique* dont les différentes parties sont :

1° Un fusil placé sur un chevalet disposé de manière à pointer ;

2° Deux cibles réseaux, consistant chacune en un cadre de bois sur lequel sont tendus verticalement des fils de cuivre d'un très-petit diamètre, 0^m,0003 environ. Ces fils forment un circuit continu et sont assez rapprochés pour qu'une balle ne puisse passer à travers une cible sans rompre au moins un fil ;

3° Deux bobines de Ruhmkorff marchant chacune à l'aide de six éléments de Bunsen ;

4° Le pendule proprement dit ou appareil enregistreur qui se compose essentiellement d'un petit pendule, oscillant devant une feuille de papier blanc appliquée sur une plaque métallique. La tige du pendule se prolonge au-dessus de la lentille, pour permettre de mesurer les angles sur un limbe de 0^m,33 de diamètre ; cette tige se termine par une pointe normale au papier et qui en est distante d'environ 0^m,002. La durée d'une petite oscillation est de 0^m,3240. La plaque et la tige du pendule communiquent respectivement avec les deux pôles induits de chaque bobine, et c'est entre cette pointe et la plaque que jaillit une étincelle qui perce le papier, quand, comme nous allons le voir, la balle traverse les cibles et rompt le circuit. Le pendule est, au moment de l'expérience, maintenu à 75° de la verticale ; cette suspension a lieu au moyen d'un petit électro-aimant activé par deux éléments de Bunsen.

Lorsqu'on veut faire un essai, on place, en avant du fusil et à 15 mètres de la bouche, une première cible dont le réseau est placé dans le circuit inducteur d'une des bobines de Ruhmkorff, et parcouru par le courant des six éléments de Bunsen. La seconde cible est fixée à 10 mètres en avant de la première, et placée dans le circuit inducteur de l'autre bobine de Ruhmkorff. Les deux bobines sont placées, ainsi que leurs piles respectives, à hauteur du milieu de l'intervalle des cibles, et le plus près possible de ces dernières. L'expérience a démontré qu'il convient de réduire les circuits inducteurs au minimum de résistance, et par conséquent de placer chaque bobine au pied de sa cible respective. Les cou-

rants induits de chaque bobine sont portés au pendule, placé latéralement à 15 mètres environ, par deux fils fins parfaitement isolés, partant des pôles dissemblables des bobines. Les deux fils qui partent des extrémités de la bobine du petit électro-aimant suspenseur viennent se terminer au chien armé du fusil, dont ils serrent la crête entre eux, ce qui complète le circuit. Quand le chien n'est pas armé, le circuit est interrompu.

Les piles étant en activité, les circuits fermés, le fusil chargé, pointé et armé, le pendule soutenu à 75° de la verticale par son électro-aimant, l'expérience a lieu. On presse la détente du fusil, le chien s'abat et rompt le circuit de l'électro-aimant du pendule. Le pendule se met en mouvement et commence son oscillation. Le chien en s'abattant met le feu à la poudre du fusil, et la balle sort de l'arme pour décrire sa trajectoire. La balle rencontre bientôt la première cible : elle la traverse en rompant un fil et, par conséquent, le circuit inducteur de la première bobine. Cette rupture détermine, dans le circuit induit de cette bobine, un courant induit qui est porté au pendule et provoque une étincelle d'induction qui jaillit de la pointe inférieure du pendule. Cette étincelle fait un petit trou noir dans le papier, sans que l'oscillation soit arrêtée ou modifiée. La balle et le pendule continuant leur mouvement, la seconde cible est bientôt rompue par le passage du projectile. De là résulte une seconde étincelle d'induction entre le pendule et la plaque. On a, par conséquent, un second trou noir dans le papier. L'expérience est alors terminée. Il n'y a plus qu'à en relever le résultat.

L'angle décrit par le pendule, quand il passe de la position qu'il occupait, lorsque la première étincelle a jailli, à celle qu'il a occupée au moment où la seconde étincelle a fait son trou, l'a été pendant que la balle allait de la première cible à la seconde. La rupture d'une cible et l'apparition de l'étincelle d'induction qui en résulte étant simultanées, le temps employé pour décrire cet arc, est la différence $T^2 - T^1$ des temps écoulés depuis l'instant de départ du pendule, jusqu'aux instants où se sont manifestées les étincelles. Les valeurs T^1 et T^2 s'obtiennent soit directement soit, plus promptement, au moyen d'une table spéciale.

A l'aide du pendule électro-halistique de M. Martin de Brettes on a pu démontrer qu'une balle sphérique de 27 grammes, tirée avec une charge de poudre de 10 grammes, a une vitesse de 465 mètres par seconde, quand elle quitte l'arme.

ÉPREUVES SEMESTRIELLES, OU DES QUALITÉS PHYSIQUES DES POUDRES.

Outre les épreuves précédentes, il se fait deux fois par an, au mois d'avril et au mois de septembre, d'autres épreuves, sur des échantillons de poudre pris sur tous les produits de la fabrication du semestre.

Les épreuves sont au nombre de deux : l'épreuve de la dureté et celle de la densité réelle de la poudre.

La première a pour objet de mesurer la quantité de poussier qui peut

être produite dans les transports. Après avoir, au moyen de cribles de divers calibres, vérifié la grosseur des grains, on renferme la poudre en double baril ; puis on fait parcourir au baril un espace de 100 mètres sur des plans inclinés garnis de tasseaux. On tamise la poudre après ce parcours, on la pèse ensuite, et l'on apprécie par la diminution de poids la quantité de poussier qui s'est produite.

L'épreuve de la densité de la poudre a pour objet de faire connaître le rapport du poids de la poudre au poids de l'eau distillée, sous le même volume. Voici les détails de ce procédé :

On remplit d'eau distillée un vase de verre. Soit P le poids de cette eau à 4° . On remplit ensuite le vase d'eau saturée de salpêtre à la même température de 4° . Soit P' le poids de cette eau saturée de salpêtre. P et P' sont évidemment deux nombres proportionnels aux densités de l'eau distillée et de l'eau saturée de salpêtre.

On verse dans le vase rempli d'eau saturée un certain poids de poudre, soit p . Cette poudre déplace un volume d'eau saturée dont il est facile de connaître le poids. Soit p' ce nouveau poids. On conçoit que le poids d'eau distillée déplacé par le même volume de poudre soit à p' dans le rapport des densités, c'est-à-dire dans le rapport de P à P' . Donc la proportion $P' : P :: p' : x$ donnera le poids d'eau distillée qui occupe le même volume que le poids de poudre égal à p . La densité cherchée sera donc $\frac{p}{x}$.

Cette méthode n'est pas d'une exactitude très-rigoureuse, parce que l'eau saturée pénètre dans les pores de la poudre, et détruit en partie les grains. Le mercure n'a point cet inconvénient; on doit donc l'employer quand on veut obtenir plus d'exactitude; mais pour faire pénétrer ce métal dans les interstices des grains de poudre, il faut employer une certaine pression, ou mieux se servir d'une machine pneumatique, ce qui exige des appareils compliqués.

M. Maguin, commissaire des poudres, a employé, pour mesurer la densité, un appareil dans lequel on force le mercure à pénétrer dans les interstices qui existent autour des grains, en les comprimant au moyen d'une colonne de mercure d'une certaine hauteur. Un vase (fig. 75), auquel sont adaptés deux longs tubes de verre s'élevant verticalement, est pesé plein de mercure; puis on le vide, on y place la poudre et on achève de le remplir avec ce même fluide qui doit s'élever dans les tubes à la même hauteur que dans la première opération; on pèse de nouveau: la différence de ce poids et de celui qui a été obtenu dans la pesée précédente n'est autre que la différence de poids de la poudre et d'une quantité de mercure d'un volume égal à celui des grains. La différence des résultats des deux pesées, augmentée du poids de la poudre et divisée par la pesanteur spécifique du mercure, donne donc des volumes des grains de poudre dont on connaît le poids. La grande difficulté qu'on éprouve à prendre la densité de la poudre au moyen du mercure, est de faire pé-

nétrer complètement ce métal dans les interstices des grains de poudre quand ils sont très-fins ; pour y parvenir, il faut exercer de fortes pressions : dans l'appareil de M. Maguin, on produit cette pression au moyen d'une colonne de mercure d'une certaine hauteur. Mais cela rend l'instrument fragile, très-lourd et d'un maniement à la fois pénible et délicat ;

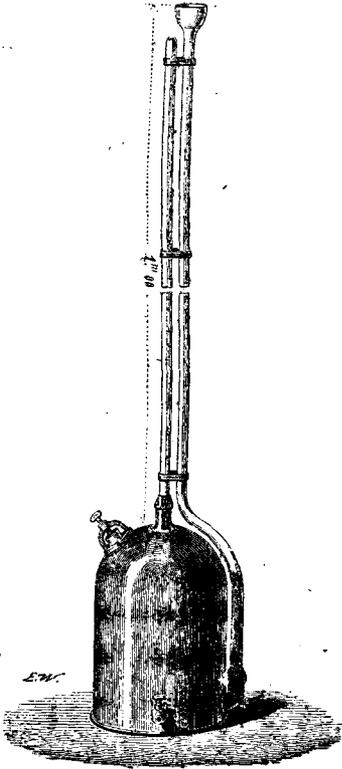


Fig. 75.

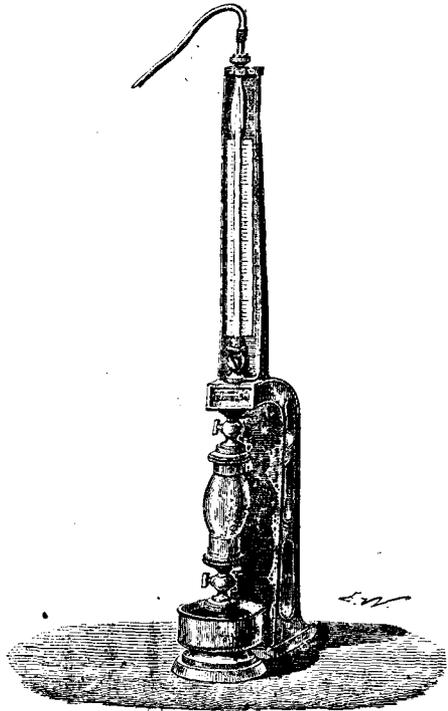


Fig. 76.

les pesées exactes, que la méthode de correction exige, deviennent d'une exécution difficile.

On doit à M. le général Piobert un appareil ingénieux dont nous avons déjà donné la description, et qui permet de déterminer facilement la densité réelle de la poudre au moyen du mercure.

Nous décrirons maintenant le densimètre à mercure de M. Mallet, tel qu'il a été adopté en 1854.

Cet appareil se compose d'un vase d'épreuve à deux tubulures garnies de viroles en fonte (fig. 76), sur chacune desquelles se visse un chapeau en fonte portant un robinet. Deux diaphragmes, l'un garni en peau de chamois pour le bas du vase, l'autre pour la partie supérieure, garni en toile métallique très-fine, se placent à la jonction des viroles et des chapeaux. Au chapeau inférieur se visse un ajutage en fonte à bec effilé. Il commu-

nique par cette partie inférieure, jusqu'au fond d'une cuvette en fonte destinée à contenir le mercure nécessaire à l'opération, et par sa partie supérieure avec un tube barométrique muni à son extrémité inférieure d'une douille taraudée, dans laquelle vient se visser l'extrémité d'un tuyau en caoutchouc en communication avec une machine pneumatique.

La mesure de la densité de la poudre à l'aide de cet instrument étant assez délicate, il est nécessaire de suivre un ordre méthodique dans la série des opérations. Voici comment les dispositions à prendre sont exposées dans le *Règlement sur les épreuves des poudres* du 10 mai 1837.

Faire trois pesées de 100 grammes de chacune des poudres dont on veut avoir la densité, et procéder à l'épreuve de la manière suivante :

1° *Monter le densimètre.* — Garnir de ses deux diaphragmes et de ses chapeaux à robinet le vase à tubulures vide, et visser ce vase par son chapeau inférieur sur la douille placée au-dessous de la platine du support, en intercalant la petite capsule de fer qui s'adapte sur le chapeau; placer la cuvette de fonte sur la table du support et visser l'ajutage à bec effilé au chapeau inférieur du vase; s'assurer que toutes les vis sont convenablement serrées, et élever sur sa cale la cuvette que l'on remplit de mercure.

Établir la communication entre le densimètre et la machine pneumatique au moyen du tuyau en caoutchouc que l'on visse d'une part sur le haut du tube barométrique, et d'autre part sur le nez de la machine pneumatique.

2° *Faire le vide dans l'appareil pour remplir de mercure le vase à tubulures et le tube barométrique.* — Fermer le robinet inférieur du vase, et ouvrir les deux robinets supérieurs, manœuvrer la machine pneumatique jusqu'à ce que le mercure de l'éprouvette reste stationnaire. Ouvrir le robinet inférieur, et le refermer aussitôt que le mercure apparaît dans le bas du vase; manœuvrer de nouveau la machine pneumatique pour amener le mercure de l'éprouvette aussi près que possible de l'équilibre, ouvrir le robinet inférieur pour permettre l'ascension du mercure dans le vase et dans le tube qui le surmonte, dans lequel il s'élève à une hauteur voisine de la hauteur barométrique. Lorsque le mercure a cessé de monter, il faut fermer le robinet inférieur du vase, et rendre l'air dans le haut du tube, en tournant à cet effet l'éprouvette de la machine pneumatique, pour soumettre le mercure renfermé dans le tube et dans le vase à une pression de 2 atmosphères; fermer les deux robinets supérieurs de l'appareil.

3° *Peser le vase plein de mercure.* — Tous les robinets étant fermés, enlever la cale de la cuvette de mercure, dévisser le bec effilé et éloigner la cuvette; dévisser avec précaution le vase à tubulures plein de mercure avec ses deux chapeaux, en le saisissant par les viroles et les robinets, et en ayant soin de ne pas poser les mains sur le verre; enlever la petite capsule et faire tomber le mercure qui reste dans les conduits des chapeaux en dehors des robinets. Placer le vase, toujours garni de ses cha-

peaux, les robinets fermés, sur un petit chevalet en fer fait exprès ; broser et essuyer toutes les parties extérieures du vase, et porter le vase et le chevalet sur l'un des plateaux d'une balance; noter le poids trouvé que l'on appellera P.

Vider le vase sans enlever les chapeaux et en ouvrant seulement les robinets pour faire écouler le mercure par le robinet placé du côté du diaphragme garni d'une grille; dévisser les chapeaux, enlever les diaphragmes et essuyer toutes les parties du vase tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. Ouvrir le robinet placé au bas du tube pour en faire écouler le mercure resté dans ce tube, en ayant soin de placer un vase immédiatement au-dessous de la douille pour recevoir le mercure.

4° *Mettre la poudre dans le vase et le remplir de mercure.* — Mettre en place le diaphragme garni de peau de chamois, et visser le chapeau correspondant; introduire dans le vase, par la tubulure restée libre et à l'aide d'un entonnoir, l'une des pesées de 100 grammes de poudre; placer le diaphragme à grille et le chapeau supérieur du vase; monter l'appareil comme dans l'opération précédente et rétablir la communication entre le densimètre et la machine pneumatique, en tournant l'éprouvette pour la ramener à la position qu'elle doit occuper en effet.

Agir comme il a été dit précédemment, pour faire le vide dans l'appareil et faire monter le mercure dans le vase où il traverse la poudre dont il remplit les interstices pour s'élever ensuite dans le tube à la même hauteur que dans l'opération avec le mercure seul. Lorsque le mercure a cessé de monter, fermer le robinet du haut et rendre l'air une seconde fois, afin de soumettre le mercure à la même pression que dans l'opération précédente.

5° *Peser le vase contenant la poudre et le mercure.* — Opérer comme pour la pesée du vase plein de mercure seul, pour obtenir le poids du vase et du mélange de poudre et mercure, poids que l'on appellera P'. Faire écouler le mercure contenu dans le vase en ouvrant le robinet; dévisser les chapeaux, retirer la poudre avec le mercure, qu'elle a retenu; essuyer toutes les parties du vase et vider le tube barométrique.

Le poids P se détermine généralement au commencement, au milieu et à la fin de chaque séance d'épreuves, en ayant soin de prendre note de la température du mercure à ces trois époques de la séance; la moyenne de ces trois pesées, donnant la valeur moyenne de P, sert pour les calculs relatifs à toutes les opérations de la séance.

Le poids P' se détermine trois fois pour la même poudre avec les trois pesées de 100 grammes préparées à l'avance; la moyenne de ces trois pesées donne la valeur moyenne de P' pour chaque poudre.

Les moyennes des poids P et P' ainsi obtenues, la densité du mercure déterminée pour chaque séance à la température moyenne de cette séance, et le poids de la poudre, donnent les éléments nécessaires pour calculer la densité réelle de chacune des poudres soumises à l'épreuve. Cette densité s'obtient au moyen de la formule :

$$d = \frac{a D}{P - P' + a},$$

dans laquelle d est la densité cherchée de la poudre, a le poids de la poudre, D la densité du mercure à la température moyenne de la séance d'épreuve, déterminée comme il sera dit ci-après, P et P' les poids du vase plein de mercure et du vase plein de mercure et de poudre.

Densité du mercure. — La densité du mercure employé à l'épreuve se détermine au moyen d'un flacon en cristal avec bouchon à l'émeri percé d'un trou. On remplit successivement le flacon de mercure et d'eau distillée, à l'aide d'un entonnoir à bec très-effilé qui descend jusqu'au fond, afin que, le flacon se remplissant par le bas, il ne reste pas de bulles d'air adhérentes à la paroi intérieure.

En pesant le vase plein de mercure et plein d'eau distillée, et retranchant le poids du vase de chacune des pesées, on obtient les poids de 2 volumes de mercure et d'eau distillée, dont le quotient multiplié par la densité de l'eau à la température à laquelle se fait cette opération, donne la densité du mercure à cette température. Pour calculer la densité du mercure à la température des diverses épreuves de poudre, il est commode de ramener la densité connue (déterminée ci-dessus) à ce qu'elle serait à 0°, pour revenir ensuite à celle que prend le mercure aux températures des épreuves de poudre.

Soient :

D_t la densité connue du mercure déterminée à la température :

D_0 la densité du même mercure à la température de 0°;

D_t' et D_t'' les densités cherchées aux températures t' et t'' des épreuves de poudre. On a :

$$D_0 = D_t \left(1 + \frac{t}{5550} \right), \quad \text{d'où : } D_t = D_0 \left(\frac{5550}{5550 + t} \right).$$

On aura de même :

$$D_t' = D_0 \left(\frac{5550}{5550 + t'} \right), \quad D_t'' = D_0 \left(\frac{5550}{5550 + t''} \right).$$

On peut ainsi passer directement de la densité connue du mercure à la température t , à celle qu'il prend aux températures t' et t'' au moyen de la formule :

$$D_t' = D_t \left(\frac{5550 + t}{5550 + t'} \right), \quad D_t'' = D_t \left(\frac{5550 + t}{5550 + t''} \right),$$

qui se déduit des précédentes; mais l'emploi de la première formule, dans laquelle le dénominateur seul change avec la température, rend les calculs plus faciles, lorsqu'on fait l'épreuve d'un grand nombre d'échantillons de poudre.

On a trouvé les nombres suivants pour la densité réelle des diverses poudres :

	Densité au mercure.	Densité à l'eau saturée de salpêtre.
Poudre à canon.....	1,535	1,645
» à mousquet.....	1,540	1,654
» de chasse fine.....	1,725	1,730
» de chasse superfine.....	1,790	1,785
» de chasse extra-fine.....	1,875	1,833
» de mine.....	1,460	1,497

ÉPREUVES D'HYGROMÉTRICITÉ PRÉSCRITES DANS LES POUDRERIES.

Depuis 1835, toutes les poudreries sont tenues de soumettre aux épreuves d'hygrométrie les produits de leur fabrication de chaque semestre; on procède de la manière suivante :

On prend un échantillon de 100 grammes de chaque espèce de poudre, et on l'étend sur des plateaux munis d'un rebord, qui ont des dimensions telles, que l'épaisseur de la couche de poudre ne dépasse pas moyennement 2 millimètres.

On place les plateaux dans un baquet rempli d'eau jusqu'à 0^m,16 des bords, et qui présente une surface double de la surface totale des plateaux. Les plateaux sont posés sur des briques empilées, de manière que le dessous de chaque plateau se trouve à 0^m,027 au-dessus de la surface de l'eau.

Un couvercle de planches de chêne recouvre le baquet; il est garni de peau de mouton dans les endroits qui portent sur les bords du baquet, et il est chargé de poids pour empêcher que l'air ne pénètre dans l'intérieur.

Le baquet est placé dans une pièce fraîche, dont la porte ferme bien, afin d'éviter tout mouvement d'air pendant l'exposition des poudres à l'humidité.

Au bout de vingt-quatre heures, on pèse les échantillons, et l'on prend note de l'augmentation du poids de chacun d'eux. Cette opération est répétée après deux, quatre, six, huit jours, et même plus, jusqu'à ce que la poudre soit complètement détériorée; on écrit chaque fois, sur le registre des épreuves, les résultats des pesées et les différentes circonstances de détérioration des grains qu'on a pu observer.

ANALYSE DE LA POUDRE.

Pour analyser la poudre, on commence par déterminer la quantité d'eau qu'elle contient, en la desséchant à 100°, dans une étuve ou dans un tube traversé par un courant d'air, 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 du 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. 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 introduire le mélange épuisé par l'eau et desséché, dans un tube de verre sur lequel on a soufflé deux boules assez rapprochées l'une de l'autre; on fait passer dans l'intérieur du tube un courant d'hydrogène sec. La boule qui contient le mélange est chauffée au moyen d'une lampe à l'alcool; le soufre distille et vient se condenser dans la boule vide; quand il ne se volatilise plus de soufre, on laisse refroidir le tube dans le courant d'hydrogène, on le coupe entre les deux boules et l'on pèse le charbon qui constitue le résidu. Le poids du soufre s'obtient par différence.

La méthode précédente ne comporte pas une très-grande exactitude. Il est plus simple, et aussi plus exact, de traiter la poudre soit immédiatement, soit après en avoir séparé le nitre, par des dissolutions bouillantes de monosulfures ou de sulfites alcalins, qui dissolvent le soufre et laissent le charbon dont on peut facilement déterminer le poids et examiner les propriétés.

Il est important que les sulfures de potassium ou de sodium employés pour dissoudre le soufre soient exempts de potasse ou de soude libres, car ces alcalis agiraient sur un acide organique particulier (acide ulmique) que contient le charbon roux, et en détermineraient la dissolution.

Le sulfure de carbone dissous dans l'éther ou dans l'alcool enlève également le soufre contenu dans la poudre et peut être employé pour déterminer le poids du charbon qu'elle renferme.

Le charbon, une fois séparé du nitre et du soufre, séché avec soin et pesé, doit être soumis à l'analyse dans l'appareil dont on se sert pour déterminer la composition des matières organiques. Cette analyse est surtout importante dans l'examen d'une poudre faite avec des charbons roux, qui contiennent de l'oxygène et de l'hydrogène dont la présence exerce une grande influence sur la combustibilité de la poudre.

Le mode de dosage du soufre qui est le plus exact consiste à transformer ce corps en sulfate de potasse, au moyen d'un mélange de nitre et de carbonate de potasse, et à déterminer ensuite la quantité de sulfate de potasse produite, en précipitant ce sel par un sel de baryte soluble. Comme l'action 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, corps inerte dont la présence modère 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, ainsi que l'azotate de potasse qui a pris naissance dans la réaction. 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 contenait la poudre. (GAY-LUSSAC.)

La propriété que possède le permanganate de potasse, de transformer le soufre en acide sulfurique, donne une méthode facile pour doser le soufre. On pèse très-exactement 1 gramme de poudre, on la dessèche dans une étuve ou dans un courant d'air sec à 100°, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids; on détermine ainsi la quantité d'eau, on introduit ensuite la matière desséchée dans un petit matras en verre avec une dissolution saturée de permanganate de potasse, on porte la liqueur à l'ébullition et l'on continue l'action de la chaleur en ajoutant de temps en temps du permanganate, jusqu'à ce que le mélange conserve une teinte persistante.

Tout le soufre contenu dans la poudre est alors changé en acide sulfurique et le charbon en acide carbonique; la liqueur tient en suspension de l'oxyde de manganèse; on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et l'on fait bouillir jusqu'à ce que l'oxyde soit complètement dissous, ce qui n'exige que quelques minutes. Si l'oxyde tardait à se dissoudre, c'est que la liqueur serait trop étendue; il faudrait la concentrer par l'évaporation, et ajouter de nouveau de l'acide chlorhydrique.

On verse ensuite dans la liqueur un faible excès de chlorure de baryum, de manière à précipiter tout l'acide sulfurique, on ajoute un peu d'acide azotique, puis on fait bouillir, afin de donner de la cohérence au précipité de sulfate de baryte.

Il ne reste plus qu'à laver le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus l'azotate d'argent et le calciner dans une capsule de platine. (MM. CLOEZ et GUIGNET.)

APPLICATIONS DIVERSES DE LA POUDRE.

Nous allons donner, sur la fabrication et la composition des cartouches, des mèches, des étoupilles, des fusées et des feux d'artifices, quelques indications succinctes que nous empruntons au Manuel du poudrier et de l'artificier de M. le colonel Vergnaud.

Cartouches à balles. — Une cartouche en papier, renfermant de la poudre en grains et une balle de plomb, compose la cartouche à fusil et à pistolet.

Le papier aluné et satiné semble sous tous les rapports le papier le plus convenable pour la fabrication des cartouches. Quel que soit d'ailleurs le papier que l'on emploie, il doit avoir du corps, être bien collé, d'un grain égal et doux au toucher. La rame de 500 feuilles ne doit avoir que 59 à 68 millimètres d'épaisseur. Le papier de dimension convenable pour les cartouches à fusil est celui qui a 284 millimètres de hauteur,

sur 203 millimètres, feuille fermée. On commence par couper la feuille dans son pli; on replie chaque moitié que l'on coupe dans ce nouveau pli; on obtient ainsi quatre rectangles que l'on plie diagonalement depuis 58 millimètres de l'angle intérieur de droite jusqu'à 58 millimètres de l'angle supérieur de gauche; on coupe suivant ce pli diagonal et la feuille entière est ainsi divisée en huit trapèzes, ayant 14 centimètres de hauteur, 14 centimètres de longueur à la base, et 58 millimètres au sommet.

Pour rouler les cartouches, on place un mandrin sur le papier, de manière que son extrémité arrondie soit du côté de la plus grande base du trapèze; on roule alors fortement le papier sur le mandrin, dont l'extrémité creusée reçoit la balle et la loge dans le cartouche, pendant qu'il se forme, en commençant par le côté qui fait angle droit avec les bases; on laisse passer la balle du côté de la plus grande base, d'environ 13 millimètres; on fait quatre plis sur la balle en commençant par l'angle aigu du trapèze, qu'on serre et qu'on arrondit sur l'extrémité du mandrin, au moyen d'un dé, puis on retourne le mandrin, de manière que la balle soit en l'air et que l'extrémité arrondie du mandrin, ou baguette à rouler, porte sur la table; on coiffe le cartouche avec un dé; et l'on frappe deux fois sur la table en appuyant sur le dé; on retire alors le mandrin, et, pour que le cartouche achevé soit bien solide, il faut qu'en le saisissant par l'extrémité opposée à la balle, lorsque le mandrin est retiré, on puisse le frapper sur la table, sans que la balle puisse s'échapper.

Le remplissage des cartouches se fait en les rangeant dans une caisse; et plaçant un entonnoir qui ne pénètre que de 5 à 7 millimètres dans le cartouche; on remplit de poudre la mesure contenant la charge voulue; et on verse ainsi, à l'aide de l'entonnoir, la poudre sur la balle; on y tasse doucement, et pour fermer le cartouche, on le plie immédiatement au-dessus de la poudre, de manière que ce pli ramène le papier parallèlement au niveau de la poudre, ce qui donne au papier excédant la forme d'un triangle, et on replie de nouveau le papier, afin que le plus grand côté de ce triangle devienne parallèle au corps du cartouche. On s'assure de la justesse des cartouches en les faisant passer dans un bout du canon de fusil auquel elles sont destinées; puis on en fait des paquets de quinze ou de dix, en opposant alternativement le côté des balles, et en les enveloppant d'une feuille de papier qu'on replie des deux bouts, et qu'on lie avec de la ficelle passée en croix sur le milieu de la hauteur et de la largeur. Un paquet de cartouches bien fait a 95 millimètres de longueur, 65 millimètres de largeur et 23 centimètres d'épaisseur. Le paquet de 10 cartouches pèse environ 0^{kil},382; 1,000 cartouches pèsent 38 kilogrammes. Cent mille cartouches, pour lesquelles il faut 36 rames et demie de papier, exigent : 352^{kil},443 de plomb en balles, de 39 au kilogramme; 4764^{kil},222 de poudre chargée au $\frac{1}{80}$ du kilogramme et 14^{kil},685 de ficelle.

Cartouches à boulets. — La cartouche à boulet se compose de la réu-

nion du sachet de serge qui contient la poudre, avec les boulets en fonte de fer et du sabot cylindre, en bois léger d'aune ou de peuplier, à rainure en dehors et creusé en dedans, qui sert à loger le boulet.

On choisit ordinairement, pour la confection des sachets des étoffes de laine pour éviter le charbonnement dangereux des étoffes de fil.

Le sabot est un cylindre creusé à sa surface supérieure d'une cavité égale au quart du boulet ; sa base est un peu plus arrondie pour qu'elle entre plus facilement dans le sachet ; à 5 centimètres de cette base, on pratique une rainure pour l'étranglement du sachet. On ne saurait trop recommander de ne se servir que de bois parfaitement sec pour la construction des sabots, quand même les sabots ne devraient pas être employés de suite à la confection de cartouches à boulet. L'ensabotage des boulets se fait de la manière suivante : L'ensaboteur loge la partie du boulet qui présente le plus d'aspérités dans la cavité du sabot ; frappe sur la base du sabot quelques coups de marteau, pour le faire appliquer sur le boulet ; juge par le son, s'il a rempli cette condition, et, s'il ne peut y parvenir, essaie un autre sabot. Il applique dans la rainure l'extrémité d'une bandelette de fer-blanc non fendue, avec la panne du marteau, la perce, enfonce un clou, fixe de même l'autre extrémité, et casse l'excédant, il cloue une bandelette fendue et fait serrer les bandelettes sur le boulet et le rebord du sabot. En variant la hauteur du sabot, on ménage l'âme de la bouche à feu, en empêchant le boulet de creuser un logement près de la charge et prévenant ses battements sur les mêmes points des parois de l'âme.

Un atelier pour monter les cartouches à boulets se compose de : 1 remplisseur, 1 aide, 2 tasseurs, 12 monteurs et 2 pourvoyeurs.

Après avoir rempli à l'aide d'un entonnoir, avec la mesure de calibre, le sachet de poudre, on l'y tasse fortement, en empoignant le sachet d'une main par son ouverture, tandis que du plat de l'autre main on frappe tout autour principalement vers le fond et sur la couture, jusqu'à ce que la poudre et le sachet forment un tout également compacte et d'une dureté suffisante ; le tasseur présente alors le sachet tassé à la petite lunette à calibrer dans laquelle il doit passer juste et sans laisser plus de 6 millimètres de jeu. Si cette condition n'est pas remplie, le sachet est vidé et mis au rebut. Les monteurs sont distribués par couples, à cheval sur un banc, et se faisant face. L'un d'eux ouvre le sachet, et égalise la poudre ; le second introduit le sabot garni de son boulet par l'ouverture du sachet, jusqu'à ce qu'il soit bien placé sur la poudre ; on serre l'étoffe sur ce sabot, et l'on fait une première ligature entre le sabot et le boulet ; on rabat le bout ouvert du sachet sur le sabot, et l'on fait une seconde ligature dans la rainure du sabot ; on fait enfin une troisième ligature sur la poudre à 14 millimètres de la rainure. Les deux premières ligatures servent à attacher solidement le sachet au sabot ; la troisième sert à empêcher la poudre de remonter entre le sabot et le boulet.

Les pourvoyeurs passent les cartouches dans la grande lunette à cali-

brer, les couchent à plat dans la civière et les portent dans le magasin; celles qui ne passent pas dans la grande lunette sont rendues aux monteurs, qui coupent aussitôt les ligatures et les montent de nouveau.

La cartouche à balles, ou cartouche à mitraille, que l'on emploie dans les canons et dans les obusiers de bataille, se compose du sachet de serge qui contient la poudre, et de la boîte en fer-blanc dans laquelle sont rangées les balles de fer battu.

La boîte cylindrique en fer-blanc est fermée à l'une de ses extrémités par un culot de fer, sur lequel le fer-blanc est replié; on y range les balles par couches, en remplissant les intervalles de sciure de bois bien sèche, et en les affermissant autant que possible, pour empêcher toute espèce de ballonnement. On ferme la boîte par un couvercle épais de tôle de fer garni d'un anneau, qui s'appuie sur la dernière rangée de balles; on fixe le couvercle en rabattant le bord supérieur du fer-blanc entaillé à cet effet.

Gargousses. — Le sac destiné à enfermer la poudre se nomme gargousse, quand il est de papier ou de parchemin. Les gargousses ne s'emploient que pour le service des pièces de places ou de côtes ou dans les écoles et les réjouissances.

Le papier le plus convenable est celui que l'on nomme gris-blanc; il doit être très-bien collé, et sa largeur ordinaire, feuille ouverte, est de 54 centimètres à 62 centimètres; sa hauteur, pour les gargousses du calibre de 24, doit être au moins de 43 centimètres. On ne se sert plus de gargousses en parchemin que pour tirer à boulets rouges et dans l'artillerie de marine. Quand on manque de parchemin, on met deux gargousses l'une dans l'autre.

Mèche ou corde à feu. — La mèche à feu est un cordage de chanvre ou de lin qui a la propriété de conserver le feu en le propageant d'un de ses bouts à l'autre; on en faisait une grande consommation pour le service de l'artillerie avant l'emploi des étoupilles fulminantes. On transforme le cordage en mèche à feu, en le faisant bouillir dans une dissolution de potasse, d'acétate ou d'azotate de plomb.

Mèche à étoupe ou de communication. — Cette mèche sert à amorcer tous les artifices et à communiquer le feu d'un endroit à un autre. C'est une mèche formée par la réunion de plusieurs brins de coton imbibés et recouverts d'une composition plus ou moins vive, formée de pulvérin, ou d'un mélange de pulvérin et de soufre, humecté avec de l'eau-de-vie, du vinaigre, de l'alcool, de l'essence de térébenthine ou même de l'eau pure à laquelle on donne de la consistance avec une petite quantité de gomme arabique. Enfin on peut colorer le feu de la mèche de communication, en y ajoutant l'une des compositions de feux colorés que nous donnerons plus loin. Il faut pour confectionner 100 mètres de mèches à étoupilles :

Pulvérin	6,000 grammes,
Eau-de-vie	5,000 —
Gomme arabique	75 —
Coton	400 —

Voici la composition de différents mélanges pour mèches à étoupilles :

COMPOSITION ANCIENNE.		COMPOSITION VIVE, ANCIENNE.	
Charbon.....	3 p.	Pulvérin	4 p.
Pulvérin.....	12	Salpêtre.....	1
Salpêtre.....	4		
Soufre.....	2		
	<hr/>		<hr/>
	21 p.		5 p.
COMPOSITION TRÈS-VIVE, NOUVELLE.		COMPOSITION TRÈS-LENTE.	
Pulvérin.....	9 p.	Pulvérin	8
Mercuré fulminant....	1	Soufre	2
	<hr/>		<hr/>
	10 p.		10 p.

Étoupille. — L'étoupille est une petite fusée d'amorce en roseau qui se loge dans la lumière des bouches à feu, et qui sert en France à enflammer la charge. Chez quelques autres nations, on remplace les roseaux par des tubes métalliques ; mais ces tubes ont l'inconvénient d'engorger parfois la lumière, et leurs éclats peuvent même blesser les yeux des canonniers. En Autriche le tube qui renferme la pâte d'amorce est en cuivre, surmonté d'un godet de même métal ; en Prusse, il est en fer-blanc, muni d'un godet de même métal ; en Saxe, il est formé d'un roseau et d'un petit godet en bois. Ces petits tubes sont remplis d'une pâte peu épaisse faite en France de pulvérin et d'eau-de-vie.

Voici quelques compositions étrangères :

Autriche.		Prusse.		Angleterre.	
Antimoine.....	3p.	Alcool.....	2 p.	Pulvérin.....	13 p.
Pulvérin.....	11	Poudre fine de chasse	22	Salpêtre.....	14
Salpêtre.....	7	Pulvérin.....	18	Soufre.....	5
Soufre.....	2		<hr/>		<hr/>
	23p.		42 p.		32 p.

COMPOSITION VIVE.

Antimoine.....	1 partie.
Charbon.....	1 —
Pulvérin.....	6 —
Salpêtre.....	3 —
Soufre.....	1 —
	<hr/>
	12 parties.

Lances à feu. — Les lances à feu sont des cartouches ou fourreaux de papier, roulés, collés et remplis d'une composition combustible qui a la propriété de ne pas s'éteindre, malgré la pluie, à moins qu'on n'en coupe la partie qui brûle, ou qu'on ne la secoue fortement, ce qui même ne réussit pas toujours ; elles dardent abondamment un feu ardent, vif et pénétrant, qui détermine la prompte inflammation du corps qu'elles tou-

chent. Voici diverses compositions qui servent à préparer les lances à feu,

France.

	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.
Pulvérin.....	3	1	1
Salpêtre.....	32	6	16
Soufre.....	16	3	8
Antimoine.....	»	»	1
	<u>51</u>	<u>10</u>	<u>26</u>

Autriche.

Antimoine.....	5
Pulvérin.....	7
Salpêtre.....	29
Soufre.....	5
Huile volatile de térébenthine.....	10
	<u>47</u>

Prusse.

Pulvérin.....	30
Salpêtre.....	80
Soufre.....	30
Huile d'olives....	0,3
	<u>140,3</u>

Angleterre.

Amidon.....	2
Alun.....	7
Pulvérin.....	39
Résine.....	27
Salpêtre.....	21
Soufre.....	15
Huile de lin.....	3
	<u>114</u>

COMPOSITIONS DIVERSES.

	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 4.	N ^o 5.	N ^o 6.	N ^o 7.
Pulvérin.....	2	4	4	5	6	»	2
Salpêtre.....	4	8	1	1	16	16	10
Soufre.....	1	3	2	3	7	8	3
Charbon.....	»	»	»	»	»	3	»
	<u>7</u>	<u>15</u>	<u>7</u>	<u>9</u>	<u>29</u>	<u>27</u>	<u>15</u>

Fusées. — Les fusées qui servent à communiquer le feu en un temps déterminé aux matières incendiaires contenues dans les projectiles creux et à la poudre qui les fait éclater, doivent être faites en bon bois, très-sec et sans nœuds. Le noyer, le tilleul, le frêne, le hêtre et l'orme, sont les bois qui conviennent le mieux.

Voici les divers mélanges employés pour charger ces fusées.

France.

	Guerre n ^o 1.	Guerre n ^o 2.	Marine n ^o 3.
Antimoine.....	1	»	»
Pulvérin.....	6	3	490
Salpêtre.....	4	2	294
Soufre.....	2	1	216
	<u>13</u>	<u>6</u>	<u>1000</u>

Autriche.

Pulvérin.....	4
Salpêtre.....	2
Soufre.....	1
	<u>7</u>

Prusse.

	2
	2
	1
	<u>5</u>

Angleterre.

	9
	6
	5
	<u>20</u>

COMPOSITIONS DIVERSES.

	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 4.	N ^o 5.	N ^o 6.
Pulvérin.....	5	5	7	4	10	1
Salpêtre.....	3	3	4	3	6	4
Soufre.....	2	1	3	2	3	2
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	10	9	14	9	19	7

Lorsque l'on doit transporter en campagne des projectiles creux chargés, on garantit leurs fusées de l'humidité en trempant toute la partie de la fusée qui excède la surface du projectile, dans le mélange suivant :

Poix noire.....	32 parties.
Poix blanché.....	16 —
Huile de Jin.....	6 —
Suif.....	1 —
	<hr/>
	55 parties.

Roche à feu.— La roche à feu est une composition incendiaire très-anciennement connue et qu'on emploie dans un grand nombre d'artifices de guerre ; l'intensité de sa flamme détermine l'ignition rapide du bois et des autres substances combustibles avec lesquelles elle se trouve en contact ; elle y adhère avec ténacité, et les pénètre d'un feu violent et durable ; l'eau ne peut l'empêcher de brûler quand elle est contenue dans un tube perméable, et elle ne s'éteint jamais alors sans être en totalité consumée. La roche à feu n'a pas la même composition dans tous les pays, ainsi que l'indiquera le tableau suivant :

France.

	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 4.	N ^o 5.
Antimoine.....	»	»	»	»	»
Poudre en grains.....	4	3	»	3	1
Pulvérin.....	4	4	3	4	1
Salpêtre.....	»	4	1	4	1
Soufre.....	28	16	5	10	4
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	36	27	9	21	7

Autriche.

Antimoine.....	100
Étoupilles ardentes.....	14
Poudre en grains.....	24
Soufre.....	21
Salpêtre.....	18
	<hr/>
	177

Prusse.

Poudre.....	20
Pulvérin.....	2
Soufre.....	20
	<hr/>
	42

Fusées de signaux et de réjouissance. — Les fusées de signaux sont des cartouches de papier, de carton, de bois ou de métal, remplis de diverses compositions d'artifices dont la combustion détermine le vol rapide dans

l'air ; ce vol irrégulier est changé en un mouvement ascensionnel très-prononcé, au moyen d'une baguette directrice dont on garnit la fusée.

Fusées à la Congrève ou rochette. — Cet engin de guerre, est une fusée volante de grande dimension à l'extrémité antérieure de laquelle on ajoute une grenade, un obus ou des matières inflammables.

Voici la composition des diverses fusées :

France.

FUSÉES DE SIGNAUX.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Charbon.....	15	3	9	2
Pulvérin.....	»	1	»	2
Salpêtre.....	32	8	16	4
Soufre.....	8	2	4	1
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	55	14	29	9

FUSÉES DE RÉJOUISSANCE.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	N° 6.	N° 7.
Charbon.....	4	2	8	2	3	9	11
Fonte de fer..	»	»	»	»	»	»	10
Pulvérin.....	1	»	4	»	»	»	»
Salpêtre.....	10	»	17	11	8	20	20
Soufre.....	2	1	3	1	1	3	5
	<hr/>						
	17	7	32	14	12	32	50

Angleterre.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Charbon.....	3	8	10
Salpêtre.....	8	5	27
Soufre.....	2	3	6
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	13	16	43

Autriche.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Charbon de hêtre ou de tilleul.....	1	1	150
Pulvérin.....	10	7	2
Salpêtre.....	50	7	5
Soufre.....	22	2	2
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	92	17	164

M. Vergnaud donne la composition suivante comme la plus convenable :

Charbon.....	20 p.
Salpêtre.....	55
Soufre.....	16,50
Mercure fulminant.....	7
Amidon.....	1,50
	<hr/>
	100,00

POUDRE A TIRER.

FUSÉES INCENDIAIRES A LA CONGRÈVE.

	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.	No 7.	No 8.	No 9.	No 10.
Charbon.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Chlorate de potas.	14	16	18	4	5	6	7,50	9	10	12
Salpêtre.....	7	8	10	2	2,50	3	3,25	4,50	5	6
Soufre.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	<u>23</u>	<u>26</u>	<u>30</u>	<u>8</u>	<u>9,50</u>	<u>11</u>	<u>12,75</u>	<u>15,50</u>	<u>17</u>	<u>20</u>

FUSÉES DE SAUVETAGE.

Salpêtre.....	410
Soufre.....	555
Pulvérin.....	5
Charbon.....	30
	<u>1000</u>

COMPOSITION DES DIFFÉRENTS FEUX D'ARTIFICE.

PLUIES DE FEU ORDINAIRES.

	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.
Charbon.....	3	5	1	1	»
Gommes.....	»	»	1	»	»
Limaille d'acier.....	»	»	»	»	4
Pulvérin.....	16	16	16	2	16
Noir de fumée.....	»	»	1	1	»
Salpêtre.....	»	8	1	8	1
Soufre.....	»	4	1	4	1
Zinc.....	»	»	»	»	1
	<u>19</u>	<u>33</u>	<u>21</u>	<u>16</u>	<u>23</u>

En y ajoutant de l'azotate de strontiane et en les humectant en outre d'alcool saturé de chlorate de strontiane, la pluie de feu se colore en rouge plus ou moins foncé.

JETS DE FEU ORDINAIRES.

	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.
Antimoine.....	»	»	1	1
Charbon fin.....	3	4	2	4
Pulvérin.....	16	16	16	12
Soufre.....	»	»	»	6
	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>19</u>	<u>23</u>

JETS DE FEU BRILLANTS.

	Étincelants.			
	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.
Limaille de fer.....	1	1	5	7
Pulvérin.....	4	4	18	16
Salpêtre.....	»	»	2	1
Soufre.....	»	1	»	1
	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>25</u>	<u>25</u>

JETS DE FEU COLORÉS.

	Blanc.			Bleuâtre.			Verdâtre.	Rougeâtre.	Vert.
	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.			
Arsenic.....	»	»	»	»	»	»	»	»	2
Azotate de baryte....	»	»	»	»	»	»	»	»	77
Charbon.....	»	»	»	»	»	»	»	»	3
Chlorate ou azotate de potasse.....	8	1	4	1	2	4	»	»	5
Cuivre.....	»	»	»	»	»	»	1	»	»
Pulvérin.....	14	8	16	8	4	8	5	15	»
Soufre.....	2	»	3	4	3	4	»	»	13
Azotate de strontiane.	»	»	»	»	»	»	»	4	»
Zinc.....	»	»	»	»	5	17	»	»	»
	24	9	23	13	14	33	6	19	100

ÉTINCELLES.

	Ordinaires.	Rayonnantes.
Alcool.....	1	2
Camphre.....	2	2
Coton.....	1	1
Pulvérin.....	1	2
Azotate ou chlorate de potasse.....	1	1
Zinc.....	»	1
Mercuré fulminant.....	»	1,40
Amidon.....	»	0,30
Soufre.....	»	0,30
	6	11,00

Après avoir mélangé ces substances avec une spatule, et formé ainsi une composition bien homogène, on ajoute l'alcool de manière à former une pâte liquide, dont on imbibe de petites pelotes de coton que l'on roule dans du pulvérin sec.

ÉTOILES.

	Ordinaires.		Très-brillantes.	
	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 4.
Alcool.....	1	10	»	1.
Antimoine.....	1	13	2	1
Cristal.....	2	11	»	21
Gomme.....	»	15	»	1
Pulvérin.....	3	17	5	2.
Azotate ou chlorate de potasse.	8	100	16	15
Soufre.....	4	50	8	6
Zinc.....	»	»	»	2
	19	216	31	59

On forme à l'aide de l'alcool une pâte très-ferme qu'on étend sur une table, et qu'on aplatit jusqu'à l'épaisseur de 8 à 11 millimètres, on découpe dans cette pâte, soit au couteau, soit à l'emporte-pièce, des carrés

POUDRE A TIRER.

ou des rondelles de 4 à 5 millimètres, destinés à former des étoiles ;
on les saupoudre de pulvérin sec et on laisse sécher à l'ombre.

FEUX CHINOIS.

	Ordinaires.			Très-brillants.			
	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 4.
Charbon.....	»	1	3	4	»	1	»
Fonte de fer.....	2	2	7	5	3	»	3
Pulvérin.....	16	4	16	8	4	8	8
Azotate ou chlorate de potasse.....	3	4	»	6	4	1	2
Soufre.....	1	1	3	6	1	1	1
	<u>22</u>	<u>12</u>	<u>29</u>	<u>29</u>	<u>12</u>	<u>11</u>	<u>14</u>

FLEURS DE JASMIN.

	Ordinaires.		Très-brillants.	
	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 1.	N ^o 3.
Acier.....	6	5	5	4
Pulvérin.....	16	16	16	20
Azotate ou chlorate de potasse..	1	1	1	1
Soufre.....	1	1	1	1
Zinc.....	»	»	»	1
	<u>24</u>	<u>23</u>	<u>23</u>	<u>30</u>

FEU ROUGE.

Azotate de strontiane.....	48
Chlorate de potasse.....	30
Soufre.....	16
Noir de fumée.....	6
	<u>100</u>

FEU JAUNE.

Bicarbonate de soude.....	1
Sulfate de strontiane.....	1
Chlorate de potasse.....	4
Soufre.....	2
	<u>8</u>

FEU VIOLET.

Carbonate de cuivre.....	5
Calomel à la vapeur.....	3
Azotate de strontiane.....	20
Chlorate de potasse.....	43
Soufre.....	29
	<u>100</u>

FEU BLEU.

Sulfate de cuivre ammonia- cal desséché.....	4
Chlorate de potasse.....	12
Soufre.....	4
	<u>20</u>

FEU VERT.

Azotate de baryte.....	48
Chlorate de potasse.....	36
Soufre.....	15
Noir de fumée.....	0,66
Calomel à la vapeur.....	0,34
	<u>100,00</u>

FEU BLANC.

Salpêtre.....	45
Soufre lavé.....	24
Pulvérin.....	16
Mercure fulminant.....	5
Cristal pulvérisé.....	10
	<u>100</u>

FLAMMES DE BENGALÉ.

	Ordinaires.		Étincelants.			
	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 4.
Antimoine.....	1	1	1	1	1	1
Mercure fulminant....	»	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Amidon.....	»	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Soufre.....	2	4,30	2,30	1,30	1,30	1,30
Salpêtre.....	5	4	5	6	4	4
Zinc.....	»	»	»	»	»	2
	8	11,00	10,00	10,00	10,00	10,00

MÈCHES COLORÉES.

	Verdâtre.	Bleuâtre.	Rougeâtre.
Antimoine.....	1	2	»
Limaille de cuivre.....	3	»	»
Soufre.....	48	45	45
Azotate de strontiane....	»	»	7
Zinc.....	»	5	»
	52	52	52

LANCES COLORÉES.

	Blanches.		Jaunes.		Bleues.	Roses.
	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 1.	N ^o 2.		
Ambre.....	»	»	3	»	»	»
Antimoine.....	»	»	»	»	2	»
Charbon fin.....	»	»	»	»	»	2
Cristal pulvérisé..	2	1	»	»	»	»
Noir de fumée....	»	»	»	»	»	1
Pulvérin.....	4	4	6	8	»	»
Salpêtre.....	24	16	4	16	4	4
Sel marin.....	»	»	»	6	»	»
Soufre.....	6	1	1	12	1	»
	36	22	14	42	7	7

FEUX DE THÉÂTRE.

	Pluies de feu.		Feux imit. la foudre.	
	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 1.	N ^o 2.
Charbon de chène.....	5	2	Antimoine.....	1
— de terre.....	5	»	Mercure fulminant....	»
Fonte de fer.....	»	10	Amidon.....	»
Pulvérin.....	32	16	Pulvérin.....	32
Salpêtre.....	16	8	Salpêtre.....	12
Soufre.....	8	4	Soufre.....	6
	66	40		51
				25,00

FEUX COLORÉS.

	Rouge.	Vert.	Blanc indien.
Sulfure d'antimoine	4	"	"
Arsenic.....	"	2	"
Sulfure d'arsenic	2	"	2
Charbon.....	1	3	"
Azotate de baryte.....	"	77	"
— de potasse.....	10	10	24
— de strontiane.....	40	"	"
Soufre.....	43	13	7
	<u>70</u>	<u>105</u>	<u>33</u>

FEUX DE SENTEUR POUR TIRER SUR TABLE.

	FEU						
	Brillant.	Jasmin.	Aurore.	Bianc.	Rayonn.	Pluie d'arg.	Chinois.
Limaille d'acier....	5	5	"	"	3	4	5
Pulvérin.....	28	28	14	14	28	28	15
Poudre d'or.....	"	"	2	"	"	"	"
Salpêtre.....	3	4	3	9	3	4	4
Soufre.....	"	1	"	1	"	1	2
Ambre.....	1	1	1	"	1	1	1
Benjoin.....	2	2	2	4	2	2	2
Camphre.....	1	1	4	2	1	1	1
Charbon de tilleul.	4	4	4	1	4	4	4
Encens.....	1	1	1	4	1	1	1
Gomme de genièvre	2	2	2	"	2	2	2
Mastic.....	1	1	1	"	1	1	1
Oliban.....	1	1	1	"	1	1	1
Storax calamite...	2	2	2	4	2	2	2
	<u>51</u>	<u>53</u>	<u>37</u>	<u>39</u>	<u>49</u>	<u>52</u>	<u>41</u>

SODIUM

ÉQUIVALENT : Na = 287,50.

HISTORIQUE. — Le sodium a été isolé par Davy en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, Gay-Lussac et Thenard ont démontré qu'on peut obtenir le sodium par l'action du fer sur la soude sous l'influence d'une température encore plus élevée que celle qu'on emploie pour la préparation du potassium (1).

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.

PROPRIÉTÉS. — Le sodium est d'un blanc d'argent, d'un éclat métallique, quand il est récemment coupé; mais il se ternit immédiatement au contact de l'air. Sa densité est représentée par 0,972. Il est mou comme la cire à la température ordinaire : à -20° , il possède une certaine dureté. Il entre en fusion à 90° , et se volatilise à une température d'un rouge vif; le sodium est donc 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 dégagement d'hydrogène; mais la chaleur produite par la réaction de ce métal sur l'eau n'étant pas aussi élevée 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 les mouvements 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.

Le sodium peut être fondu en présence de l'air, il ne s'enflamme qu'à une température très-voisine du rouge.

Le sodium décompose, à l'aide de la chaleur, le protoxyde d'azote; il se forme du peroxyde de sodium; si le protoxyde d'azote est en excès et que son action soit prolongée, il peut se former de l'azotite de soude. Le sodium est sans action sur le deutoxyde d'azote.

(GAY-LUSSAC et THENARD.)

(1) Nous rappellerons que le procédé d'extraction du potassium et du sodium à l'aide du carbonate de potasse ou de soude et du charbon, généralement attribué à M. Brunner, a été communiqué à l'Institut, par Curaudeau, en 1808. Cette découverte est consignée dans le *Moniteur* du 26 avril 1808 et dans le *Journal de Physique*, cahier d'avril de la même année.

Le sodium agité avec du mercure dans un petit verre, forme un amalgame solide en dégageant de la chaleur et de la lumière.

Les autres propriétés du sodium se rapprochent entièrement de celles du potassium.

PRÉPARATION. — Le sodium était extrait autrefois comme le potassium; mais on a apporté dans les procédés d'extraction de ce métal, d'importants perfectionnements que nous allons décrire d'une manière détaillée.

La méthode de fabrication est fondée sur la réaction que produit avec le charbon le carbonate de soude. Voici la composition d'un mélange dont on peut se servir dans les laboratoires et qui donne d'excellents résultats :

Carbonate de soude.....	717
Charbon de bois.....	175
Carbonate de chaux.....	108
	1000

On réduit en poudre le carbonate de soude desséché, le carbonate de chaux et le charbon; on en fait une pâte avec de l'huile, et on calcine ces matières dans une bouteille à mercure coupée qui sert de creuset et que l'on bouche convenablement. On peut, au lieu de charbon de bois, employer la houille; le mélange se compose alors de :

Carbonate de soude.....	20
Houille.....	9
Carbonate de chaux.....	3
	32

Le carbonate de soude doit provenir de cristaux de soude fortement séchés et broyés finement; le sel de soude ne peut pas être substitué aux cristaux de soude : il altère toujours les appareils.

Pour qu'un mélange donne de bons résultats, il ne faut pas qu'à la température où se fait le sodium, il fonde au point de devenir liquide, ce qui entraverait le dégagement des gaz. Cependant, il doit être susceptible de prendre l'état pâteux, de manière à pouvoir se mouler sur la paroi inférieure du vase de fer dans lequel on le chauffe. La chaleur latente considérable qu'exigent l'oxyde de carbone et le sodium pour se développer à l'état gazeux est une cause de refroidissement qui empêche la combustion du fer des appareils. Lorsqu'on introduit du sel de soude dans le mélange, celui-ci, quelle que soit sa composition, fond toujours; les gaz y déterminent une sorte d'ébullition, et les ouvriers disent que les appareils *crachent*. C'est là le caractère d'un très-mauvais mélange.

Il faut que la houille soit sèche et à longue flamme, celle de Charleroi est la meilleure. La houille agit comme réducteur; elle fournit en outre pendant presque toute l'opération des carbures d'hydrogène, et, à la fin, de l'hydrogène pur, qui contribuent à emporter rapidement la va-

peur de sodium dans les récipients et à préserver le métal condensé de l'action destructive de l'oxyde de carbone.

La craie doit être séchée sur les parties supérieures et latérales du four à sodium. Le rôle de la craie est très-facile à concevoir. Le sodium doit être entraîné rapidement hors de l'appareil, parce que ce métal a la propriété de décomposer l'oxyde de carbone au milieu duquel il se forme, si la température n'est pas excessivement élevée, et surtout si le sodium, disséminé en petits globules, présente une large surface à l'action du gaz. Les vapeurs métalliques doivent donc être emmenées rapidement dans le récipient où elles se condenseront à l'état liquide et non dans un état pulvérulent, car, dans ce dernier cas, le métal serait très-oxydable à cause de sa division. Un courant de gaz rapide, même d'oxyde de carbone, active l'arrivée des vapeurs métalliques dans le récipient, qui se maintient chaud grâce à ce dégagement rapide des gaz, ce qui facilite la réunion des globules de sodium. Aussi, dans les usines où l'on fabrique en grand le sodium destiné à l'extraction de l'aluminium, on a augmenté la proportion de craie. Voici, par exemple, la composition d'un mélange de donnant de bons résultats :

	kilog.
Carbonate de soude.....	40
Houille.....	18
Craie.....	9
	<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/> 67

Cette quantité de mélange peut donner 9^{kil},400 de sodium fondu et coulé en lingotière, sans compter le métal divisé et mélangé de matières étrangères dont on tire encore un bon parti et que les ouvriers appellent des *grattures*. On obtient donc en sodium le $\frac{1}{4}$ du poids du mélange ou le $\frac{1}{4}$ du carbonate de soude employé.

La houille, la craie et le carbonate de soude sont pulvérisés et tamisés, mélangés à la main et tamisés de nouveau; le mélange doit être utilisé le plus tôt possible, afin qu'il ne puisse prendre de l'humidité. On introduit ce mélange dans les appareils où il doit fournir le sodium, ou bien on le calcine préalablement pour réduire son volume.

La réduction peut être effectuée dans les laboratoires à l'aide d'une bouteille à mercure comme il a été dit plus haut en traitant de l'extraction du potassium; ou, industriellement, dans des cylindres de fer de grande dimension.

Pour préparer le récipient, qui, à part quelques modifications, est semblable à celui de MM. Donny et Mareska, on prend deux plaques de tôle de 2 à 3 millimètres d'épaisseur : on les coupe de manière à leur donner la forme indiquée par la figure. L'une d'elles C' (fig. 77) reste plate, sauf aux environs de l'extrémité, où l'on fait, en refoulant la tôle au marteau, un col demi-cylindrique de 25 millimètres de diamètre intérieur. Ce cylindre se raccorde avec la surface plane C' au moyen

d'une surface conique qu'on maintient aussi courte que possible, de manière qu'en joignant les deux plaques on ait un cylindre terminé par une cône tronqué communiquant avec l'intervalle parallépipédique qui existe entre les deux plaques. Les deux coupes C, C' représentent cette disposition par une coupe suivant un plan passant par l'axe commun du cône et du cylindre et perpendiculaire à la surface des plaques. Il doit exister un intervalle entre les deux plaques; dans ce but

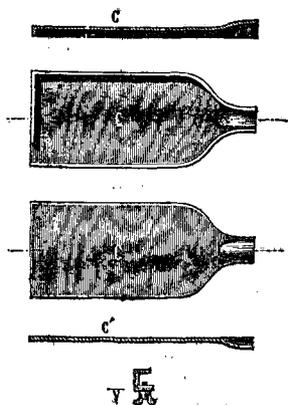


Fig. 77.

on relève les bords de la plaque C, pour déterminer une saillie de 5 à 6 millimètres; on adoucit à la lime ces rebords et la surface de la plaque C', de manière qu'en les superposant, les parties de la tôle qui doivent être en contact se joignent bien et que l'espace compris entre les deux plaques soit bien fermé. Les deux plaques du récipient sont maintenues en contact par deux fortes vis de pression convenablement placées V. La disposition la plus rationnelle de ces appareils consisterait en un récipient ordinaire dont la partie inférieure, au lieu d'être horizontale comme dans le récipient, serait au contraire inclinée de manière à permettre au sodium de

s'écouler par une petite ouverture qu'on y ménagerait, tandis que les gaz s'échapperaient à la partie supérieure par une autre ouverture un peu plus large.

Lorsqu'on veut fabriquer le sodium dans le laboratoire, on commence par remplir entièrement de mélange une bouteille à mercure, à laquelle on ajuste le tube B (fig. 78); on introduit cet appareil dans un fourneau que l'on a rempli de coke allumé, de manière à faire un lit de combustible bien tassé au-dessous de la bouteille qui repose sur deux supports; on charge de coke froid par l'ouverture P, et on ouvre le registre R. Les gaz qui se dégagent de la bouteille sont abondants et colorés en jaune; au bout d'une demi-heure, ils donnent une fumée blanche de carbonate de soude qui semblerait faire croire à la présence du sodium dans les gaz. Cependant, pour adapter le récipient à la bouteille, il faut attendre le moment où une tige de fer froide, introduite dans le tube B, se recouvre de sodium brûlant à l'air. Quand on adapte à l'appareil les récipients ouverts qui seront décrits dans l'autre procédé, le sodium se dégage vite; ceux-ci s'échauffent assez pour que le sodium condensé vienne couler par un orifice pratiqué à leur extrémité dans une bassine de fonte où l'on a mis une petite quantité d'huile de schiste peu volatile. Si, au bout d'un certain temps, le récipient s'engorge, on le remplace par un autre qu'on fait préalablement chauffer à 200 ou 300 degrés en le plaçant au-dessus du four. Si l'on emploie des récipients fermés, on attend qu'ils soient pleins de

sodium, et on les plonge dans une caisse de fonte contenant de l'huile de schiste chauffée à 150 degrés. Le sodium coule au fond de la caisse, et à la fin de la journée on l'enlève avec une écumoire. Cette caisse et l'huile qu'elle renferme sont bientôt échauffées par les récipients qu'on y plonge à chaque instant. La caisse doit être munie de son couvercle, afin de la recouvrir dans le cas où l'huile de schiste prendrait feu.

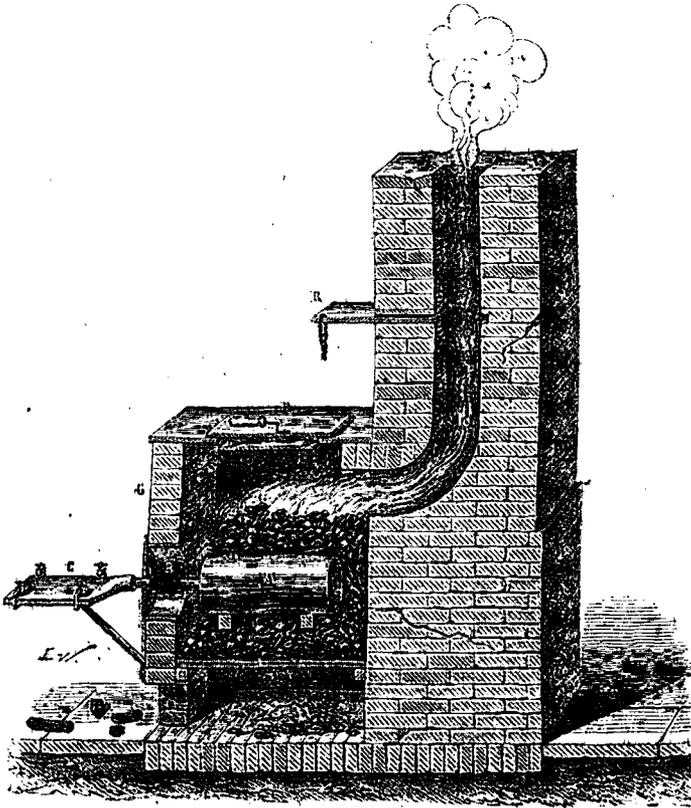


Fig. 78.

Il arrive aussi qu'au moment où l'on va plonger les récipients dans l'huile, ils se vident d'eux-mêmes par l'une de leurs ouvertures : le sodium alors coule à l'air sans s'enflammer, et il ne reste plus qu'à nettoyer le récipient avant de s'en servir de nouveau.

Quand la fabrication est régulière, on ne recueille que du sodium pur ; les matières carburées qui accompagnent la préparation du potassium ne se retrouvent pour ainsi dire plus dans cette opération.

Le sodium brut se dissout sans résidu dans l'alcool absolu ; on l'obtient souvent en masses de plus de 500 grammes. On le fond et on le moule dans des lingotières, comme on le ferait pour du plomb ou du zinc.

La température nécessaire à la réduction du carbonate de soude par le charbon n'est pas supérieure à celle des cornues de la Vieille-Montagne placées à la partie moyenne du four à zinc. Les bouteilles à mercure, chauffées directement, sans enveloppe, doivent servir à trois ou quatre opérations, quand elles sont confiées à un bon ouvrier. Du reste, le succès de cette fabrication dépend uniquement de l'habileté et de l'expérience du manipulateur, qui peut faire varier le prix de revient du sodium du simple au double par la manière dont il conduit son feu.

La fabrication du sodium dans de grands cylindres s'exécute de la manière suivante : le mélange destiné à la production du sodium se fait comme nous l'avons indiqué ; une forte calcination de ces matières a ici un grand avantage, non-seulement parce qu'elle permet d'en introduire dans le cylindre un plus grand poids à la fois, mais encore parce que, étant plus compacté, le mélange ne peut pas être entraîné lorsqu'on le place dans un tube violemment chauffé. On pourrait même les calciner au fur et à mesure, et en remplir le tube, pendant qu'ils sont encore rouges. Quand on se sert de mélanges non calcinés ou froids, on les met dans des gargousses en gros papier ou en toile, de 8 centimètres de diamètre et de 33 centimètres de longueur.

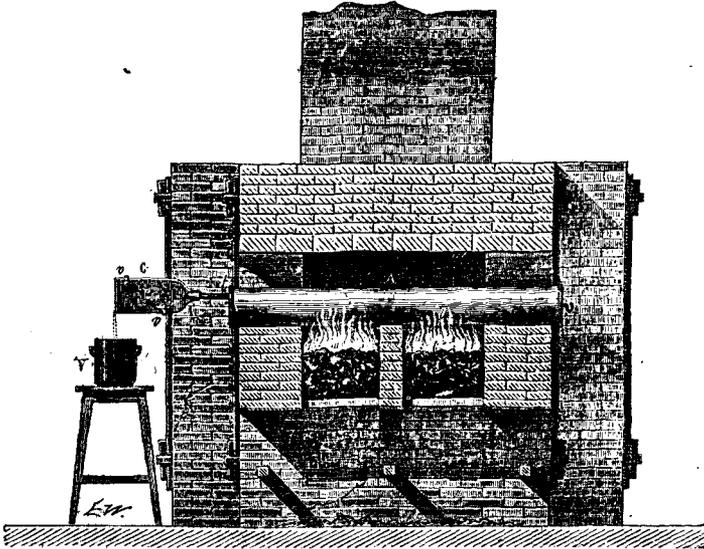


Fig. 79.

Les tubes A qui servent à cette fabrication (fig. 79) sont des tubes étirés et soudés de la fabrique de M. Gandillot. Ils ont 120 centimètres de longueur et 14 centimètres de diamètre intérieur. Leur épaisseur est de 10 à 12 millimètres. Quand on les livre, ils sont fermés

par un bout et ouverts par l'autre. La plaque de fer qui ferme ces tubes a 2 centimètres environ d'épaisseur ; on la perce à l'un de ses bords, et tout près de la paroi du cylindre, d'un trou dans lequel on fait entrer à vis ou à frottement, un tube de fer t long de 5 à 6 centimètres, de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, et terminé en forme de cône pour recevoir un récipient ouvert en D d'où le sodium découle dans le vase de fonte V. L'autre extrémité ouverte du tube est fermée par un tampon de fer muni d'un crochet : c'est par cette ouverture qu'est introduit le mélange.

Ces tubes de fer ne doivent pas, comme les bouteilles à mercure, être chauffés, à feu nu ; il faut les enduire d'un lut résistant, qu'on enveloppe lui-même d'un manchon en terre réfractaire de 1 centimètre d'épaisseur, de 22 centimètres de diamètre intérieur et d'une longueur égale à celle des tubes. On commence par enduire le tube d'une pâte d'argile grise et de terre à poêle, à parties égales, que l'on mélange intimement, au moyen de l'eau et par le pétrissage, avec une forte quantité de sable ; on verse le sable peu à peu dans la pâte, et on ne s'arrête que lorsque la matière perd toute plasticité ; on peut encore y ajouter un peu de crottin de cheval. On fait sécher le lut lentement ; on introduit ensuite le tube de fer ainsi apprêté dans le manchon de terre réfractaire, et on emplit exactement l'espace compris entre le tube et le manchon avec de la brique réfractaire pulvérisée et fortement tassée. Enfin, on met du lut sur la plaque de fer, de manière que le métal ne soit nulle part exposé au contact direct de la flamme.

Le four se compose d'une grille et d'un foyer partagés en deux parties égales par un petit mur de briques réfractaires d'une hauteur de 40 à 50 centimètres, sur lequel repose la partie moyenne du cylindre de réduction, ce qui constitue deux foyers partiels, qu'on alimente de charbon par deux ouvertures latérales. Les ouvertures sont fermées par le combustible qu'on entasse sur une tablette placée en avant. Il y a donc entre le combustible et le cylindre une distance de 30 centimètres environ, qui est insuffisante pour que l'on puisse obtenir un bon effet avec de la houille seule ; il faut employer un mélange, à parties égales, de coke et de houille. Un autel dont la hauteur dépasse un peu le niveau supérieur du tube, donne à la flamme de la verticalité, et la voûte très-surbaissée la fait circuler autour de l'appareil. On peut placer dans un fourneau de cette espèce deux et même trois cylindres.

Les détails qui ont été donnés pour la fabrication du sodium dans les bouteilles à mercure s'appliquent également à la fabrication en cylindres. La seule différence consiste dans le chargement et le déchargement.

On introduit le mélange dans des gargousses de toile ou de papier ; quand il n'a pas été calciné, on n'en peut chauffer à la fois que 9 à 10 kilogrammes, quantité qu'on pourrait doubler au profit de l'opération si une forte calcination préalable augmentait la densité de ce mélange. On

ferme avec le tampon, qu'on a soin de laisser un peu mobile, de façon qu'il soit toujours facile à enlever; un peu de terre à poêle empêche toute fuite, quand il s'en déclare. La réduction, qui dure environ quatre heures, étant finie, on jette un peu d'eau sur le tampon, et il se détache facilement. En regardant dans l'intérieur du cylindre, on retrouve les gargousses avec leur forme; seulement leur diamètre n'est plus que de 2 à 3 centimètres, et elles sont très-spongieuses. Ceci démontre que le mélange n'a pas fondu, mais que, la matière diminuant toujours de poids, la carcasse de chaux et de charbon qui reste est presque entièrement dépouillée de carbonate de soude. Au moment où l'on ouvre le cylindre, on introduit, dans le tube de dégagement *t*, une tige de fer chauffée au rouge clair qui l'empêche de s'encrasser, et on l'enlève lorsque le nouveau chargement est fini. Les gargousses sont introduites dans le cylindre au moyen d'une pelle demi-cylindrique, avec laquelle on les dépose à l'entrée, et on les pousse rapidement avec un refouloir de fer jusqu'au point où elles doivent rester. On se sert aujourd'hui de cylindres plus petits, de la contenance de 6 à 8 litres, qui peuvent être introduits dans le même fourneau que celui qui est employé à préparer le sodium au moyen de la bouteille à mercure; un cylindre sert à deux ou trois opérations.

USAGES. — La grande affinité du sodium pour l'oxygène, fait employer ce métal à l'extraction d'un grand nombre de métaux qu'il avait été très-difficile jusqu'à présent de séparer de leurs oxydes.

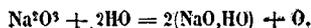
Le kilogramme de sodium, qui, au commencement du siècle, valait 10000 francs, revient aujourd'hui à 9 fr. 25 c.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le sodium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme les oxydes suivants :



Le sous-oxyde et le peroxyde se préparent comme le sous-oxyde et le peroxyde de potassium, et présentent des propriétés analogues. Ainsi, le sous-oxyde de sodium est un corps solide, d'un gris blanc, qui est décomposé par l'eau en dégageant de l'hydrogène : le peroxyde perd 1 équivalent d'oxygène dans son contact avec l'eau, et donne 2 équivalents de soude :



Le peroxyde de sodium est jaune verdâtre, quand il est pur, et brun lorsqu'il contient de l'oxyde de platine; il entre en fusion au rouge vil.

La soude fondue au contact de l'air absorbe l'oxygène moins facilement que la potasse.

On constate aussi une grande analogie entre le protoxyde de sodium (soude) et le protoxyde de potassium (potasse).

PROTOXYDE DE SODIUM (SOUDE). NaO.

Na	287,50		74,19
O	100,00	25,81
	387,50		100,00

On peut obtenir la soude anhydre NaO en chauffant 4 équivalent de sodium (287,50) dans une quantité d'oxygène représentée par 100 parties.

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*.

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 au contact de l'air; la potasse reste déliquescente, tandis que la soude, après s'être d'abord liquéfiée en attirant l'humidité, 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.

La table suivante permet de déterminer la quantité d'alcali que contient une dissolution de soude, d'après sa densité :

DENSITÉ de la dissolution.	QUANTITÉ de soude correspondante	DENSITÉ de la dissolution.	QUANTITÉ de soude correspondante.	DENSITÉ de la dissolution.	QUANTITÉ de soude correspondante.
2,00	0,778	1,47	0,340	1,23	0,160
1,85	0,636	1,44	0,310	1,18	0,130
1,72	0,538	1,40	0,290	1,12	0,090
1,63	0,466	1,36	0,260	1,06	0,047
1,56	0,412	1,32	0,230		
1,50	0,368	1,29	0,190		

(DALTON.)

L'action des différents métalloïdes sur la soude est exactement la même que sur la potasse.

SELS DE SOUDE.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SOUDE. — Les sels de soude ne présentent pas de 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 chacune des 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 dans l'eau.

2° L'*antimoniate de potasse grenu*, dissous dans l'eau froide, produit dans les sels de soude, même assez étendus, un précipité blanc, cristallin, qui exige environ 300 parties d'eau pour se dissoudre. (FREMY.)

En outre, les sels de soude possèdent la propriété de colorer en jaune la flamme extérieure du chalumeau. Cette coloration se montre même lorsque la soude est mêlée avec beaucoup de potasse.

Les sels de soude solubles dans l'alcool colorent sa flamme en jaune.

DOSAGE. — Lorsque la soude existe seule en dissolution dans une liqueur, soit à l'état de sulfate ou de chlorure, il suffit d'évaporer la liqueur et de peser le résidu : si le sulfate est acide, on ajoute du carbonate d'ammoniaque pour faciliter l'élimination de l'acide sulfurique en excès. Le chlorure de sodium, étant volatil, ne doit pas être chauffé trop fortement. Le dosage de la soude, à l'état d'azotate, exige d'être fait promptement, l'azotate de soude étant très-hygroscopique.

Si l'on veut doser la soude sous la forme de carbonate, il faut calciner le carbonate de soude dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il soit fondu et mettre dans ce creuset, en commençant la calcination, un morceau de carbonate d'ammoniaque pour carbonater l'hydrate de soude qui pourrait se trouver mélangé au carbonate de cette base.

L'hydrofluosilicate de soude est complètement insoluble dans l'alcool ; cette propriété peut servir à doser les sels de soude en opérant exactement comme il a été dit pour la potasse : ce procédé est très-exact.

Le carbonate de soude peut être dosé également par les procédés volumétriques indiqués pour la potasse.

Séparation de la soude et de la potasse. — Lorsqu'il existe dans une liqueur de la soude et en même temps de la potasse, il faut opérer la séparation quantitative des deux bases de la manière suivante : Si les deux oxydes existent à l'état de chlorures dans une dissolution, on évapore celle-ci jusqu'à siccité ; on met, dans un creuset de platine taré, les chlorures

ainsi évaporés, on les chauffe avec précaution jusqu'au rouge naissant, et on les pèse. Le mélange salin ainsi obtenu est dissous dans une petite quantité d'eau ; on ajoute une quantité de bichlorure de platine suffisante pour que, non-seulement le chlorure de potassium, mais aussi le chlorure de sodium puisse se combiner complètement avec le chlorure de platine. Si l'on ajoute une quantité trop faible de chlorure de platine, il peut arriver que du chlorure de sodium se mélange au chlorure double de platine et de potassium qui s'est séparé. Dans la plupart des cas, la potasse se sépare à l'état de chlorure double de platine et de potassium. On évapore le mélange dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus qu'un très-petit volume, sans cependant aller jusqu'à complète siccité : en effet, il est nécessaire que le chlorure double de platine et de sodium ne perde pas son eau de cristallisation. Si on laisse refroidir la capsule, le sel double se prend en une masse solide, que l'on traite par de l'alcool d'une densité de 0,83 auquel on ajoute le $\frac{1}{2}$ ou le $\frac{1}{6}$ de son volume d'éther. Lorsque, préalablement, on a évaporé la liqueur jusqu'à complète siccité, le chlorure double de platine et de sodium ne se dissout que très-lentement dans de l'alcool contenant de l'éther ; mais si l'évaporation n'a pas été poussée trop loin, et si le sel a conservé son eau de cristallisation, il se dissout facilement, tandis que le chlorure double de platine et de potassium se sépare complètement. On jette ce dernier sur un filtre pesé et on lave avec de l'alcool contenant de l'éther. Quand on a déterminé le poids du chlorure de potassium contenu dans le précipité platinique, on peut retrancher ce poids de celui des deux chlorures pour obtenir par différence le poids du chlorure de sodium.

Si la potasse et la soude sont à l'état de sulfates, il faut, avant de les traiter par le bichlorure de platine, les transformer en chlorures en les calcinant, à plusieurs reprises, avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

(M. H. ROSE.)

La potasse et la soude peuvent également être séparées quantitativement par l'acide perchlorique. On traite la dissolution des deux sels par l'acide perchlorique, on évapore jusqu'à siccité, et on reprend par l'alcool qui dissout le perchlorate de soude et l'acide qui a été chassé, et laisse comme résidu le perchlorate de potasse.

Lorsque ces deux alcalis sont à l'état de chlorures, on traite leur dissolution par une dissolution de perchlorate d'argent. Le chlorure d'argent formé est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chaude ; de cette manière le perchlorate de potasse se dissout. On peut déterminer le poids du chlorure d'argent pour connaître celui du chlore combiné avec le potassium et le sodium. La liqueur séparée du chlorure d'argent est évaporée à siccité, la masse est reprise par l'alcool qui dissout le perchlorate de soude et l'excès de perchlorate d'argent et laisse le perchlorate de potasse, qui est lavé avec l'alcool, et ensuite transformé par la calcination en chlorure de potassium, dont on détermine le poids qui sert à calculer

celui de la potasse. La dissolution alcoolique qui contient les perchlorates de soude et d'argent, est évaporée jusqu'à siccité, et la masse, reprise par l'eau, abandonne le chlorure de sodium qui résulte de cette calcination, tandis que le chlorure d'argent reste comme résidu insoluble; on filtre et on évapore la liqueur à siccité: le poids du chlorure de sodium sert à connaître celui du sodium.

Lorsque la potasse et la soude sont sous forme de sulfates, on les sépare à l'aide du perchlorate de baryte, dont on ajoute une dissolution à celle des sulfates de potasse et de soude. Le sulfate de baryte est lavé à l'eau bouillante, et la liqueur filtrée est évaporée à siccité et le résidu repris par l'alcool qui dissout le perchlorate de soude et celui de baryte en excès et laisse le perchlorate de potasse insoluble. On chauffe la dissolution pour chasser l'alcool, on additionne d'eau et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. La dissolution, séparée du sulfate de baryte par la filtration, est évaporée et le résidu de sulfate de soude est transformé en carbonate par une calcination avec du carbonate d'ammoniaque.

(SÉRULLAS.)

CHLORURE DE SODIUM. NaCl.

Na.....	287,50	39,35
Cl.....	443,20	60,65
	<u>730,70</u>		<u>100,00</u>

Le chlorure de sodium, nommé souvent *sel marin*, *sel ordinaire*, *sel de cuisine*, est incolore, inodore, d'une saveur salée, mais agréable. Sa densité est égale à 2,13. Il est à peine soluble dans l'alcool anhydre, mais il se dissout aisément dans l'eau :

100 parties d'eau à —	15°	dissolvent	32,73	parties de chlorure de sodium.
—	à	10°	—	33,49
—	à	5°	—	34,22
—	à	0°	—	35,52
—	à +	5°	—	35,63
—	à	9°	—	35,74
—	à	14°	—	35,87
—	à	25°	—	36,13
—	à	40°	—	36,64
—	à	50°	—	36,98
—	à	60°	—	37,25
—	à	70°	—	37,88
—	à	80°	—	38,22
—	à	90°	—	38,87
—	à	100°	—	39,61
—	à	109°,7	—	40,35
				(M. POGGIALE.)
100 p. d'alcool à 75°	centés.	dissolvent,	à 14°	— 66,1 p. de chlorure de sodium.
—	—	—	à 15°,25	— 70,0
—	—	—	à 38°	— 73,6
—	—	—	à 71°,5	— 103,3
—	à 95°,5	—	à 15°	— 17,4
—	—	—	à 77°,25	— 17,1
				(M. WAGNER.)

Le sel marin est donc presque aussi soluble à la température ordinaire qu'au point de l'ébullition de l'eau qui en est saturée : aussi la dissolution bouillante et saturée de chlorure de sodium n'en laisse déposer que de petites quantités en se refroidissant.

Cette propriété permet de séparer facilement le sel marin de la plupart des autres sels, et particulièrement de l'azotate de potasse, dont la solubilité dans l'eau augmente beaucoup avec la température. On comprend en effet qu'en traitant par l'eau bouillante un mélange de sel marin et d'azotate de potasse, une grande partie de l'azotate de potasse se dépose par le refroidissement, tandis que le sel marin reste en dissolution dans l'eau.

Le sel marin cristallise en cubes (*fig. 80*) et en trémies, qui sont produites par l'agglomération symétrique d'une foule de petits cubes (*fig. 81*).

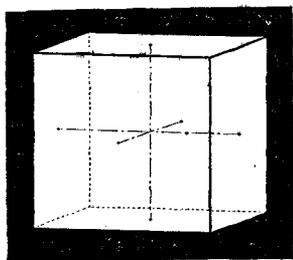


Fig. 80.

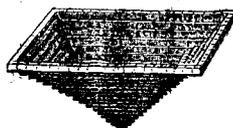


Fig. 81.

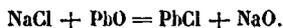
Ces cristaux sont anhydres et décrépitent fortement lorsqu'on les chauffe à 200 ou 300°. Ils se conservent à l'air par un temps sec, mais commencent à entrer en déliquescence quand l'hygromètre de Saussure marque 80°.

Lorsqu'on fait cristalliser le chlorure de sodium entre -10 et -13° , ce sel se dépose en tables hexagonales symétriques, qui contiennent 4 équivalents d'eau (M. MITSCHELICH), ou 6 équivalents (M. FUCHS). Ces cristaux perdent très-facilement leur eau.

Le chlorure de sodium est fusible au rouge, et se volatilise à une température plus élevée, en produisant des fumées blanches. Cette vaporisation s'opère beaucoup plus facilement dans un courant de gaz.

Le sel marin fondu peut cristalliser en cubes par le refroidissement. Dans cet état, il ne décrépite 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 alors la soude contient toujours en dissolution une quantité considérable d'oxyde de plomb. Le procédé de Leblanc pour fabriquer la soude 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 pour la préparation de la soude.

Le sel marin, décomposé par un excès de litharge, forme un précipité blanc d'oxychlorure de plomb hydraté, qui devient jaune par la chaleur.

Le chlorure de sodium forme avec l'acide sulfurique une combinaison $\text{NaCl}, 2\text{SO}^5$ analogue à la combinaison de chlorure de potassium et d'acide sulfurique.

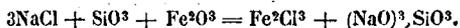
Lorsqu'on chauffe un mélange de silice et de sel marin bien desséché, il ne se produit aucune réaction; mais si l'on fait arriver sur le mélange un courant de vapeur d'eau, il se forme du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique :



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 perchlore de fer qui se volatilise :



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, et dans celles d'un grand nombre de sources et de lacs. Il forme dans l'intérieur de la terre des couches abondantes, et porte, dans ce cas, le nom de *sel gemme* ou *sel de roche*.

Le sel gemme est cristallisé; il se présente souvent en masses d'un blanc laiteux; il possède un clivage cubique facile. On le rencontre quelquefois en masses fibreuses. Sa densité est égale à 2,257.

Il est ordinairement coloré en gris par une petite quantité de bitume ;

il possède souvent une teinte rougeâtre, qui est due soit à la présence du peroxyde de fer, soit à celle d'infusoires microscopiques rouges.

Le sel gemme se trouve, tantôt en couches contemporaines dans le terrain de trias, et particulièrement dans la formation des marnes irisées (Vic, Dieuze, Northwich), 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 (Pyrénées, Catalogne, Gallicie), soit même dans les terrains tertiaires.

Le sel gemme est quelquefois d'une grande pureté : tel est celui de Wieliczka ; mais souvent le sel gemme est mêlé de sulfate de chaux, d'argile, etc.

Certains échantillons de sel de Wieliczka présentent une particularité curieuse : lorsqu'on les met dans l'eau, ils font entendre une suite de décrépitations, et dégagent 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. (M. DUMAS; M. H. ROSE.)

On a essayé, en France, de vendre du sel gemme pulvérisé ; mais jusqu'à présent ce produit n'a pas été admis dans la consommation, sans doute à cause de la présence des corps étrangers qu'il retient presque toujours, et de la lenteur avec laquelle il se dissout dans l'eau.

Le sel gemme présente toutes les propriétés du sel marin ordinaire ; toutefois il est attaqué beaucoup plus lentement que ce dernier par l'acide sulfurique monohydraté, et ne décrépite pas lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur : sous ce double rapport, il ressemble au sel marin fondu.

Les analyses suivantes indiquent la composition de diverses variétés de sel gemme de Vic et de Marennes :

	SEL GEMME DE VIC (ANHYDRE)				SEL DE MARENNES (CRISTALLISÉ)			
	Blanc	Demi-gris	Gris	Rouge	Semi-blanc	Jaune	Rouge	Vert
Chlorure de sodium....	99,3	97,8	90,3	99,8	97,2	96,70	96,78	96,27
Chlorure de magnésium	»	»	»	»	0,4	0,23	0,68	0,27
Sulfate de chaux.....	0,5	0,3	5,0	»	1,2	1,21	1,09	1,09
Sulfate de soude.....	»	»	2,0	»	»	»	»	»
Sulfate de magnésie....	»	»	»	»	0,5	0,66	0,60	0,50
Argile.....	0,2	1,9	2,0	»	0,7	1,20	0,85	1,57
Sesquioxyde de fer.....	»	»	»	»	»	»	»	»
Eau.....	»	»	0,7	0,2	»	»	»	»
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00

(M. BERTHIER.)

Voici la composition d'un échantillon du sel de Northwich qui est coloré en gris clair par une petite quantité de bitume, mais qui renferme toutefois moins de matières étrangères que le sel des marais salants :

Chlorure de sodium.....	98,32	
*Sulfate de chaux.....	0,62	
Chlorure de calcium.....	0,21	
Chlorure de magnésium.....	0,18	
Matières insolubles.....	0,31	
Perte.....	0,36	
	<hr/>	
	100,00	
		(DUPRÉNOY.)

Le sel est répandu à profusion dans les terrains qui constituent le sol de l'Algérie.

Deux échantillons de sel gemme des mines des Ouled-Kebbab, dans la province de Constantine, ont donné à l'analyse :

Chlorure de sodium.....	97,8	95,84
Chlorure de calcium.....	»	0,90
Chlorure de magnésium.....	1,1	0,53
Silice.....	0,5	0,33
Eau.....	0,6	2,40
	<hr/>		<hr/>
	100,0	100,00

Le sel des Ouled-Kebbab est blanc, gris et rouge. Le sel rose est coloré par une petite quantité de fer qui échappe au dosage.

(M. FOURNEL.)

EXTRACTION DU SEL.

I. EXPLOITATION DU SEL GEMME.

On exploite le sel gemme soit à l'état solide par puits et galeries, soit à l'état liquide par voie de dissolution.

Le sel gemme, extrait à l'état solide, est livré au commerce en blocs ou après avoir été concassé ou pulvérisé. Lorsque ce sel n'est pas très-pur, on le dissout dans l'eau, et on le fait cristalliser en évaporant la dissolution par des procédés qui seront décrits plus loin.

L'exploitation du sel gemme par dissolution se fait par deux procédés. Dans le premier, on divise l'intérieur de la mine en un certain nombre de compartiments ou chambres de dissolution, dans lesquelles on fait arriver des eaux douces qui dissolvent le sel : lorsqu'elles sont saturées, on enlève ces eaux au moyen d'un siphon, et on les soumet à l'évaporation.

Dans le second procédé, on atteint le gîte salifère avec un trou de sonde d'environ 15 centimètres de diamètre, dans les 30 ou 40 premiers mètres, et seulement 10 centimètres dans le reste de la profondeur. On

suspend dans ce trou des tuyaux de cuivre formés de plusieurs parties réunies à vis (fig. 82). L'extrémité inférieure de ce tuyau est fermée, mais elle est percée, sur une longueur de 3 mètres, de petits trous par lesquels l'eau peut s'introduire. La colonne de tuyaux est suspendue à une très-forte poutre AB fixée isolément dans une maçonnerie. La portion *cdef* sert de corps de pompe au rebord *ef*, qui correspond à l'endroit où ce trou de sonde se rétrécit, et qui s'applique ainsi sur la roche. Au même endroit se trouve la soupape *fixe* ou *clapet dormant* de la pompe.

On fait arriver de l'eau douce entre la surface extérieure des tuyaux et les parois du trou de sonde. Cette eau descend jusque dans l'amas du sel gemme; elle dissout le sel, et l'eau salée, plus dense, gagne le fond du trou de sonde, où se trouve l'extrémité inférieure de la colonne des tuyaux. Cette colonne se remplit donc d'eau salée; mais celle-ci ne s'élève pas jusqu'au sol, elle s'arrête à une certaine distance au-dessous de la surface, et cette distance est telle que la hauteur de la colonne salée fait équilibre à la colonne d'eau douce. La densité de l'eau pure étant 1, celle de l'eau saturée de sel est 1,20 environ. Si donc le trou de sonde a une profondeur de 200 mètres, la colonne d'eau douce aura une hauteur de 200 mètres; tandis que la colonne d'eau salée s'élèvera dans les tuyaux de $\frac{1,00}{1,20} : 200$ mètres = 166 mètres. La colonne salée s'arrêtera par conséquent à 34 mètres au-dessous de la surface du sol, et il faudra, pour l'amener au jour, l'élever de cette quantité au moyen de la pompe. Le piston P de la pompe est fixé à l'extrémité d'une longue tige de fer qui est mise en mouvement par une roue hydraulique.

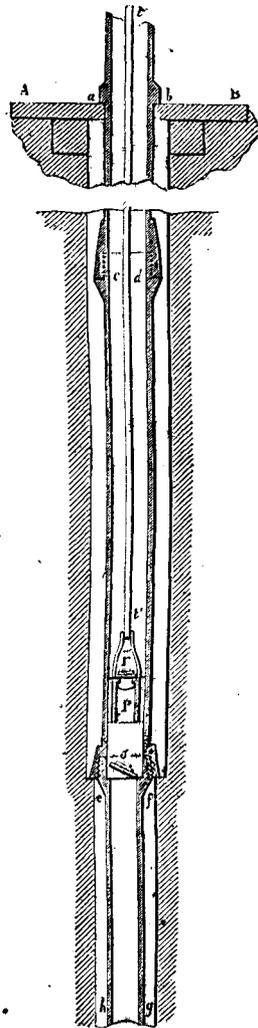


Fig. 82.

Dans les premiers temps de l'exploitation, les eaux soulevées par la pompe ne sont pas saturées de sel, parce qu'elles restent trop peu de temps en contact avec les parois de la mine. Mais au bout de quelques mois, il s'est formé dans l'amas de sel gemme de vastes excavations dans lesquelles les eaux séjournent longtemps. La pompe n'enlevant que des couches liquides inférieures, c'est-à-dire les plus denses, amène au jour des eaux saturées qui renferment 25 p. 100 de sel. L'eau douce qui pénètre dans le trou de sonde est de l'eau de source que l'on fait arriver dans un bassin creusé dans le sol, immédiatement au-dessus du trou de

sonde, de sorte que celui-ci reste constamment rempli. La partie supérieure des tuyaux traverse ce bassin et verse l'eau dans un conduit qui les amène dans un autre bassin couvert. Les eaux salées sont ordinairement très-pures; elles ne renferment le plus souvent qu'une petite quantité de sulfate de soude, un peu de chlorure de calcium et de magnésium. Elles sont, de plus, saturées de sulfate de chaux; mais ce sel est peu soluble dans l'eau. Pour en extraire le sel marin, il suffit de les évaporer par la chaleur; le sel se sépare en cristallisant. Mais comme les masses d'eau à évaporer sont considérables, il est important que les appareils d'évaporation soient bien combinés, afin de brûler le moins de combustible possible.

Les figures 82 et 83 représentent une partie d'un bâtiment d'évaporation de la saline de Rottemünster (Wurtemberg). La figure 83 représente le

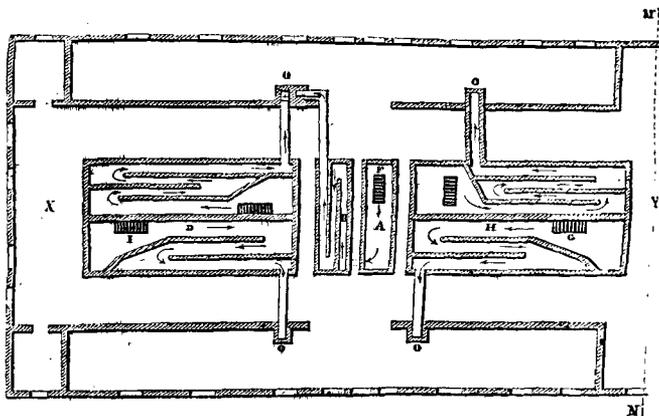


Fig. 83.

plan du bâtiment, et la figure 84 en montre une coupe verticale suivant la ligne XY du plan. Les eaux salées du réservoir sont d'abord amenées dans une grande chaudière de tôle C, à fond plat, chauffée par la vapeur qui s'élève des chaudières A et B, dont l'une A est chauffée par un foyer F placé immédiatement dessous, et l'autre B est chauffée par la fumée de ce foyer, laquelle circule plusieurs fois au-dessous avant d'arriver à la cheminée O. Les eaux sont concentrées rapidement par l'ébullition, et celles qui s'évaporent sont remplacées par de nouvelles quantités d'eau tirées de la chaudière C. On pousse l'évaporation jusqu'au moment où il commence à se former une pellicule cristalline à la surface du liquide. Une grande partie des sels étrangers, principalement les sulfates de chaux et de soude, se sont séparés à l'état d'un sel double qui s'attache sous la forme d'une croûte solide contre les parois des chaudières. La chaudière C n'est chauffée que par la vapeur qui s'élève des chaudières de concentration A et B; mais il faut éviter que l'eau provenant de la condensation de cette vapeur sur le fond de la chaudière C ne puisse retom-

ber dans les chaudières inférieures. A cet effet, ces dernières chaudières sont recouvertes de deux toits *de, df*, formés de petites lattes de bois,

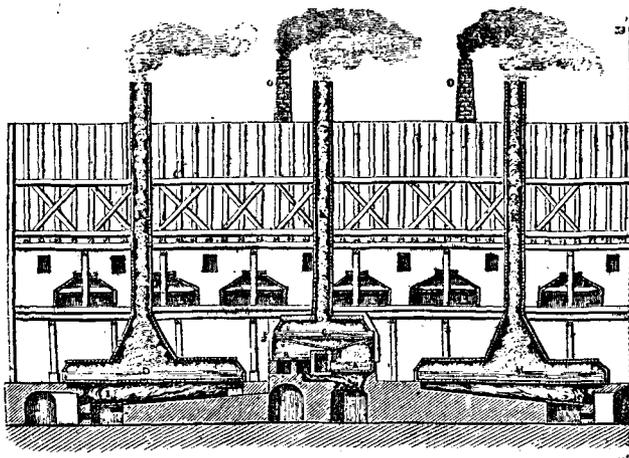


Fig. 84.

laissant entre elles des intervalles, mais placées en surplomb les unes sur les autres. Les eaux de condensation coulent sur ces toits et se rendent dans une rigole qui les mène au dehors. Les eaux concentrées des chaudières A et B sont amenées dans d'autres chaudières plus grandes H, D chauffées par des foyers, et sous lesquelles on fait circuler plusieurs fois la fumée, afin d'utiliser toute la chaleur. La cristallisation du sel a lieu dans ces chaudières; l'ouvrier trouble continuellement la cristallisation en y promenant des râtaux; il ramène le sel cristallisé vers les bords de la chaudière sur de petits plans inclinés où il s'égoutte. Les eaux qui s'écoulent rentrent dans les chaudières. A mesure que le niveau de l'eau baisse dans les cristallisoirs, l'ouvrier y introduit de nouvelles eaux venant des chaudières A et B, pour que la cristallisation marche d'une manière continue. On n'arrête les évaporations que quand il s'est formé sur les parois des chaudières une épaisseur un peu considérable de sulfate double de chaux et de soude, parce que les incrustations pierreuses produites par ce sel sur le fond des chaudières rendent le passage de la chaleur difficile. On vide alors les eaux mères qui renferment les sels déliquescents, et qui donneraient du sel impur si on continuait à l'évaporer. Les chaudières sont recouvertes par de grands toits en planches et surmontées de cheminées K, également en planches, par lesquelles les vapeurs se dégagent. Des rigoles sont disposées le long des parois de ces cheminées, afin de recueillir les eaux qui s'y condensent et de les mener au dehors. Le sel retiré des cristallisoirs a besoin d'être séché. Cette dessiccation a lieu dans une série d'armoires en bois parallèles (fig. 85) qui sont placées à un étage supérieur du bâtiment. Le sel humide est placé sur un

parquet AB, formé par un grand nombre de petites règles en bois juxtaposées, laissant entre elles de petits intervalles : ce parquet divise toutes les armoires en deux compartiments.

On fait arriver de l'air chaud dans le compartiment supérieur; il traverse les couches du sel, auquel il enlève son humidité, et se rend ensuite

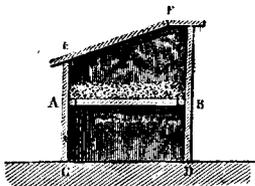


Fig. 85.



Fig. 86.

dans une cheminée de tirage. La partie supérieure des armoires s'ouvre comme un pupitre, pour qu'on puisse placer et retirer le sel. L'air destiné à la dessiccation est chauffé par les foyers d'évaporation. Cet air pénètre dans des tuyaux de fonte qui passent plusieurs fois sous la grille à laquelle ils servent de support (*fig. 86*) et se rend ensuite à l'étage supérieur dans les séchoirs. Une autre portion d'air s'échauffe en parcourant les compartiments pratiqués dans des boîtes de fonte qui revêtent les parois du cendrier C.

Le sel sort parfaitement sec des séchoirs; on l'emballé dans des sacs, et il est ainsi versé dans le commerce. (M. REGNAULT.)

II. EXPLOITATION DES SOURCES SALÉES.

Les sources salées résultent de la dissolution du sel, provenant soit des bancs de sel gemme, soit d'argiles ou d'autres terrains qui en sont plus ou moins imprégnés.

Ces sources se trouvent ordinairement dans les marnes bigarrées, dans le grès bigarré, et quelquefois dans le lias. Elles sont inexploitablees quand elles contiennent moins de 3 pour 100 de sel; leur maximum de richesse est de 22 à 23 pour 100 de sel, ce qui correspond à peu près à une saturation complète.

En général, les puits et les sources d'eau salée donnent des eaux trop pauvres pour qu'on puisse les évaporer immédiatement par l'action de la chaleur; cette évaporation entraînerait à trop de frais de combustible.

On commence par évaporer les eaux à l'air libre et à la température ordinaire dans des appareils appelés *bâtiments de graduation* (*fig. 87*), qui sont disposés de manière à offrir une vaste surface d'évaporation.

Les bâtiments de graduation sont de vastes hangars, dans lesquels on entasse des fagots d'épines de manière à former un parallépipède rec-

tangle. 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; l'eau en tombant se divise en gouttelettes et par suite s'évapore rapidement : le bâtiment est recouvert

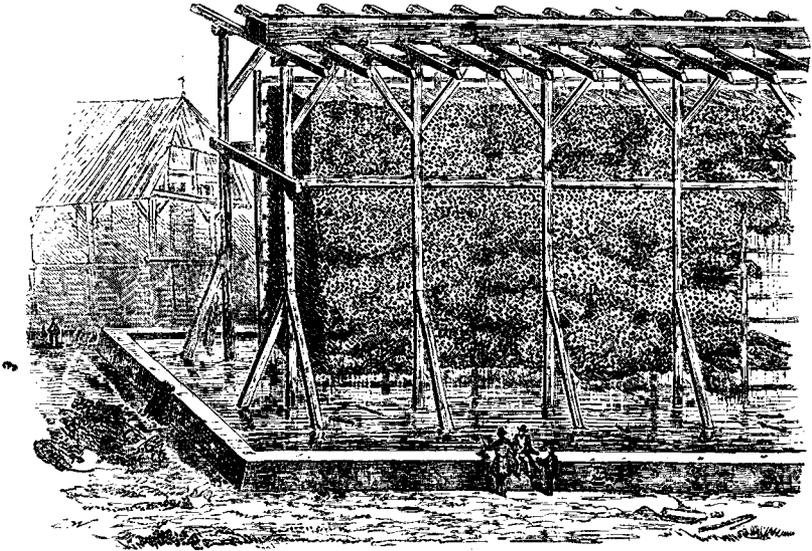


Fig. 87.

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 venant directement de la source; la seconde, les eaux qui ont déjà circulé sur les fagots.

Des pompes mises en mouvement par des roues hydrauliques élèvent l'eau des réservoirs inférieurs et la portent dans les conduits qui la déversent sur les fagots.

Nous indiquerons ici la quantité de sel contenue dans une eau salée qui passe à six reprises différentes sur les fagots; on verra que cette eau éprouve une concentration assez rapide :

1 ^{re} évaporation. — L'eau contient	5,42 p. 100 de sel.
2 ^e — — — — —	7,31 —
3 ^e — — — — —	9,78 —
4 ^e — — — — —	12,98 —
5 ^e — — — — —	17,02 —
6 ^e — — — — —	20,00 —

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 environ à 15 ou 20 pour 100 de sel, on termine l'évaporation dans les chaudières.

Ce travail se compose de deux opérations distinctes, le *schlotage* et le *salinage*.

L'eau concentrée qui sort des bâtiments de graduation est introduite dans la chaudière à schloter et soumise à une vive ébullition. Il se forme bientôt un abondant dépôt que l'on nomme *schlot*; ce dépôt est un sulfate double de soude et de chaux.

Le schlot est enlevé avec de grands râblés; au bout d'un certain temps l'eau commence à *saliner*, c'est-à-dire que le sel se dépose. Le schlotage et le salinage peuvent donc s'opérer dans la même chaudière.

On pousse le feu plus ou moins rapidement, suivant que l'on veut obtenir le sel en cristaux plus ou moins fins.

Le salinage peut durer plusieurs jours; on l'arrête lorsque le sel qui se dépose devient impur; on enlève alors les eaux mères, et on les remplace par une nouvelle eau à évaporer.

Les eaux mères contiennent ordinairement des chlorures de magnésium et de sodium, du sulfate de magnésie, de l'iode et du bromure de magnésium.

III. EXPLOITATION DES EAUX DE MER.

Nous avons donné à l'article *Eau* la composition des eaux des principales mers: nous rappellerons que les eaux qui baignent les côtes de France contiennent 2,5 pour 100 de sel marin et de petites quantités d'autres sels, tels que des sels de potasse, du chlorure de magnésium, du sulfate de magnésie, des carbonates de chaux et de magnésie, du sulfate de chaux, des traces d'iodes et de bromures.

Voici la composition des sels marins du commerce :

	SALINES.					
	MIDI DE LA FRANCE.		ANGLETERRE	PORTUGAL.	OUEST DE LA FRANCE.	
	Rang de Berre.	Languedoc.	Chester.	Saint-Ubes.	Bouc.	Croisic.
Chlorure de sodium.....	99,12	98,70	98,60	95,19	95,11	87,97
Sulfate de magnésie.....	0,44	»	»	1,69	1,30	1,58
Chlorure de magnésium.....	» *	0,26	0,10	»	0,23	0,50
Sulfate de chaux.....	0,39	1,00	1,20	0,56	0,91	1,65
Matières insolubles.....	0,05	0,04	0,10	0,11	0,10	0,80
Eau hygroscopique.....	»	»	»	2,45	2,35	7,50
TOTAUX.....	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

MARAISSALANTS DE L'OUEST. — Les marais salants de l'Ouest sont for-

més de la saline et des dépendances ou accessoires (fig. 88). La saline est la



Fig. 88.

réunion de toutes les *appartenances* nécessaires pour l'évaporation de l'eau salée et la cristallisation du sel. L'eau est introduite pendant la haute mer, au moyen de vannes de bois, dans un premier réservoir des *dépendances*, nommé *jas* ou *vasière*, dont la profondeur varie de 0^m,60 à 2 mètres. L'eau dépose dans le jas les matières étrangères qu'elle tenait en suspension; de là elle est conduite, par un canal souterrain appelé *gourmas* ou *coëfs*, dans un second réservoir ou *cobier*, divisé en bassins que l'on nomme *couches*, et qui ont de 0^m,25 à 0^m,45 de profondeur.

La saline est séparée des dépendances par des chaussées nommées *bossis*; les parties les plus larges des bossis s'appellent des *trémets*.

L'eau passe des couches dans une rigole fort longue, appelée *mort*, qui fait le tour du marais; elle est ainsi amenée dans de nouveaux bassins que l'on nomme *tables* ou *fares* et qui constituent la saline. Enfin, en sortant des tables, l'eau arrive dans le dernier bassin, appelé *muant*, qui la distribue, au moyen de petites rigoles désignées sous le nom de *délieves*, dans les *aires* ou *œillets* où le sel se dépose.

Les œillets ne se distinguent des tables que par les *ladures* ou petits plateaux circulaires qui remplissent le milieu de leurs cloisons.

Quand la saison est favorable, l'eau arrive très-concentrée dans les aires et commence à y *soliner*; on récolte généralement le sel tous les jours; les eaux mères sont rejetées quand elles deviennent trop concentrées. Le sel est d'abord recueilli en petits tas sur le bord des œillets; on en fait ensuite des tas plus considérables que l'on abandonne à eux-mêmes pendant quelque temps; le sel s'égoutte et se purifie ainsi en se séparant des sels déliquescents. On réunit ensuite tous les tas et l'on forme de grands amas qui portent le nom de *mulots*.

On recouvre les mulots d'une couche de terre glaise et l'on conserve ainsi le sel jusqu'au moment de la vente: le sel en mulots continue à abandonner des sels déliquescents, qui s'écoulent par de petits canaux ménagés dans la masse des mulots.

L'emplacement, l'exposition, la nature du terrain, sont d'une grande importance pour l'établissement d'un marais salant. Le terrain doit être uni, sans pente appréciable, et de nature glaiseuse.

Une partie du sel obtenu dans les marais salants n'est livrée à la consommation qu'après avoir été lavée et souvent même soumise à un raffinage complet. Pour raffiner le sel, on le dissout dans l'eau; on précipite au moyen de la chaux le magnésium qui s'y trouve à l'état de chlorure ou de sulfate; on filtre la liqueur dans des vases dont les fonds sont percés et recouverts de nattes, et l'on évapore la dissolution dans des chaudières jusqu'à ce qu'elle cristallise.

L'eau des marais salants présente souvent une couleur rouge foncée due à la présence de globules microscopiques qui sont de véritables *infusoires*. (M. PAYEN; MM. DUNAL ET JOLY.)

SALINES DU MIDI. — Il existe sur les bords de la Méditerranée, dans le

Languedoc et dans la Provence, un grand nombre de marais salants d'où l'on retire du sel blanc. Non-seulement les eaux de la mer, mais aussi celle de plusieurs étangs salés, tels que ceux de Berre et de Lavalduc, servent à la fabrication du sel. Les eaux de Berre présentent à peu près la composition de l'eau de mer; celles de Lavalduc sont remarquables par leur forte salure et marquent de 15 à 16° à l'aréomètre : les salines de Rassüen, du plan d'Aren et de Citis, qui fournissent à l'industrie plusieurs centaines de milliers de quintaux métriques de sel blanc, sont alimentées par les eaux de Lavalduc.

Le procédé d'extraction du sel contenu dans ces eaux est absolument le même que celui qu'on suit pour l'évaporation des eaux de la mer; mais comme les eaux de Lavalduc sont très-concentrées, elles exigent beaucoup moins de surface d'évaporation pour être amenées à cristallisation.

L'eau salée M (fig. 89) est introduite par des pentes naturelles ou à l'aide de machines à vapeur dans un vaste bassin B, d'un mètre environ de profondeur sur un demi-hectare de superficie, puis dans une série de bassins rectangulaires C, C, C et de là dans un grand puits P appelé *puits des eaux vertes*. A l'aide de machines hydrauliques cette eau est amenée dans d'autres bassins D, D, D appelés *chauffoirs inférieurs* et y dépose des cristaux de sulfate de chaux. Lorsqu'elle commence à abandonner du sel marin, on la fait écouler par des canaux dans un autre réservoir un peu moins grand, la *pièce maîtresse*. L'eau dépose du sel lorsque sa densité aréométrique est de 25° environ : jusqu'à 27 ou 28°, le sel qui se dépose est très-pur; on lui donne le nom de *sel de pièces maîtresses*. Il se présente sous la forme de cubes d'une grande blancheur, transparents, compactes, sonores et sans cavités intérieures. Le plus souvent on ne retire pas ce sel des pièces, et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce que les eaux refusent de fournir du sel, ce qui arrive lorsqu'elles marquent 32° environ à l'aréomètre. On fait alors écouler les eaux mères dans des puits F nommés *puits de l'eau*; on enlève le sel avec précaution pour qu'il ne se mêle pas à la terre et aux dépôts organiques du sol, on le met en tas qu'on laisse *se ressuyer* et qu'on transporte ensuite dans les magasins. Tantôt ces magasins ou ces amas de sel, dont le poids s'élève à plusieurs milliers de quintaux, sont construits en plein air; tantôt ils sont adossés à des murailles et recouverts de briques. Le sel exposé à l'air se purifie en abandonnant des sels déliquescents; mais il éprouve en même temps une perte qui peut aller jusqu'à 2 ou 3 pour 100.

TRAITEMENT DES EAUX MÈRES DES MARAIS SALANTS. — Plusieurs chimistes, et notamment Schéele en 1785 et Grenu en 1794, avaient constaté qu'en refroidissant une dissolution contenant du sulfate de magnésie et du sel marin, il se produit des cristaux de sulfate de soude, tandis que l'eau mère retient du chlorure de magnésium. Ils avaient aussi reconnu que les eaux mères des sources salées, abandonnées à

l'action du froid pendant l'hiver, laissent déposer une grande quantité

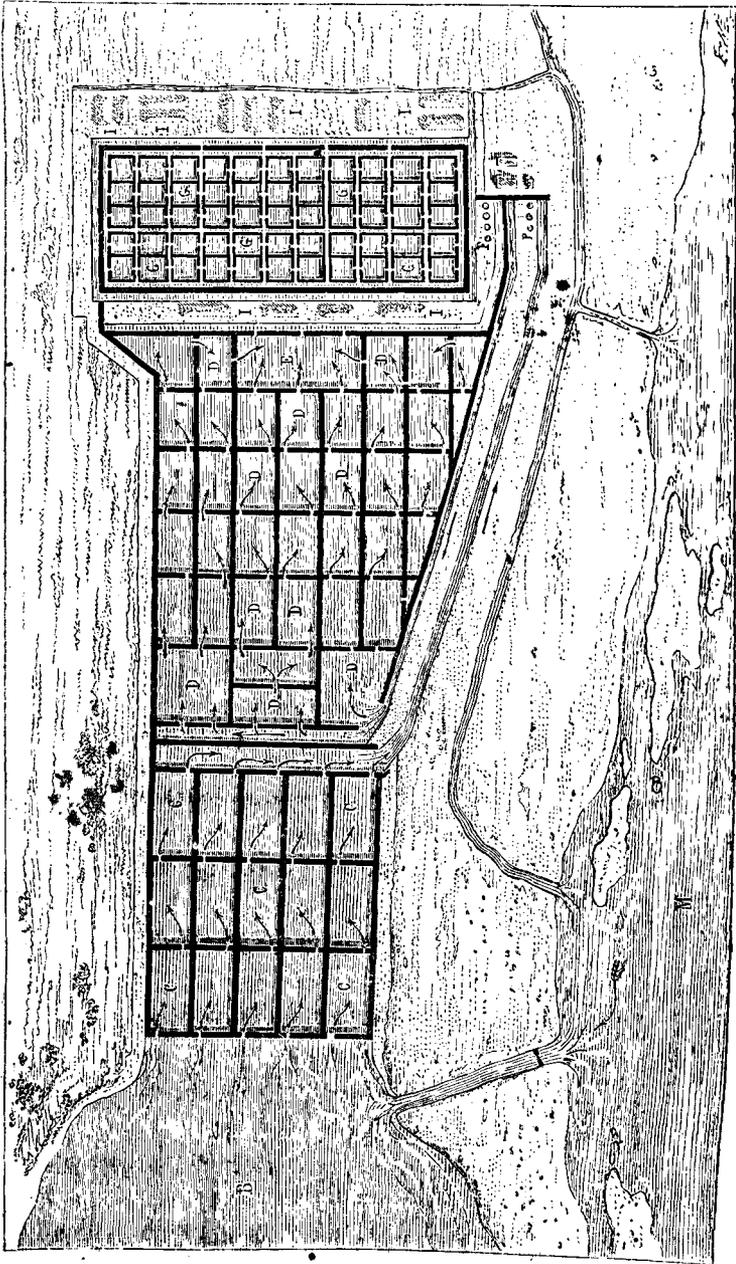


Fig. 89

de sulfate de soude, dont la production est due à la décomposition réci-

proque du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium contenus dans ces eaux. On savait aussi depuis longtemps que pendant l'été, après la récolte du sel marin, les eaux mères des marais salants abandonnent quelquefois des cristaux de sulfate de magnésie, tandis que pendant l'hiver il s'en dépose un sel particulier connu des sauniers sous le nom de *sel de Glauber* (sulfate de soude).

Les observations de Schéele et de Grenn sur la formation du sulfate de soude avec les eaux de la mer, celles de Wollaston sur la présence des sels de potasse dans les mêmes eaux n'avaient amené aucun résultat important au point de vue industriel.

En 1844, M. Balard appela de nouveau l'attention des chimistes et des industriels sur le parti que l'on pouvait tirer des eaux de la mer; il soumit cette question importante à de nouvelles études, et, sous sa direction, plusieurs usines se sont formées pour retirer le sulfate de soude et les sels de potasse des eaux mères des marais salants. Nous allons indiquer les procédés suivis pour l'extraction de ces sels.

Lorsque le lavage du sel marin est terminé, les eaux mères sont amenées sur des tables nouvelles où elles laissent déposer du sulfate de magnésie mêlé de sel marin. Ce dernier sel, dont les variations de température ne modifient pas sensiblement la solubilité; se dépose en petite quantité pendant le jour, par suite de la concentration des liqueurs sous l'influence de la chaleur solaire, tandis que le sulfate de magnésie, qui est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose surtout pendant la nuit. On recueille le mélange et l'on s'en sert pour produire du sulfate de soude. Dans ce but, on en fait une dissolution concentrée qu'on abandonne à l'action du froid pendant l'hiver, sur les tables ou cristalliseurs ordinaires de la saline. La réaction du sulfate de magnésie sur le chlorure de sodium, qui commence déjà à 6 ou 7° au-dessus de 0, donne naissance, à une basse température, à un dépôt abondant de sulfate de soude et à une eau mère chargée de chlorure de magnésium, qu'on fait écouler.

La présence du sel marin diminue considérablement la solubilité du sulfate de soude, soit dans l'eau ordinaire, soit dans l'eau contenant du chlorure de magnésium : on peut utiliser cette propriété pour augmenter le dépôt de sulfate de soude et déterminer plus sûrement la cristallisation de ce sel.

Le principe de la fabrication du sulfate de soude avec les eaux mères des marais salants consiste, comme on le voit, à extraire le sulfate de magnésie des eaux mères, puis à former, avec ce sel et un excès de sel marin, du sulfate de soude et du chlorure de magnésium qui reste en dissolution.

La dessiccation du sulfate de soude retiré des eaux mères des marais salants s'opère dans un four double, dont la première partie est destinée à la fabrication de la soude, et dont la seconde reçoit les cristaux de sulfate qu'on dessèche avec la chaleur perdue du premier jour. Pour éviter

que le sulfate, en éprouvant la fusion aqueuse, ne s'infiltré dans la sole du four, on a soin de la recouvrir d'une couche de sulfate de soude anhydre sur lequel on place le sulfate hydraté.

L'extraction directe du sulfate de soude des eaux de mer peut avoir lieu pendant l'hiver, sans qu'on ait préalablement retiré le sel marin de ces eaux; mais ce dernier mode de fabrication se trouve soumis à des conditions de température qui ne se présentent pas toujours dans les contrées méridionales; l'opération ne peut donner de bons résultats qu'autant que le thermomètre descend à plusieurs degrés au-dessous de zéro.

Lorsque les eaux de la mer, concentrées à la manière ordinaire pendant l'été, ont déposé une partie du sel marin qu'elles contiennent, on les conserve dans de vastes réservoirs ou bassins présentant moins de surface, mais beaucoup plus de profondeur que ceux dans lesquels se fait la cristallisation du sel marin, afin que les eaux pluviales les affaiblissent le moins possible; ces réservoirs sont construits dans des terrains argileux; ils communiquent avec des pièces maîtresses où l'on fait écouler les eaux mères pendant l'hiver, en ayant soin que ces eaux n'y occupent qu'une profondeur de quelques décimètres, afin qu'elles se mettent plus facilement en équilibre de température avec l'atmosphère. La cristallisation du sulfate de soude commence à devenir abondante, lorsque les eaux marquent 26 ou 27° à l'aréomètre, et que la température ne dépasse pas — 3 à — 4°.

EXTRACTION DES SELS DE POTASSE DES EAUX MÈRES DES MARAIS SALANTS. — Les eaux mères, qui ont déposé d'abord du sel marin, puis du sulfate de magnésie, sont évaporées de nouveau par la seule action de la chaleur solaire. Elles laissent cristalliser alors un mélange salin, consistant principalement en sulfate double de potasse et de magnésie : $(\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{MgO}, \text{SO}^3), 6\text{HO}$.

Une saline de 200 hectares a fourni 200000 kilogrammes de sel double représentant 90000 kilogrammes de sulfate de potasse pur.

Ce sel double peut être employé directement à la fabrication de l'alun. Il suffit en effet de le mêler avec du sulfate d'alumine pour qu'il fournisse de l'alun ne contenant pas sensiblement de fer. On transforme facilement en carbonate de potasse l'alcali contenu dans le sulfate de potasse et de magnésie, par une méthode analogue à celle que l'on emploie pour fabriquer la soude artificielle avec le sulfate de soude.

Les eaux mères, marquant 36° à l'aréomètre, soumises à une nouvelle évaporation, laissent déposer un chlorure double de magnésium et de potassium; ce sel, redissous dans l'eau, se dédouble, pendant l'évaporation à chaud, en chlorure de potassium qui se dépose et en chlorure de magnésium qui reste dans les eaux mères.

Si la production du sulfate de soude au moyen des eaux mères des marais salants présentait un jour assez d'importance pour qu'on cessât de

fabriquer ce sel avec le sel marin et l'acide sulfurique, le prix de l'acide chlorhydrique augmenterait considérablement : on pourrait alors se servir du résidu des eaux mères pour faire de l'acide chlorhydrique. En effet, ce résidu contient du chlorure de magnésium ; en le soumettant à l'action de la chaleur il se décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie. (PELOUZE.)

Les résultats numériques qui suivent permettront d'apprécier l'importance de l'exploitation industrielle des eaux de mer.

Dans une seule saline dont la surface d'évaporation est de 200 hectares et qui fournit annuellement 20 millions de kilogrammes de sel marin (1), il doit se concentrer 2500000 kilogrammes de sulfate de soude. On en retire plus du quart, c'est-à-dire plus de 600000 kilogrammes. La même saline peut fournir 180000 kilogrammes de sulfate de potasse pur. La potasse que la France consomme à l'état de divers sels, évaluée en sulfate de potasse, atteint le chiffre de 5 millions de kilogrammes environ ; pour obtenir cette quantité de potasse, il suffirait donc de consacrer à l'évaporation de l'eau de la mer 5 ou 6000 hectares au plus.

Lorsque le sulfate de soude naturel suffira à la consommation de ce sel en France, il se produira en même temps une quantité de sel de potasse quatre fois plus grande que celle qui est employée dans l'industrie.

Des 23 millions de kilogrammes de soufre qui sont importés annuellement en France, 13 millions de kilogrammes sont employés à transformer le sel marin en sulfate qui sert ensuite à fabriquer la soude.

On trouverait donc dans la fabrication nouvelle du sulfate de soude le moyen de diminuer de moitié l'importation du soufre ; et la France, qui tire ses potasses de l'étranger, pourrait à son tour les exporter.

M. Becquerel a constaté que les bancs supérieurs de sel gemme contenaient des sels de potasse exploitables : tels sont les bancs de Vic, de Saint-Nicolas, près de Nancy, de Montmorot, d'Arc et de Salins ; les bancs inférieurs n'en renferment que des quantités très-faibles : tels sont les bancs inférieurs des salines de Gouhenans et de Dieuze. Afin de rendre cette extraction avantageuse, M. Becquerel obtient par le froid une ou deux cristallisations de sulfate de soude ; puis il précipite le chlorure de magnésium par la chaux et le chlorure de calcium formé par le sulfate de soude ; le dépôt renferme de la magnésie, du sulfate de chaux, des sels solubles interposés et des matières organiques ; le sel marin est retiré par évaporation, tandis que le sel de potasse peut être extrait par le procédé de M. Balard.

Les eaux mères des salines du Jura, évaporées à une température de 55° jusqu'à une densité de 33° B, donnent du sel marin ; par une con-

(1) L'eau évaporée ne contenant que 25 kilogrammes de sel par mètre cube, il en résulte que dans le courant d'une année, il s'évapore, sur la surface de cette seule saline, la quantité énorme de 800000 mètres cubes d'eau de mer.

centration plus forte et par le refroidissement, il se fait une nouvelle cristallisation; décantées, elles abandonnent du sulfate double de potasse et de magnésie; par une nouvelle évaporation, du sel se précipite; mais il se forme des cristaux de sulfate double de potasse et de magnésie, et il reste du chlorure double de potassium et de magnésium.

EXTRACTION DU SEL PAR LA GELÉE. — Dans les pays froids, où l'on ne peut employer la méthode des marais salants, on extrait le sel en exposant l'eau de mer à une température très-basse. 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'Oustkoul, 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 de la chaux avant de les soumettre à l'action du froid; on précipiterait ainsi la magnésie et l'alumine, et l'on éviterait en grande partie la production du sulfate de soude.

USAGES DU CHLORURE DE SODIUM.

Les usages du sel marin sont nombreux. Ce sel sert à la préparation de la soude artificielle et du sulfate de soude; 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.

BROMURE DE SODIUM. NaBr.

On prépare ce sel comme le bromure de potassium, avec lequel il présente beaucoup d'analogie. Lorsqu'il cristallise au-dessus de 20°, il donne des cristaux cubiques qui sont anhydres; mais, à une basse température, il peut cristalliser en tables hexagonales qui contiennent 4 équivalents d'eau.

(M. MITSCHERLICH.)

IODURE DE SODIUM. NaI.

Ce corps se trouve dans les eaux mères des sodes de varech : on peut le préparer en dissolvant de l'iode dans une dissolution concentrée de soude; on évapore la liqueur, et l'on calcine légèrement le résidu pour décomposer l'iodate qui s'est formé.

Lorsque l'iodure de sodium cristallise à la température de 20° et au-dessus, ses cristaux sont cubiques et anhydres; mais à une basse température il se dépose, comme le bromure de sodium, en tables hexagonales contenant 4 équivalents d'eau.

L'iodure de sodium est déliquescent; 108 parties d'eau à 14° dissolvent 173 parties de ce sel. Il est soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il entre d'abord en fusion; à une température plus élevée, il se volatilise en dégageant une certaine quantité d'iode. Il peut, comme l'iodure de potassium, dissoudre facilement l'iode.

FLUORURE DE SODIUM. NaFl.

Ce corps est blanc et cristallise en cubes qui sont anhydres. Il est peu soluble dans l'eau; il exige environ 23 parties d'eau pour se dissoudre : sa solubilité n'augmente pas sensiblement avec la température; sa dissolution attaque le verre. Le fluorure de sodium est insoluble dans l'alcool.

On obtient le fluorure de sodium en saturant l'acide fluorhydrique par du carbonate de soude pur.

Le fluorure de sodium se dissout dans l'acide fluorhydrique pour former du *fluorhydrate de fluorure de sodium*, NaFl, HFl. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante en dissout davantage; aussi, par le refroidissement de la liqueur, le fluorhydrate de fluorure de sodium se dépose en petits cristaux. Une dissolution de ce sel, évaporée lentement, abandonne des cristaux rhomboédriques anhydres qui, soumis à l'action de la chaleur, perdent leur acide fluorhydrique sans changer de forme.

Le fluorure de sodium se dissout également dans l'acide borique pour donner naissance à du *borate de fluorure de sodium*, 3NaFl, BO³, HO, qui cristallise en petits cristaux appartenant au système rhomboïdal; ce composé, soumis à l'action de la chaleur, laisse dégager du fluorure de bore.

(BERZELIUS.)

HYDROFLUOBORATE DE SOUDE. NaFl, BoFl³.

Ce sel cristallise en gros prismes rectangulaires à sommets tronqués transversalement; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il possède une saveur amère, légèrement acidule; il rougit le papier de tournesol, il

fond au-dessous du rouge et ne se décompose qu'à une très-haute température.

L'hydrofluoborate de soude se prépare en combinant le fluorure de sodium avec l'acide hydrofluoborique.

HYDROFLUOSILICATE DE SOUDE. $3\text{NaF}, 2(\text{SiF}_3)$.

L'hydrofluosilicate de soude récemment préparé se présente sous la forme d'une masse gélatineuse qui, vue sous le microscope, laisse apercevoir des cristaux réguliers, ce qui le distingue de l'hydrofluosilicate de potasse qui est amorphe. Cette circonstance peut être mise à profit pour découvrir de très-petites quantités de sels de soude dans les sels de potasse. (BERZELIUS.)

Ce sel est plus soluble que le sel de potasse correspondant; mais un excès d'acide n'augmente pas la solubilité. Il est anhydre, fond au-dessous du rouge et se décompose à cette température : le fluorure de silicium se dégage et le résidu de fluorure de sodium redevient solide.

L'hydrofluosilicate de soude est obtenu en versant de l'acide hydrofluosilicique dans une dissolution de fluorure de sodium,

CYANURE DE SODIUM. NaCy .

Ce corps présente une grande analogie avec le cyanure de potassium; on le prépare par la même méthode; il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et cristallise difficilement.

SULFOCYANURE DE SODIUM. NaCy, S^2 .

Le sulfocyanure de sodium se présente sous la forme de cristaux rhomboédriques, solubles dans l'eau et l'alcool, déliquescents, anhydres.

On l'obtient de la même manière que le sulfocyanure de potassium.

MELLONURE DE SODIUM.

Le mellonure de sodium cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, solubles dans l'eau; l'alcool ne les dissout pas.

Ce composé se prépare en précipitant le mellonure de baryum par le carbonate de soude.

SÉLÉNIOCYANURE DE SODIUM.

Ce sel s'obtient comme le sélénocyanure de potassium; il est très-soluble et cristallise dans le vide sous la forme de petits feuilletts.

SULFURES DE SODIUM.

Les sulfures de sodium correspondent, par leurs propriétés et leur mode de préparation, aux sulfures de potassium.

MONOSULFURE DE SODIUM. NaS.

Na.....	287,50	58,97
S.....	200,00	41,03
	<u>487,50</u>		<u>100,00</u>

Le monosulfure de sodium cristallise en gros prismes incolores ; sa réaction est 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. Il est soluble dans l'alcool.

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 peut substituer avec avantage aux autres sulfures solubles.

On prépare le monosulfure de sodium en faisant passer, dans une dissolution de soude marquant 36° à l'aréomètre de Baumé (lessive des savonniers), 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 de strontiane avec du charbon.

Le tube qui amène le gaz dans la soude doit être d'un très-large 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 : 2 litres de lessive des savonniers exigent deux ou trois heures pour arriver à une saturation complète. 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.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE SODIUM. NaS,HS.

Le sulfhydrate de sulfure de sodium offre une grande analogie avec le sulfhydrate de sulfure de potassium et s'obtient de la même manière. Il se présente sous la forme de cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, déliquescents. Une dissolution concentrée de ce sel mélangée à de l'hydrate de potasse, abandonne, après le refroidissement des prismes droits à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces qui ne sont autre chose que du sulfure de sodium renfermant de l'eau de cristallisation.

SULFOCARBONATE DE SOUDE. NaS,CS².

Le sulfocarbonate de soude est jaune et ne cristallise que dans des dissolutions concentrées ; il est hygrométrique et soluble dans l'alcool. On l'obtient comme le sulfocarbonate de potasse.

SULFARSÉNIATES DE SOUDE.

Le pentasulfure d'arsenic, AsS^5 , se combine en plusieurs proportions avec la soude pour former des sulfarséniates.

Le *sulfarséniat neutre de soude* $(\text{NaS})^2, \text{AsS}^5$, en dissolution dans l'eau, donne par l'évaporation un liquide épais qui, soumis à l'action de la chaleur, devient une masse d'un jaune citrin, déliquescente.

Le *sulfarséniat tribasique* $(\text{NaS})^3, \text{AsS}^5, 15\text{HO}$, se forme lorsqu'on précipite le sel neutre par l'alcool, ou bien par une addition de sulfhydrate de sulfure de sodium. Il cristallise en paillettes d'un blanc éclatant qui, recueillies sur un filtre et lavées avec de l'alcool, restent très-blanches après la dessiccation. Ce sel est susceptible de cristalliser sous différentes formes. Une dissolution de pentasulfure d'arsenic dans la soude caustique donne des tables rhomboédriques irrégulières, avec une croix diagonale de laquelle partent les rayons qui constituent la table.

Le sel, précipité par l'alcool et redissous dans l'eau bouillante, cristallise par le refroidissement en longs prismes à six pans, un peu aplatis et ayant deux angles aigus. Une évaporation spontanée ou une lente cristallisation par le refroidissement, donnent naissance à des prismes tétraèdres, transparents, à base rhomboïdale et dont les sommets ont une facette sur chacun des angles aigus; enfin, par une cristallisation plus lente encore et à une température au-dessous de zéro, il se forme des octaèdres blancs, opaques, à base rhomboïdale. (BERZELIUS.) Les gros cristaux ont une faible teinte jaune et un éclat comparable à celui du diamant. Les cristaux opaques sont d'un blanc de lait. Ce sel est inaltérable à l'air, l'eau le dissout. Placé dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, il ne perd pas son eau de cristallisation; mais, sous l'action d'une chaleur modérée, l'eau est éliminée et les cristaux deviennent d'un blanc laiteux, sans toutefois perdre leur forme. Chauffé à une température plus forte, il perd de l'acide sulfhydrique.

Le *bisulfarséniat de soude*, NaS, AsS^5 , n'est connu qu'en dissolution dans l'alcool à l'aide duquel on le prépare.

Le *sulfarséniat de potasse et de soude* est obtenu par le mélange des deux sels; il cristallise en tables carrées, régulières, incolores ou légèrement ambrées. Le trisulfure et le bisulfure d'arsenic forment avec la soude un *sulfarsénite de soude* $(\text{NaS})^2, \text{As}^3\text{S}^3$ et un *hyposulfarsénite de soude* $(\text{NaS})^2, \text{AsS}^2$.

SÉLÉNIURE ET TELLURE DE SODIUM.

Les combinaisons du sélénium et du tellure avec le sodium n'ont pas été étudiées. Il existe un sulfotellurite de soude $(\text{NaS})^3\text{TeS}^2$, qui se présente sous la forme d'une masse jaune, incristallisable, que l'air décompose promptement.

PHOSPHURE DE SODIUM.

Le phosphure de sodium n'a pas été étudié.

ARSÉNIURE DE SODIUM.

Ce composé se prépare comme l'arséniure de potassium et possède les mêmes propriétés que ce corps.

AZOTATE DE SOUDE. NaO, AzO^5 .

NaO,	387,50	36,38
AzO ⁵	675,00	63,62
	<u>1062,50</u>		<u>100,00</u>

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 soumet l'azotate de soude à l'action de la chaleur, il se décompose d'abord en azotite, et se transforme ensuite en soude anhydre.

La solubilité de ce sel a été déterminée à diverses températures :

100 parties d'eau à —	6° dissolvent	63,1	d'azotate de soude.
—	à 0°	80,0	—
—	à + 10°	22,7	—
—	à + 16°	55,0	—
—	à + 119°	218,5	—

(M. MARX.)

Ces résultats singuliers demanderaient à être vérifiés. On voit que ce sel serait plus soluble à la température de 0° qu'à la température ordinaire.

L'azotate de soude est très-peu soluble dans l'alcool.

L'azotate de soude est hygroscopique; aussi n'a-t-on jamais pu le faire entrer dans la confection de la poudre.

ÉTAT NATUREL. — L'azotate de soude existe dans la nature. Il a été découvert par M. Mariano de Rivero, au Pérou, où il est disséminé dans une argile presque à fleur du sol; il forme ainsi une couche mince, mais d'une étendue qui comprend plus de 100 lieues carrées.

L'azotate de soude du Pérou n'est pas pur; il est mêlé avec d'autres sels de soude, et en particulier avec de l'iodure de sodium, ce qui a engagé à extraire l'iode de l'azotate de soude péruvien; il présente la composition suivante :

Azotate de soude.....	64,98
Sulfate de soude.....	3,00
Chlorure de sodium.....	28,69
Iodure de sodium.....	0,63
Marne mélangée.....	2,70

100,00

(M. HAYES.)

Le gisement d'azotate de soude du Pérou est activement exploité depuis plusieurs années.

USAGES. — L'azotate de soude est employé dans la fabrication de l'acide azotique : cet acide se prépare, comme on le sait, en décomposant l'azotate de soude par l'acide sulfurique. Ce sel donne, à poids égal, 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 a 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*.)

Une poudre formée de 5 parties d'azotate de soude, 1 partie de soufre et 7 parties de charbon, brûle avec une belle flamme d'un jaune orangé ; on l'emploie dans les feux d'artifice.

AZOTITE DE SOUDE. NaO, AzO^3 .

L'azotite de soude forme des cristaux rhomboédriques, anhydres, inaltérables à l'air. On l'obtient comme l'azotite de potasse.

SULFATE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{SO}^3, 10\text{HO}$.

NaO.....	387,50	43,66
SO ³	500,00	56,34
	<u>887,50</u>		<u>100,00</u>

Le sulfate de soude, appelé quelquefois *sel de Glauber*, est incolore, et d'une saveur fraîche et amère ; il cristallise en grands prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres, qui contiennent une quantité d'eau représentée par 10 équivalents, ou par 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, et présente ensuite le phénomène de la fusion ignée.

Il est indécomposable par la chaleur.

Si l'on plonge dans une dissolution de sulfate de soude un morceau de fer, il se forme du sulfate de fer et de la soude qui, lorsque le fer plonge complètement dans le liquide, précipite du protoxyde de fer, lequel passe peu à peu à l'état de sesquioxyde ; mais il n'en est plus de même quand le fer n'est plongé qu'en partie : il se forme alors du sulfate de fer qui reste dans la dissolution, tandis que la soude sort de celle-ci pour se placer sur la partie non immergée du métal, où elle se combine immédiatement avec l'acide carbonique de l'air ambiant ; il en résulte du carbonate de soude qui cristallise en houppes soyeuses très-près de la surface du liquide. Au bout de peu de jours on en a des masses volumineuses qu'on enlève facilement. Cette réaction est due à un phénomène purement électro-chimique ; la partie immergée constitue le pôle positif, la partie non immergée le pôle négatif d'un couple voltaïque. Rien n'est plus simple que de justifier l'existence de ce couple : la partie

immérgée est attaquée par la dissolution ; celle qui ne l'est pas est en dehors de cette dissolution, elle est recouverte d'une couche d'eau qui sert à constituer le circuit électro-chimique, de sorte que l'on a les mêmes effets que ceux qui se produisent lorsqu'on plonge une lame de métal dans deux liquides superposés, dont l'un attaque le métal et l'autre ne l'attaque pas.

Le même phénomène se passe avec des dissolutions de chlorure de sodium ou de sels de potasse correspondants. (M. BECQUEREL.)

La solubilité du sulfate de soude a été déterminée à diverses températures :

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	5,02 de sulfate de soude anhydre.	
—	à 17°,91	—	16,73	—
—	à 31°,75	—	43,05	—
—	à 32°,7	—	50,65	—
—	à 33°,9	—	50,04	—
—	à 50°,4	—	46,82	—
—	à 103°,1	—	42,65	—

(GAY-LUSSAC.)

La solubilité du sulfate de soude augmente, comme on le voit, avec la température jusqu'à 32°,7, et, à partir de ce point, elle diminue jusqu'à 103°,1 ; c'est à cette température que la dissolution saturée de sulfate de soude entre en ébullition.

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.

Si l'on introduit une dissolution de sulfate de soude saturée à 33° dans un tube de verre effilé ABC, et qu'on fasse bouillir cette dissolution afin de chasser la petite quantité d'air qui reste dans le tube (fig. 90), puis que

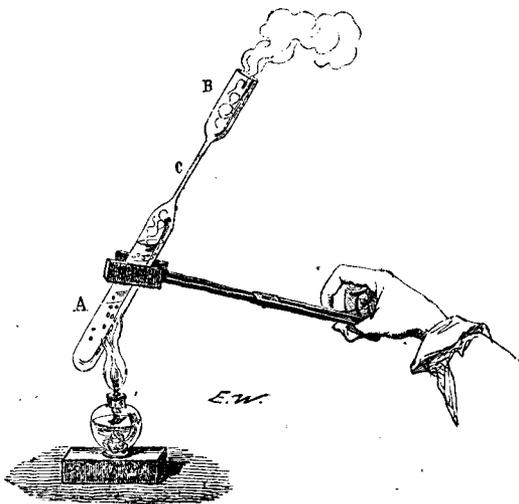


Fig. 90.

l'on ferme à la lampe l'extrémité effilée du tube, lorsque la liqueur est en ébullition, la dissolution qui se trouve renfermée dans le tube, à l'abri du contact de l'air, ne cristallise pas par le refroidissement ; on peut même agiter le liquide sans déterminer la cristallisation ; mais si l'on casse la

pointe du tube, le sulfate de soude se dépose aussitôt. Au moment de la cristallisation, la liqueur s'échauffe sensiblement, et le sulfate de soude qui cristallise est souvent anhydre.

Ce fait a été vérifié en grand; en effet, lorsque, par la concentration des eaux mères des salines, il se produit en été du sulfate de soude, il est anhydre quand la température atteint 33°. (M. BALARD.)

Ce phénomène dépend plutôt de la présence de l'air atmosphérique que de la pression: on empêche, en effet, la dissolution de sulfate de soude saturée à 33° de cristalliser, quand on la recouvre d'une couche d'huile ou d'essence de térébenthine qui la préserve du contact de l'air; mais dès qu'on enlève l'huile, ou qu'on agite la liqueur avec une baguette, elle se prend en une masse cristalline. (GAY-LUSSAC.)

Les dissolutions de sulfate de soude se maintiennent à l'état de sursaturation, même quand elles ne sont pas renfermées dans des tubes scellés à la lampe; il suffit qu'en se refroidissant elles soient en contact avec un volume d'air limité. Ainsi les dissolutions de sulfate de soude restent sursaturées quand on ferme les fioles qui les contiennent avec un bouchon de liège, ou qu'on les recouvre avec une capsule renversée ou un papier (*fig. 91*); il en est de même quand on laisse refroidir les dissolutions dans des capsules placées sous des cloches dont la capacité ne dépasse pas 5 ou 6 litres; ces cloches sont simplement posées sur une table: l'air



Fig. 91.

peut pénétrer dans leur intérieur; mais il ne s'y renouvelle que difficilement. L'état hygrométrique de l'air n'exerce aucune influence sur le phénomène de la sursaturation, qui se maintient quand on place sous la cloche un vase plein d'eau ou une matière hygrométrique, telle que le chlorure de calcium. Une dissolution sursaturée de sulfate de soude reste longtemps sans cristalliser dans un tube ouvert d'un diamètre un peu faible, lorsque la température extérieure n'est pas très-basse.

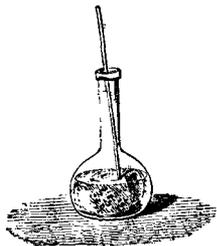


Fig. 92.

Nous avons dit précédemment qu'une dissolution sursaturée de sulfate de soude se prend en masse quand on la touche avec une baguette de verre (*fig. 92*), de cuivre, de zinc, de fer ou de tout autre corps qui n'agisse pas chimiquement sur elle; mais une baguette chauffée à 40° ne détermine plus la cristallisation: il en est de même des fragments de verre ou de métal qu'on introduit dans la dissolution chaude et qu'on y laisse après qu'elle s'est refroidie. Une baguette chauffée, puis refroidie dans un volume d'air limité, ne recouvre pas la propriété de déterminer la cristallisation: pour le démontrer, il suffit de chauffer une baguette et de l'introduire dans un flacon que l'on ferme avec un bouchon fixé à la

baguette; lorsqu'elle est froide, on la porte rapidement sur une fiole contenant une dissolution sursaturée, et on la fait descendre jusqu'au contact du liquide; la cristallisation n'a pas lieu, mais elle s'opère instantanément lorsqu'on a exposé la baguette pendant quelques instants à l'air libre avant de l'introduire dans la fiole. Les baguettes mouillées dans l'eau froide perdent la propriété de déterminer la cristallisation et la recouvrent quand on les laisse sécher à l'air libre,

Si l'on ferme une fiole contenant une dissolution saturée avec un bouchon traversé par deux tubes, recourbés, et qu'on fasse arriver de l'eau sous forme de jet par l'un des tubes en aspirant par l'autre, cristallisation ne s'opère pas; mais si l'on fait la même expérience avec de l'alcool froid, la dissolution se prend en masse. L'alcool chauffé à 40° ne produit d'abord aucun effet; au bout de quelques jours il s'empare d'une certaine quantité d'eau et détermine une abondante cristallisation d'un hydrate $\text{NaO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$ dont nous parlerons plus loin.

L'air atmosphérique que l'on fait passer à travers une dissolution sur-

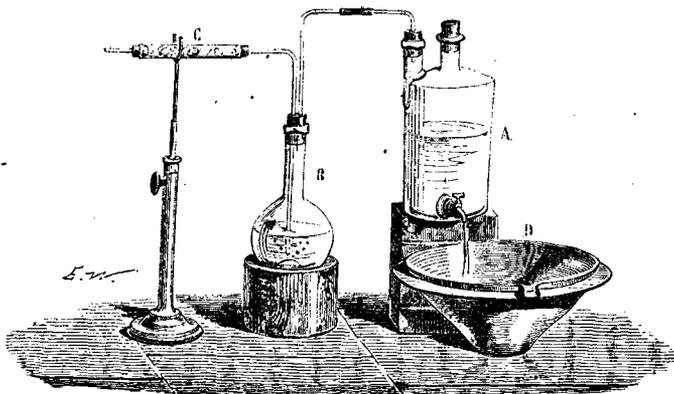


Fig. 93.

A. Aspirateur. D. Terrine destinée à recevoir l'eau qui s'écoule de l'aspirateur. B. Flacon contenant une dissolution de sulfate de soude sursaturée à 33°. C. Tube rempli de coton.

saturée de sulfate de soude produit la cristallisation de toute la masse, pourvu qu'on le prenne dans l'état où il se trouve dans l'atmosphère; l'air qui a traversé des tubes desséchants, des tubes contenant de la ponce humectée d'eau pure, ou même une série de flacons vides ou un tube rempli de coton (fig. 93), a complètement perdu la propriété de déterminer la cristallisation.

La cause de ces phénomènes singuliers est complètement inconnue. L'électricité ne paraît jouer aucun rôle dans les actions de ce genre; quand on fait passer un courant électrique dans une dissolution sursaturée de sulfate de soude, on voit se dégager des bulles de gaz provenant de la décomposition de l'eau, et la cristallisation ne s'opère pas. De plus,

la sursaturation ne peut pas être attribuée à la présence de l'électricité libre dans la dissolution, car cet état semaintient quand on fait communiquer la dissolution avec le sol au moyen de fils de platine.

Les dissolutions sursaturées de sulfate de soude laissent déposer, à la température de 6° ou 7°, des cristaux transparents d'un hydrate particulier $\text{NaO}, \text{SO}_3, 7\text{HO}$, qui se redissolvent peu à peu lorsque la température s'élève à 20° et que l'on agite la dissolution. On peut préparer facilement cet hydrate au moyen de l'alcool, comme nous l'avons dit plus haut. Il présente la propriété de devenir rapidement opaque quand on le touche avec une baguette ou qu'on le laisse au contact de l'air pendant quelques instants.

L'eau mère des cristaux de l'hydrate $\text{NaO}, \text{SO}_3, 7\text{HO}$ est toujours à l'état de dissolution sursaturée; en effet, quand on la touche avec une baguette ou qu'on la verse dans une capsule, elle se prend en une masse de cristaux qui présente la composition de l'hydrate ordinaire $\text{NaO}, \text{SO}_3, 10\text{HO}$. Cette eau mère retient des quantités de sel qui sont sensiblement constantes pour la même température, quelles que soient les proportions d'eau et de sulfate de soude employées pour préparer les dissolutions; de sorte que le sulfate de soude à l'état de dissolution sursaturée paraît avoir une solubilité qui lui est propre et qui est bien plus grande que celle du sulfate dans son état ordinaire. Voici un tableau comparatif de la solubilité de ces deux sels :

TEMPÉRATURES.	QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE sur 100 parties d'eau.		TEMPÉRATURES.	QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE sur 100 parties d'eau.	
	DISSOLUTION saturée.	DISSOLUTION sursaturée.		DISSOLUTION saturée.	DISSOLUTION sursaturée.
0°	5,02	19,62	17°	15,60	39,99
10	9,30	30,49	18	16,80	41,63
13	11,20	34,27	19	18,10	43,35
16	14,30	38,73	20	19,50	44,73

(H. LOEWEL.)

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 qu'on doit préférer sont les suivantes :

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

L'opération se fait dans un appareil spécial qu'on a nommé *glacière des familles*. Un cylindre creux de métal reçoit le mélange réfrigérant. Ce cylindre est entouré d'une enveloppe à double fond, contenant de l'eau

qui se transforme pendant l'opération en une masse 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 40 centimes environ le kilogramme.

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de soude existe dans les eaux de la mer, d'où l'on peut le retirer comme nous l'avons dit en traitant de l'extraction du sel marin. On le rencontre également en quantité considérable dans les eaux de plusieurs lacs de l'Autriche et de la basse Hongrie, notamment celui de Neusiedel. Les laves récentes du Vésuve et de l'Etna sont souvent recouvertes d'efflorescences de sulfate de soude qui se présentent en petites masses terreuses blanches ou d'un blanc jaunâtre tirant sur le gris. On le trouve encore dans la solfatare de Pouzzoles. Des gîtes puissants de sulfate de soude ont été découverts dans la vallée de l'Èbre, sur les confins de la Navarre et de la Vieille Castille, près de Lodosa; il est exploité à Alcanadra et à Andosilla. Les exploitations d'Alcanadra, suivant les points où elles sont ouvertes, ont lieu par tranchées ou par galeries souterraines. Le sulfate de soude y existe entre des lits d'argile grasse et de gypse; celui-ci forme en outre des rognons dans le sulfate de soude. La stratification du terrain est fort régulière; les couches d'argile ont une faible puissance: celles de sulfate de soude ont ordinairement de 5 à 6 décimètres d'épaisseur; on en cite une de 6 mètres de puissance. Ce sulfate est remarquable par sa limpidité, il offre une cassure vitreuse comparable à celle du quartz; son éclat ne persiste pas, après quelques jours d'exposition à l'air, il est complètement effleuré.

L'Espagne possède encore plusieurs gisements de sulfate de soude, tels que ceux de Calatayud en Catalogne, de Cabezon-de-la-Sal près de Santander, et de Calmenar-de-Oreja dans la province de Madrid. Ces gîtes paraissent devoir donner lieu à des exploitations importantes.

Voici la composition du sulfate de soude naturel d'Alcanadra.

Soude.....	19,50
Acide sulfurique.....	24,80
Eau.....	54,45
Chaux.....	0,30
Magnésie.....	0,50
Perte.....	0,45
	<hr/>
	100,00

(DUFRENOY.)

La *thenardite* est un sulfate de soude anhydre renfermant 22 p. 100 de carbonate de soude. Elle cristallise sous la forme d'un octaèdre rhomboïdal surbaissé; sa densité est de 2,73. On la rencontre sur les collines d'Aranjuez, mais elle se trouve plus particulièrement dans les salines d'Espartine, près de Madrid.

(M. CASASEGA.)

La *blédite* et la *löweite* d'Ischel en Autriche, la *reussine* d'Egra en Bohême et l'*astrakanite* de l'Oural sont des mélanges de sulfate de soude, de magnésie et de manganèse. Voici du reste leur composition :

	Blédite.	Löweite.	Reussine.	Astrakanite.
Sulfate de soude.....	33,34	42,27	66,04	41,00
— de magnésie.....	36,66	37,62	31,55	35,18
— de manganèse.....	0,33	} 5,21	" "	" "
— de fer.....	0,34			
— de chaux.....	"			
Chlorure de sodium.....	0,33			
— de magnésium.....	"	"	2,19	0,33
Eau.....	22,00	14,59	"	21,56
Sable.....	"	"	"	1,75

(M. JOHN) (M. KARAFIAT.) (KARSTEN.) (M. G. ROSE.)

La *glaubérite* est composée de 54 de sulfate de soude et de 49 de sulfate de chaux; sa forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique. On la trouve dans la mine de sel de Vic (Meurthe); à Villa Rubia (Espagne) et à Iquique au Pérou.

(BRONGNIART.)

Le *polyalithe* de Vic renferme :

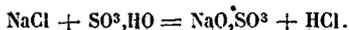
Sulfate de soude.....	48,50
— de chaux.....	46,60
Chlorure de sodium.....	1,20
Argile ferrugineuse.....	2,70

(DUFRENOY.)

PRÉPARATION.— Le sulfate de soude existe, en même temps que le chlorure de sodium, dans certaines eaux de source, 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, qui est peu soluble, et en sulfate de soude, qui reste dans l'eau 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'opère en grand dans des cylindres de fonte qui communiquent avec une série de bonbonnes contenant de l'eau destinée à condenser l'acide chlorhydrique.

Les premières bonbonnes s'échauffent beaucoup et doivent plonger dans de l'eau qui se renouvelle lentement.

On met dans chaque cylindre 80 kilogrammes de sel marin (1) et

(1) D'après les anciens règlements de l'Administration des douanes, le sel marin qui sert à la fabrication du sulfate de soude était mêlé à 17 pour 100 de sulfate de soude 1/2 pour 100 de goudron. Aujourd'hui, le sel employé dans l'industrie est soumis à un droit de 10 francs par 100 kilogrammes, comme le sel destiné aux usages domestiques; le sel employé dans l'industrie n'est donc plus mélangé à des corps étrangers.

64 kilogrammes d'acide sulfurique à 64°. Dans quelques usines on a donné à ces cylindres des dimensions qui permettent de décomposer à la fois 200 kilogrammes de sel marin.

Les cylindres de fer, A, A, A, que nous avons déjà décrits en traitant de

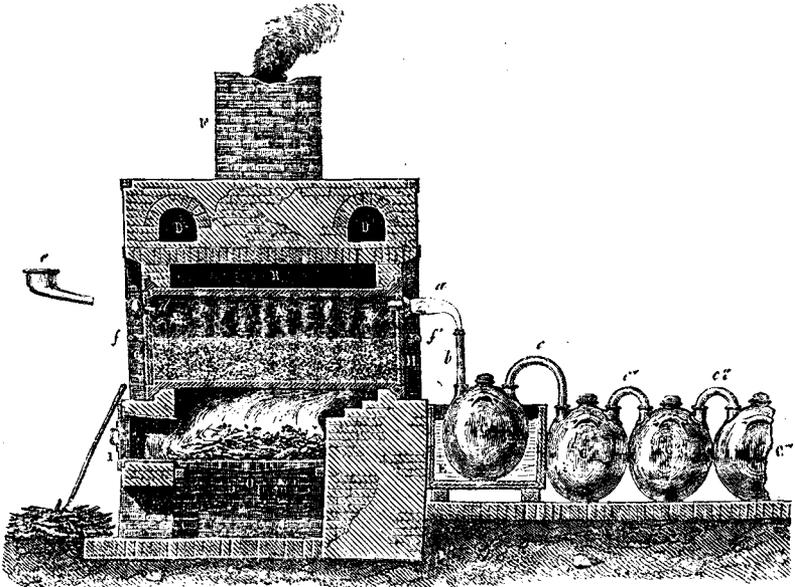


Fig. 94.

la fabrication de l'acide chlorhydrique, sont disposés par paires dans un fourneau en briques et sont fermés à leurs deux extrémités par des ob-

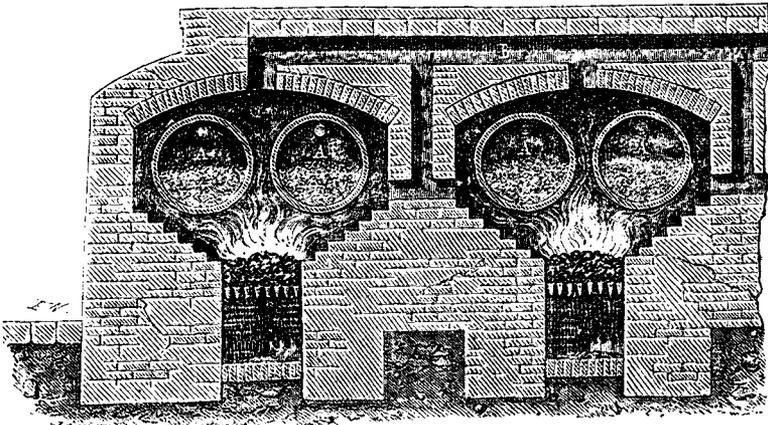


Fig. 95.

turateurs en fonte *f, f*, s'emboîtant dans une retraite circulaire qu'on lute avec de l'argile (*fig. 94, 95, 96*). Chaque obturateur est muni d'un tube;

celui de devant *d* peut recevoir un entonnoir *e* (fig. 94), pour introduire l'acide sulfurique après que le cylindre a reçu sa charge de chlorure de sodium. L'acide chlorhydrique se dégage par le tube *o* auquel a

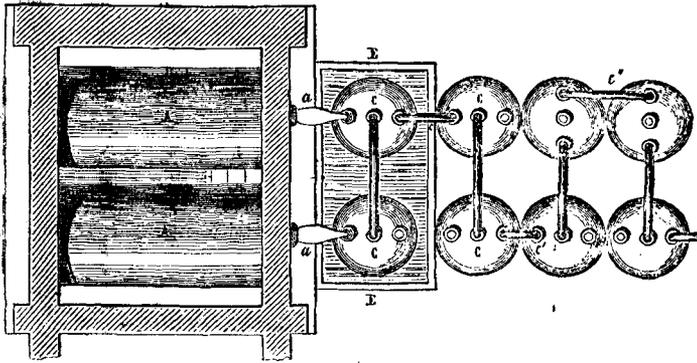


Fig. 96.

été adaptée une allonge de grès *a*; elle communique au moyen du tube en grès *b* à une série de bonbonnes *C, C', C'', C'''* remplies d'eau; des tubes en grès *c, c', c'', c'''* les relient entre elles; l'allonge doit être lutée avec le plus grand soin. Pour que la condensation des vapeurs soit complète, on met un très-grand nombre de bonbonnes et on place toujours la première *C* dans un vase *E* contenant de l'eau froide; la dernière porte un tube qui se rend dans une cheminée dont le tirage est énergique. Les produits de la combustion se rendent par les canaux *D, D*, dans la cheminée *F*.

Dans la plupart des fabriques montées sur une grande échelle, la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin s'opère dans un four à réverbère, et souvent même on fait dans le même four la soude brute et le sulfate de soude. Dans ce cas le four est double, et la sole est divisée en deux compartiments elliptiques. La première partie de la sole est destinée à la fabrication de la soude, la seconde au sulfate de soude.

La sole qui sert à la production du sulfate de soude est en grès, celle qui est destinée à la soude est construite en briques.

Dans ce mode de fabrication, les vapeurs acides et les produits de la combustion se trouvent mélangés; l'acide chlorhydrique est alors difficile à condenser, il se dégage en partie dans l'atmosphère et devient nuisible à la végétation. Pour retenir l'acide chlorhydrique, on fait circuler les vapeurs dans une série de longs conduits de maçonnerie, contenant de l'eau ou du carbonate de chaux. Dans les fabriques établies sur des terrains calcaires, ces conduits sont creusés dans le sol.

La décomposition du sulfate de soude dans les fours a reçu de récentes améliorations sous le double rapport de la salubrité de l'opération et de la production de l'acide chlorhydrique.

La décomposition du sel se fait dans des fours à réverbère dont l'intérieur est divisé en deux compartiments séparés par une cloison de

maçonnerie ; les deux parties du four peuvent être mises à volonté en communication par une ouverture munie d'un registre et pratiquée dans la cloison. Dans le compartiment le plus éloigné du feu se loge une épaisse chaudière de plomb où se fait la décomposition du sel, et l'acide chlorhydrique qui se dégage est dirigé dans une série de grandes bonbonnes.

La chaudière de plomb est chauffée par les produits de la combustion du foyer, qui, après avoir traversé le premier compartiment, sont dirigés par des canaux au-dessous de cette chaudière, et se rendent ensuite dans une cheminée d'appel en traversant une série de bonbonnes où se condense la petite quantité d'acide entraînée. Lorsque le mélange d'acide et de sel qui se trouve dans la chaudière est devenu pâteux, on le porte avec des pelles creuses dans le compartiment placé près du foyer ; au moyen de l'ouverture qui est restée fermée pendant tout le reste de l'opération. La décomposition s'achève alors, et le sulfate de soude est calciné au rouge.

Voici la description détaillée du four employé par M. Kuhlmann :

A (fig. 97), four de briques réfractaires où le sulfate est calciné au

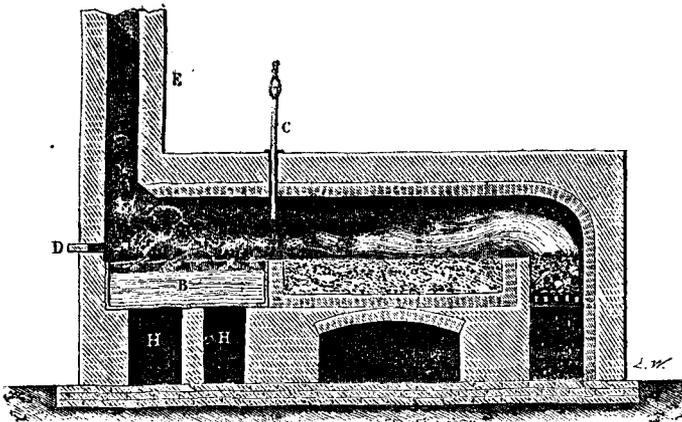


Fig. 97.

rouge. B, chaudière de plomb engagée dans la maçonnerie et placée sur des plaques de fonte ; cette chaudière peut être également en fonte lorsque le sulfate n'est pas destiné à la fabrication du verre. C, registre qui est levé au moment où le sulfate, encore pâteux, est porté, au moyen de pelles, de la chaudière au four à calciner. E, conduit de maçonnerie servant au dégagement des vapeurs acides provenant de la décomposition dans la chaudière. D, trou pratiqué dans la maçonnerie pour recevoir l'entonnoir au moyen duquel l'acide est introduit dans la chaudière ; ce trou peut être pratiqué dans la voûte du four lorsque l'acide s'écoule d'un réservoir suffisamment élevé. Un carneau vertical sert à conduire la fumée, mêlée de vapeurs acides, du four à calciner sous la chaudière et ensuite dans des appareils de condensation en communication avec la

cheminée, HH, prolongements de ce carneau, formant circulation au-dessous de la chaudière. Le four est muni d'une porte de plomb ou de fer qu'on enlève pour remuer le mélange de sel et d'acide; cette porte sert aussi à l'enfournement du sel marin lorsque ce corps n'est pas jeté dans la chaudière au moyen d'une trappe surmontée d'un entonnoir traversant la voûte du four dans sa partie supérieure; enfin, c'est par cette porte que se fait le transport, au moyen de pelles, du sulfate encore pâteux dans le four à calciner, lorsque le registre est ouvert. Une autre porte sert à retourner le sulfate dans le four à calciner et à le faire tomber dans une cave où il se refroidit, par une ouverture pratiquée dans la sole du four et habituellement fermée par une plaque de fer.

Par le procédé des cylindres on obtient 125 à 130 parties d'acide chlorhydrique à 22° pour 100 de sel; par le procédé des fours à double compartiment, en opérant avec lenteur, on condense 105 à 110 d'acide chlorhydrique pour 100 de sel.

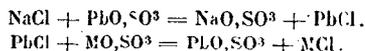
Le sulfate de soude peut également être préparé en décomposant le chlorure de sodium par le sulfate d'alumine, par le sulfate de fer ou par ces deux sels réunis. Le produit se compose de sulfate de soude mélangé à de l'alumine et à du sesquioxyde de fer qu'il est facile de séparer par l'intermédiaire de l'eau; on peut employer directement ce mélange pour fabriquer la soude artificielle. (PELOUZE ET KUHLMANN.)

On sait depuis longtemps que lorsque l'on calcine du sel marin avec un sulfate dont la base peut former un chlorure volatil, ce chlorure distille, et il reste un résidu de sulfate de soude. Cette réaction a été proposée pour la fabrication des sulfates de potasse et de soude.

On calcine au rouge un mélange de sel marin ou de chlorure de potassium et de sulfate de plomb. La masse entre en fusion avec la plus grande facilité et devient tout à fait limpide et transparente. Il s'élève, à la surface du bain, d'épaisses vapeurs de chlorure de plomb. Lorsque la réaction est terminée, on fait couler la masse en fusion, qui, traitée par l'eau, donne par cristallisation du sulfate de soude, et laisse un résidu insoluble de sulfate de plomb dont la quantité est plus ou moins considérable, selon que la calcination du mélange a été plus ou moins prolongée. Le sulfate de plomb qui n'a pas réagi est employé dans l'opération suivante.

Le chlorure de plomb que l'on a recueilli par condensation est mis en suspension dans l'eau chargée de sulfate de chaux, ou dans de l'eau de mer qui contient du sulfate de chaux, de magnésie, de potasse et de soude. Dans tous les cas le chlorure de plomb est transformé en sulfate, en donnant naissance à des chlorures solubles qui sont éliminés par des lavages. Ainsi se trouve régénéré après chaque calcination le sulfate de plomb nécessaire à l'opération suivante :

On peut facilement se rendre compte des réactions successives qui ont lieu dans cette opération



MO représente la base d'un sulfate soluble ; car, pour régénérer le sulfate de plomb, on pourrait aussi faire réagir le chlorure de plomb sur les sulfates de fer et d'alumine provenant de l'oxydation des schistes alumineux ou sur un sulfate soluble quelconque.

La sole creuse sur laquelle s'opère la calcination du mélange doit présenter, pour favoriser la volatilisation du chlorure de plomb, la plus grande surface et la moindre profondeur possible. Il faut que la voûte du four soit surbaissée de telle sorte que le courant d'air ou de vapeur destiné à entraîner le chlorure de plomb passe rapidement sans refroidir la masse en fusion.

En résumé, cette opération consiste à calciner du sulfate de plomb avec des chlorures de sodium ou de potassium, et à mettre en contact le chlorure de plomb produit avec du sulfate de chaux ou tout autre sulfate soluble qui régénère le sulfate de plomb. (M. MARGUERITE.)

USAGES. — Les usages du sulfate de soude sont importants ; ce sel sert principalement à la fabrication de la soude artificielle et du verre.

Il est employé en médecine comme purgatif.

BISULFATE DE SOUDE. $\text{NaO},(\text{SO}^3)^2,3\text{HO}$.

NaO.....	387,50	27,93
2SO ³	1000,00	72,07
	<u>1387,50</u>		<u>100,00</u>

Le bisulfate de soude est très-soluble dans l'eau ; il cristallise en prismes déliés qui sont légèrement déliquescents ; sa réaction est fortement acide : chauffé à une température d'un rouge sombre, il abandonne d'abord son eau de cristallisation et dégage ensuite de l'acide sulfurique anhydre.

On obtient ce sel en traitant le sulfate de soude anhydre par l'acide sulfurique monohydraté.

Le bisulfate de soude peut servir à préparer l'acide sulfurique fumant, et, par suite, l'acide sulfurique anhydre, par la distillation de l'acide fumant.

SULFITE DE SOUDE. $\text{NaO},\text{SO}^2,10\text{HO}$.

NaO....	387,50	49,20
SO ²	400,00	50,80
	<u>787,50</u>		<u>100,00</u>

Le sulfite neutre de soude cristallise en prismes obliques qui contiennent 10 équivalents d'eau. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose et laisse un résidu de sulfate de soude et de sulfure de sodium ; sa réaction est faiblement alcaline ; sa saveur est sulfureuse. On

l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de soude.

Il existe un *bisulfite de soude*, qui a pour formule : $\text{NaO}, 2\text{SO}_2$. Ce sel se présente en cristaux irréguliers et opaques ; sa réaction est acide ; lorsqu'on le chauffe, il décrépité et fond en se décomposant.

FABRICATION DES SULFITES.

Jusque dans ces dernières années, les sulfites n'avaient pas encore des usages assez nombreux pour que l'on dût entreprendre de les fabriquer sur une grande échelle ; mais actuellement diverses applications de ces sels ont rendu nécessaire leur préparation industrielle.

On peut obtenir en grand les sulfites de chaux et de soude en faisant arriver un courant d'acide sulfureux sur de la chaux hydratée, sur des cristaux de carbonate de soude humectés, ou dans des bonbonnes remplies d'une dissolution alcaline (*fig. 98*) : la combinaison se fait avec dégagement de chaleur.

L'acide sulfureux qui sert à cette fabrication peut être produit par l'action de l'acide sulfurique sur du charbon ou sur du bois.

Il est préférable d'obtenir l'acide sulfureux par la combustion du sou-

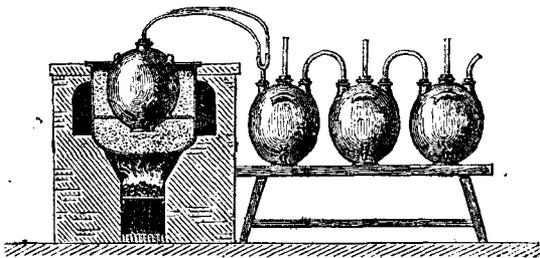


Fig. 98.

fré en se servant de l'appareil suivant (*fig. 99*) : A est un fourneau dans lequel se trouve une capsule en tôle remplie de soufre allumé ; la flamme élève la température de la cheminée en tôle AB et détermine ainsi le tirage ; l'acide

sulfureux passe dans un tube horizontal CC en tôle plombée, rafraîchi par un courant d'eau qui circule dans une double enveloppe. Le conduit CC, en sortant de ce manchon, se recourbe deux fois et débouche en D dans le premier compartiment d'une caisse rectangulaire en plomb ; des cloisons, *c, c, c, c, c*, soudées à la caisse et alternativement interrompues, forcent les gaz à suivre le chemin tracé par les flèches.

La dissolution alcaline, qui découle du réservoir G, arrive, en sens opposé au courant de gaz, au trop-plein H, plus ou moins saturée d'après la vitesse de l'écoulement ; la caisse est rafraîchie par un courant d'eau qui entre en E et sort en F. L'acide sulfurique qui a pu se former s'écoule du tube C par un tube qui plonge dans un petit récipient O. L'acide sulfureux en excès sort du dernier compartiment et se rend, par le tube I, dans une caisse K remplie de cristaux de soude humides qu'il transforme en sulfite de soude ; s'il reste encore de l'acide sulfureux en

excès, il se dégage par le tube L d'où il se rend dans une cheminée d'appel. Le sulfite de soude, plus soluble que le carbonate, coule par un trop-plein dans une bonbonne M.

Le sulfite de chaux se prépare en faisant couler un lait de chaux dans

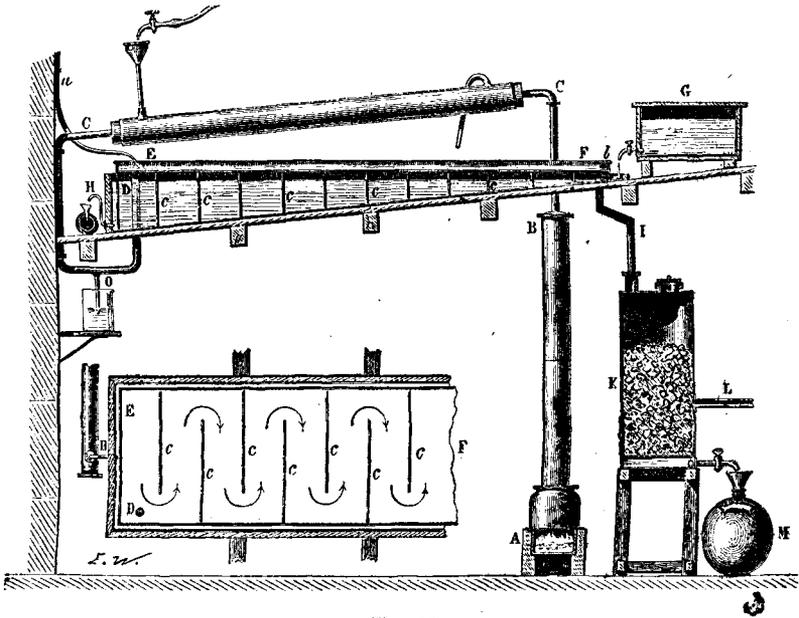


Fig. 99.

la caisse en ayant soin de disposer un agitateur dans chacun des compartiments.

Cette préparation des sulfites s'adjoint facilement à la fabrication de l'acide sulfurique ; on peut en effet faire entrer, dans les chambres de plomb, l'excès d'acide sulfureux entraîné par l'air après la saturation des alcalis.

(M. PAYEN.)

USAGES DES SULFITES.

L'emploi des sulfites préparés par un procédé économique peut prendre un grand développement. Déjà ces sels sont employés sous le nom d'*antichlore* pour enlever aux fils, aux tissus ou à la pâte de papier l'odeur de chlore qu'ils contractent par le blanchiment. En ajoutant aux vins blancs, au moment de leur mise en bouteilles, une très-petite quantité de sulfite de soude ou de chaux, on empêche ces vins de brunir à l'air. Les sulfites peuvent servir aussi, dans la fabrication du sucre de betterave, pour enlever tout germe de fermentation dans le lavage des sacs et des ustensiles. L'addition des sulfites à la pulpe de betterave l'em-

pêche de se colorer à l'air, et permet de conserver les sucs pendant un certain temps sans qu'ils fermentent, lorsque le travail ne s'exécute pas avec assez de rapidité.

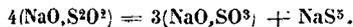
HYPOSULFITE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$.

NaO,	387,50	39,24
S ² O ³	600,00	60,76
	<u>987,50</u>		<u>100,00</u>

Ce sel a été découvert en 1802, par Vauquelin, dans les résidus de la fabrication de la soude artificielle.

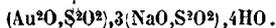
Il est incolore, inodore, inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il cristallise en grands prismes rhomboïdaux terminés à chacune de leurs extrémités par une face oblique; les arêtes aiguës de ces cristaux sont remplacées par des faces.

Lorsqu'on chauffe l'hyposulfite de soude en vases clos, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis il se décompose en pentasulfure de sodium et en sulfate de soude :



L'hyposulfite de soude dissout très-facilement l'oxyde de mercure; la liqueur devient fortement alcaline; il se forme un sel double qui se décompose aisément en abandonnant du sulfure de mercure. L'hyposulfite de soude dissout également le chlorure d'argent et forme un hyposulfite double de soude et d'oxyde d'argent.

Lorsqu'on traite l'hyposulfite de soude par le chlorure d'or, il se fait du tétrathionate de soude, du chlorure de sodium et un hyposulfite double de soude et de protoxyde d'or. Ce dernier sel est employé aujourd'hui pour fixer les images daguerriennes, il a pour formule :



(MM. FORDOS et GÉLIS.)

PRÉPARATION. — USAGES. — On peut obtenir l'hyposulfite de soude :

1° En exposant pendant longtemps au contact de l'air les différents sulfures de sodium;

2° En faisant passer de l'acide sulfureux dans une dissolution de pentasulfure de sodium et en continuant le dégagement jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée.

3° Le procédé le plus simple et en même temps celui qui fournit le sel le plus pur, consiste à saturer de soufre une dissolution de sulfite neutre de soude à l'aide de l'ébullition, à évaporer la liqueur et à la laisser cristalliser spontanément.

L'hyposulfite de soude est très-employé en photographie. Depuis quel-ques temps on a utilisé ce sel dans les embaumements.

HYPOSULFATE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$.

L'hyposulfate de soude cristallise en très-gros prismes droits. Ces cristaux peuvent acquérir un volume assez considérable si quelques cristaux sont introduits quand la liqueur est en repos. L'hyposulfate de soude a une saveur très-amère et n'éprouve aucune altération à l'air. Il exige, pour se dissoudre, 1,1 p. d'eau bouillante et 2,1 à la température de 16°; soumis à l'action de la chaleur, il décrépité. Ce sel se prépare en précipitant l'hyposulfate de manganèse par du sulfure de sodium et faisant évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation.

SELÉNIATE DE SOUDE. NaO, SeO^3 .

Le séléniate de soude offre une grande analogie avec le sulfate, autant sous le rapport de la forme cristalline et des différents hydrates, que sous celui que présente sa solubilité aux différentes températures. Il peut être obtenu également en cristaux anhydres. On le prépare en faisant chauffer ensemble du sélénium et de l'azotate de soude.

SÉLÉNITES DE SOUDE.

L'acide sélénieux se combine en trois proportions avec la soude. Le *sélénite neutre*, NaO, SeO^2 , est très-soluble dans l'eau, l'alcool ne le dissout pas; il possède une saveur analogue à celle du borax. Sa dissolution évaporée le laisse déposer sous forme de petits grains cristallins que l'air n'altère point. Le *bisélénite de soude*, $\text{NaO}(\text{SeO}^2)^2$, se présente sous la forme de cristaux étoilés qui, soumis à l'action de la chaleur, perdent leur eau de cristallisation, entrent en fusion en donnant un liquide jaune clair qui redevient blanc et cristallin par le refroidissement. Au rouge naissant, le bisélénite de soude est décomposé en acide sélénieux qui se volatilise et en sélénite neutre. Il existe encore un *quadrisélénite de soude*, $\text{NaO}, (\text{SeO}^2)^4$, qui se présente également sous la forme de cristaux rayonnés.

TELLURATES DE SOUDE.

Le *tellurate neutre de soude*, $\text{NaO}, \text{TeO}^3, 2\text{HO}$, se précipite d'une dissolution d'acide tellurique dans la soude caustique, lorsque celle-ci est en excès et que l'on favorise l'action par la chaleur. Il est presque insoluble dans l'eau; cependant si on le fait bouillir à différentes reprises avec de l'eau pure, il finit par se dissoudre; la liqueur évaporée au bain-marie donne une masse gommeuse soluble dans l'eau; évaporé à siccité, ce sel redevient insoluble. Chauffé au rouge, il perd son eau de cristallisation et laisse une masse blanche insoluble dans l'eau froide ou chaude, mais soluble dans l'acide azotique.

Le *bitellurate de soude*, $\text{NaO}, (\text{TeO}^3)^2, 4\text{HO}$, se présente sous la forme

d'une poudre blanche qui se dissout lentement dans l'eau ; cette dissolution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse une masse gommeuse et fendillée qui devient d'un blanc de lait sous l'influence de la chaleur. Le bitellurate de soude, chauffé jusqu'à ce qu'il ait entièrement perdu son eau de cristallisation, passe au jaune citron et se transforme en quadritellurate de soude.

Le bitellurate de soude est obtenu en versant dans une dissolution de carbonate de soude, faite à chaud et refroidie, de l'acide tellurique additionné d'acide acétique ; le bitellurate se précipite et se redissout aussitôt. On évapore la liqueur à siccité ; le résidu composé de bitellurate et d'acétate de soude est repris par de l'alcool qui dissout l'acétate et laisse le bitellurate insoluble dans ce véhicule.

Le *quadritellurate de soude*, $\text{NaO}, (\text{TeO}^3)^4$, se prépare soit en calcinant le bitellurate et en reprenant par l'eau pour le débarrasser du tellurate neutre qui s'est formé, soit en faisant dissoudre dans l'eau 1 équivalent de carbonate de soude et 4 équivalents d'acide tellurique, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi une masse claire, gommeuse, peu fendillée, qui ne durcit pas tout à fait et devient blanche par l'action de la chaleur. L'eau froide la redissout avec lenteur, en laissant une poudre blanche, qui se reproduit chaque fois qu'on évapore de nouveau la dissolution. Ce corps blanc, insoluble dans l'eau bouillante, est la même combinaison hydratée, mais sous une autre modification qui est insoluble. Soumis à l'action de la chaleur, ce composé se convertit, comme le sel gommeux lui-même, en quadritellurate de soude jaune, anhydre et insoluble. (BERZELIUS.)

TELLURITES DE SOUDE.

Le *tellurite neutre de soude*, NaO, TeO^2 , obtenu en faisant fondre de l'acide tellureux et du carbonate de soude, se liquéfie à la chaleur rouge et donne, à une température plus basse, des cristaux volumineux ; refroidi brusquement, il se boursoufle au moment de la congélation et présente l'aspect d'une végétation. Il est soluble dans l'eau ; la dissolution, additionnée d'alcool, abandonne au bout de quelques jours des cristaux réguliers et volumineux de tellurite de soude hydraté qui, exposé au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, se dessèche en une masse blanche terreuse.

Le *bitellurite de soude*, $\text{NaO}, (\text{TeO}^2)^2$, obtenu par voie sèche est très-fusible et cristallise en refroidissant ; les cristaux ne sont pas aussi réguliers que ceux du sel neutre. L'eau le décompose en quadritellurite et en tellurite neutre.

Le *quadritellurite de soude*, $\text{NaO}, (\text{TeO}^2)^4$, cristallise en écailles brillantes qui sont quelquefois assez volumineuses et ressemblent à des tables à six pans. Il se forme lorsqu'on laisse refroidir lentement une dissolution de bitellurite de soude.

CHLORATE DE SOUDE. NaO,ClO^3 .

Le chlorate de soude est soluble dans 3 fois son poids d'eau froide et encore plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool le dissout également en grande quantité.

Ce sel se produit lorsqu'on fait agir le chlore sur la soude caustique ou sur le carbonate de soude; mais on le sépare difficilement du chlorure de sodium qui se forme dans cette réaction.

On peut préparer le chlorate de soude en décomposant le chlorate de potasse par l'hydrofluosilicate ou le bitartrate de soude. On obtient également du chlorate de soude en décomposant par le carbonate de soude le chlorate d'ammoniaque, qu'on produit en précipitant par l'alcool un mélange de chlorate de potasse et de sulfate d'ammoniaque.

(M. WITTSTEIN.)

PERCHLORATE DE SOUDE. NaO,ClO^7 .

Ce sel cristallise en feuilles transparentes, déliquescentes, solubles dans l'alcool. On l'obtient en saturant l'acide perchlorique par du carbonate de soude.

CHLORITE DE SOUDE. NaO,ClO^2 .

Le chlorite de soude se prépare comme le chlorite de potasse. Ce sel est déliquescent, et supporte mieux la chaleur que le sel de potasse correspondant; il se décompose à 250° ; il fond d'abord et jaunit au moment où il se décompose.

HYPOCHLORITE DE SOUDE. NaO,ClO .

On obtient ce sel comme l'hypochlorite de potasse; mais il est plus facile de décomposer l'hypochlorite de chaux par le carbonate de soude. La dissolution, évaporée rapidement, abandonne ce sel sous forme de cristaux rayonnés. Ce sel peut être obtenu à l'état solide; mais impur, en exposant du bicarbonate de soude humide à l'action d'un courant de chlore jusqu'à saturation. La masse desséchée renferme du chlorure de sodium, de l'hypochlorite de soude et une petite quantité de bicarbonate de soude.

BROMATE DE SOUDE. NaO,BrO^5 .

Le bromate de soude cristallise en tétraèdres anhydres; il est isomorphe avec le bromate de potasse. (M. MITTSCHERLICH.) Les cristaux, que la dissolution de sel abandonne au-dessous de $+ 4^\circ$, sont des aiguilles fines à quatre pans, qui contiennent de l'eau de cristallisation et s'effleurissent dans l'air sans se déliter.

(M. LÖEWIG.)

Le bromate est très-soluble dans l'eau; il se dissout dans 2,7 p. d'eau à 15° . On l'obtient en décomposant le carbonate de soude par l'acide bromique. En abandonnant à elle-même une dissolution de bro-

mate de soude et de bromure de sodium, il se forme une cristallisation en aiguilles rhomboïdales obliques dont la composition correspond à la formule $(\text{NaBr})^2, (\text{NaO}, \text{BrO}^5)^3, 6\text{HO}$. Ces aiguilles sont entremêlées de tétraèdres de bromate de soude. Ce composé cristallin de bromate et de bromure de sodium se décompose au contact de l'eau et de l'alcool.

(M. FRITTSCHÉ.)

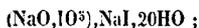
IODATE DE SOUDE. NaO, IO^5 .

Ce sel présente une grande analogie avec l'iodate de potasse; on le prépare comme ce dernier sel, en remplaçant la potasse par la soude.

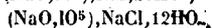
L'iodate de soude s'unit à l'eau en plusieurs proportions; il se combine aussi avec plusieurs équivalents d'acide iodique pour former des iodates acides qui sont incristallisables.

(M. MILLON.)

L'iodate de soude peut se combiner avec l'iode et le chlorure de sodium, et former ainsi les deux composés



(M. MITSCHERLICH.)



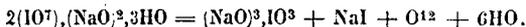
(M. RAMMELSBURG.)

PERIODATE DE SOUDE. NaO, IO^7 .

Ce sel, découvert par MM. Magnus et Àmmerrmüller, est blanc et cristallin. Il est décomposable par la chaleur; lorsqu'on le chauffe, il dégage 4 équivalents d'oxygène et donne de l'iode de sodium.

Il existe un periodate de soude basique $(\text{NaO})^2, \text{IO}^7, 3\text{HO}$ remarquable par son peu de solubilité dans l'eau et qu'on emploie pour caractériser la soude. Ce sel s'obtient en ajoutant environ 3 équivalents de soude à 1 équivalent d'iodate de soude, en dissolvant le mélange dans une petite quantité d'eau et faisant passer dans la liqueur un courant de chlore jusqu'à refus.

Le periodate de soude basique, soumis à l'action d'une chaleur rouge, laisse un résidu composé d'iode et d'iodite de soude :



IODITE DE SOUDE.

L'iodite de soude, abandonné à l'air libre, absorbe de l'eau, de l'acide carbonique et se recouvre d'iode. Il est à peine soluble dans l'eau, mais, au contact de ce liquide, il se colore bientôt en jaune, et exhale une odeur rappelant celle de l'iode; la décomposition formée chaque jour par l'intervention de l'acide carbonique de l'atmosphère fait des progrès, et une plus forte quantité d'iode est mise en liberté. Cet iodite finit par perdre tout son oxygène, quand il est porté à la chaleur du rouge blanc dans un creuset de platine. Les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, sulfureux, acétique, tartrique, et le chlore le décomposent instantanément. Cette dernière réaction tend à prouver

que l'iodite contient de l'iodure; car autrement on expliquerait difficilement l'action réductrice du chlore sur un acide oxygéné de l'iode.

(M. LANGLOIS.)

CARBONATE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{CO}^2, 10\text{HO}$.

NaO.....	387,50	58,49
CO ²	275,00	41,51
	<u>662,50</u>	<u>100,00</u>

Le carbonate de soude est un sel incolore, inodore, d'une saveur âcre et légèrement caustique, d'une réaction alcaline. Il est très-soluble dans l'eau bouillante, et cristallise en gros prismes rhomboïdaux ou en pyramides quadrangulaires à sommets tronqués et appliqués base à base (fig. 100), qui contiennent 10 équivalents ou 62,69 pour 100 d'eau. Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool.

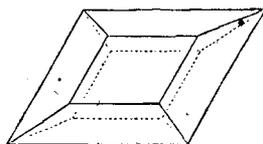


Fig. 100.

La solubilité du carbonate de soude dans l'eau a été déterminée à diverses températures :

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	7,08	de carbonate de soude.
—	à 10°	—	16,66	—
—	à 20°	—	25,83	—
—	à 25°	—	30,83	—
—	à 30°	—	35,90	—
—	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 dégage ses 10 équivalents d'eau et subit, vers le rouge vif, la fusion ignée, sans éprouver d'ailleurs aucune décomposition.

Si, au lieu de chauffer le carbonate de soude à la température de 100°, on le maintient à 34°, il éprouve la fusion aqueuse; en évaporant la masse fluide à 70 ou 80°, on obtient des prismes quadrilatères, contenant 1 équivalent ou 14,77 pour 100 d'eau.

Ce carbonate monohydraté exposé à l'air reprend 4 équivalents d'eau et forme un carbonate de soude, $\text{NaO}, \text{CO}^2, 5\text{HO}$, qui se produit aussi quand on abandonne à l'air le carbonate cristallisé.

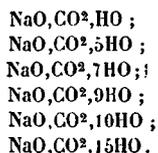
Les eaux mères d'où le sel monohydraté s'est déposé, étant évaporées vers 34°, donnent également des cristaux qui contiennent 5 équivalents d'eau : ces cristaux, très-peu altérables à l'air, dérivent d'un octaèdre à base rhombe.

Les dissolutions sursaturées de carbonate de soude abandonnent dans certaines circonstances des cristaux qui contiennent 7 équivalents d'eau.

On a signalé un autre hydrate ayant pour formule $\text{NaO}, \text{CO}^2, 9\text{HO}$.

Enfin, lorsqu'on maintient à -20° une dissolution de carbonate de soude et qu'on laisse l'eau congelée se liquéfier à l'air, on obtient des cristaux qui contiennent 15 équivalents d'eau. (M. JACQUELAIN.)

En résumé, on voit qu'il existe six combinaisons formées par l'eau et le carbonate de soude :



L'hydrate qui a pour formule $\text{NaO,CO}^2, 10\text{HO}$ est le mieux connu ; c'est lui qui se dépose d'une dissolution de carbonate de soude qui cristallise à la température ordinaire.

Les dissolutions de carbonate de soude peuvent prendre l'état de sursaturation et présenter des phénomènes analogues à ceux que nous avons décrits pour le sulfate de soude. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution saturée de carbonate de soude, elle laisse déposer de petits cristaux prismatiques ; la fiole qui contient la dissolution étant bouchée et abandonnée au refroidissement, il ne se fait pas de cristallisation si la température extérieure se maintient entre 18 et 25° ; mais lorsque cette température s'abaisse au-dessous de $+8^{\circ}$, la dissolution se prend en une masse de cristaux qui présentent la forme de tables carrées minces, et dont la composition correspond à la formule $\text{NaO,CO}^2, 7\text{HO}$. Cet hydrate se forme dans d'autres circonstances, et notamment lorsqu'on laisse refroidir à l'air une dissolution bouillante et saturée de carbonate de soude, la température extérieure étant au-dessus de 25° . La dissolution sursaturée abandonne des cristaux rhomboédriques transparents, si la température ambiante se maintient entre 10 et 16° ; ces cristaux se redissolvent par l'agitation, à la température de 21 à 22° , et se forment de nouveau, quand la température s'abaisse au-dessous de 19° . Ils présentent d'ailleurs la même composition que l'hydrate cristallisé en tables, mais ils sont beaucoup plus solubles et deviennent complètement opaques par le contact de l'air ou d'un autre corps.

Voici un tableau comparatif de la solubilité de ces deux sels :

TEMPÉRATURES.	QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE pour 100 parties d'eau.		TEMPÉRATURES.	QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE pour 100 parties d'eau.	
	$\text{NaO,CO}^2, 7\text{HO}$ en tables.	$\text{NaO,CO}^2, 7\text{HO}$ en rhomboédres.		$\text{NaO,CO}^2, 7\text{HO}$ en tables.	$\text{NaO,CO}^2, 7\text{HO}$ en rhomboédres.
0°	20,39	31,93	20°	33,55	45,79
10°	26,33	37,85	25°	38,97	"
15°	29,58	41,55	30°	43,45	"

(M. H. LOEWEL.)

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 silice, chauffée avec le carbonate de soude, forme du silicate de soude, et l'acide carbonique se dégage.

Le phosphore agit sur ce sel, comme sur le carbonate de potasse, à une température élevée; il s'empare de l'oxygène de l'acide carbonique, et met à nu le carbone en produisant du phosphate de soude.

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

FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE.

Pendant longtemps le carbonate de soude employé dans l'industrie était retiré, soit des plantes marines, comme les fucus, les varechs, soit de certaines plantes terrestres, comme la barille ou *Salsola soda*, qui croissent sur les bords de la mer ou dans les terrains imprégnés de sel. On brûlait ces plantes, et l'on retirait de leurs cendres, par la lixiviation et l'évaporation, des sels plus ou moins riches en carbonate de soude, qui portaient les noms de *soude de varech*, *soude d'Alicante*, *de Carthage*, *de Malaga*, *de Narbonne*, *d'Aigues-Mortes*. L'exploitation de ces soude naturelles est devenue presque nulle, depuis que Leblanc a donné le moyen d'obtenir 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. Cependant on a encore quelque avantage à obtenir les soude de varechs pour en retirer le sulfate et le chlorure de potassium que l'on extrait en profitant des différences de solubilité que présentent ces sels. On peut également en retirer de l'iode et du brome. Voici la composition des sels raffinés de varechs de Cherbourg et de Granville :

SELS RAFFINÉS DE VARECHS.			
	1	2	
	Cherbourg.		Granville.
Eau.....	5,00	8,00	5,00
Sulfate de potasse.....	22,19	42,54	13,50
Chlorure de potassium...	16,00	19,64	15,60
Sel marin.....	45,78	25 38	65,68
Carbonate de soude.....	9,53	3,71	0,22
Matières insolubles.....	1,50	0,73	"
Iodures solubles.....	traces.	traces.	traces.
	100,00	100,00	100,00

(M. GIRARDIN.)

La découverte de Leblanc est considérée à juste titre comme l'une des plus importantes qui aient jamais été faites dans les arts chimiques, car on consomme dans le monde entier plus de 300 millions de kilogrammes

de soude brute. Le procédé de Leblanc, perfectionné par Darcet et Anfrye, est aujourd'hui employé exclusivement pour la fabrication du carbonate de soude.

Une commission, composée de Lelièvre, Pelletier, Girout et Darcet, fut désignée pour juger les procédés propres à la fabrication de la soude artificielle; elle avait eu à examiner les procédés suivants : 1° La décomposition du sel par la litharge donnant du chlorure de plomb et de la soude, procédé indiqué par Scheele; 2° un procédé de Malherbe, père bénédictin, et Athenas, repris par Alban à Javelle, qui consistait à traiter le sulfate de soude par le charbon et le sulfure obtenu par le fer: il en résultait de la soude et du sulfure de fer; 3° décomposition du chlorure de sodium par la chaux, qui donne en faible quantité de la soude carbonatée en efflorescence, proposée par Carny; 4° procédé de Malherbe et Athenas, basé sur la décomposition du chlorure de sodium par le sulfate de fer à l'aide de l'eau, puis d'une haute température et de l'air produisant

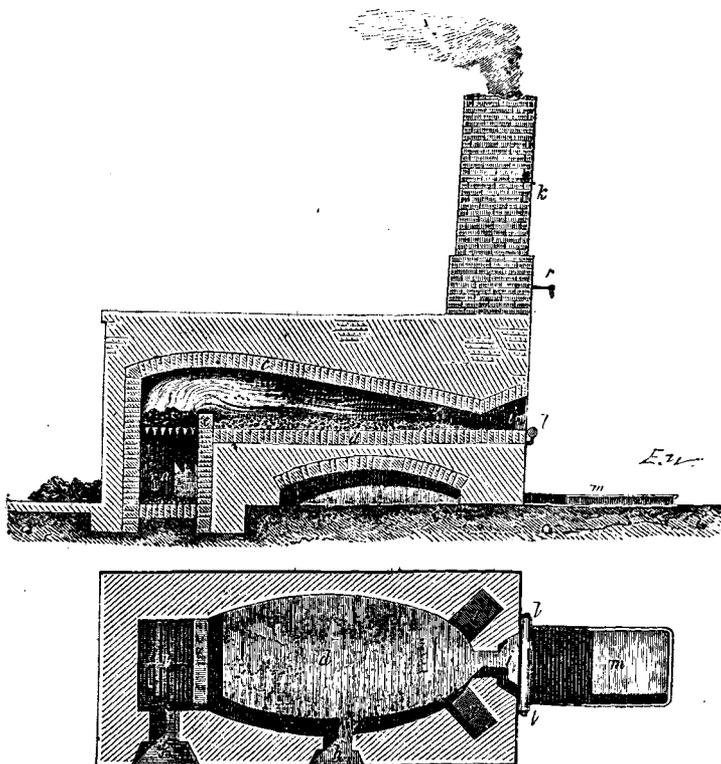


Fig. 101.

du sulfate de soude et du sesquioxyde de fer et décomposition du sulfate de soude par le charbon, indiquée par Ribeaucourt.

Le procédé Leblanc, que nous décrirons d'une manière détaillée, fut le seul admis par la commission.

On introduit dans un fourneau à réverbère de forme elliptique (*fig. 101*), dont la sole, construite en briques réfractaires, présente une grande surface, un mélange grossier de 400 kilogrammes de sulfate de soude anhydre, 400 kilogrammes de craie desséchée, et 135 à 140 kilogrammes de charbon de terre qu'on a réduit partie en poussier, partie en escarbilles.

Ce fourneau se compose d'un cendrier *a*, d'un foyer *b*, d'une voûte *c* et d'une sole *d* en briques réfractaires; entre le four et le foyer se trouve un mur de séparation *e* dit *autel*; il existe deux portes: une latérale au niveau de la sole *h* et une *i* au même niveau et à l'extrémité opposée du foyer. La cheminée *k*, divisée en deux embranchements *J, J*, est munie d'un registre *r*, qui sert à régler le tirage et même à fermer la cheminée pendant le chargement du four. Un rouleau *ll*, mobile et tournant sur son axe, permet de remuer et de retirer plus facilement la soude avec les râbles et les ratissoires; la soude est coulée dans un cadre *m* placé sur une plaque de fonte.

Dans les fabriques nouvelles on construit les fours de manière à utiliser toute la chaleur que produit le combustible. La sole de ces fours est divi-

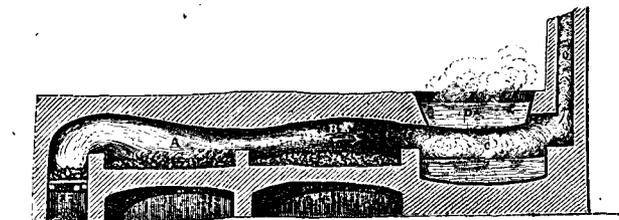


Fig. 102.

sée en trois compartiments distincts *A, B, C* (*fig. 102*), que parcourent la flamme et les produits de la combustion, produits dans le four *F*, avant de se rendre dans la cheminée d'appel *O*. Le mélange de sulfate de soude, de charbon et de craie est préalablement introduit dans la partie *B* où il se dessèche et s'échauffe; il est placé ensuite dans le compartiment *A* où la température est très-élevée et où s'effectue la réaction chimique. Le compartiment *C* est surmonté d'une chaudière de tôle *D* dans laquelle on concentre les eaux provenant du lessivage de la soude brute, et, quand elles sont suffisamment évaporées, on les fait écouler en *C* où le sel est desséché et calciné.

Voici les proportions indiquées par Leblanc, celles employées actuellement et celles qu'indique la théorie :

	PROPORTIONS de LEBLANC.	PROPORTIONS ACTUELLES.		THÉORIE.
		SOUDE RICHE.	SOUDE des blanchisseurs.	
Sulfate de soude.....	2,000	2,000	2,400	1775
Carbonate de chaux....	2,000	2,000	2,000	1875
Charbon.....	1,000	1,060	1,050	675

Le mélange est brassé de temps en temps avec un ringard de fer ; il se ramollit à une température rouge, acquiert peu à peu une consistance pâteuse, en laissant dégager une grande quantité de 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 se refroidir. Ce produit est appelé *soude artificielle brute*. Le mélange ci-dessus indiqué donne de 550 à 600 kilogrammes de soude brute, marquant de 38 à 40° à l'aréomètre. Deux ouvriers peuvent en fabriquer plusieurs milliers de kilogrammes par jour.

Le tableau suivant donne la composition de trois variétés de soude brute :

	SOUDE de CHESHIRE. (M. Brown.)	SOUDE de NEWCASTLE. (M. Richardson.)	SOUDE de CASSEL. (M. Unger.)
Carbonate de soude.....	35,64	9,89	23,57
Soude caustique.....	0,60	25,50 (hydrate)	11,12 (hydrate)
Aluminate de soude.....	2,35	»	»
Sulfure de sodium.....	1,13	»	»
Chlorure de sodium.....	1,91	0,60	2,54
Outremer.....	0,29	»	»
Carbonate de chaux....	»	15,67	12,90
Oxysulfure de calcium...	29,17	35,57	31,76
Potasse caustique.....	6,30	»	»
Sable.....	4,28	0,44	2,02
Sulfure de fer.....	4,91	1,22	2,45
Sulfate de magnésie....	3,74	»	»
Silicate de magnésie....	»	0,88	4,74
Sulfate de soude.....	1,16	3,64	1,99
Charbon.....	7,99	4,28	1,59
Eau hygrométrique.....	0,70	2,17	2,10

La soude brute est d'un gris bleuâtre ; elle est un peu poreuse ; exposée à l'air humide, elle se délite et devient friable. Lorsque sa fabrication est récente, elle présente une assez grande dureté. On la pulvérise quand elle s'est délitée, on la casse, puis on la soumet à l'action de l'eau chaude, qui dissout toutes les parties solubles qu'elle contient. Le sulfure ou l'oxysulfure de calcium, 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 des chaudières; on l'enlève avec des écumeurs à mesure qu'il se dépose, et on le met égoutter.

Le sel ainsi recueilli est calciné dans un four à réverbère. On le livre souvent à l'industrie dans cet état.

Pour achever la purification, on soumet quelquefois le carbonate de soude à une nouvelle dissolution et l'on évapore cette dissolution à sec. Le produit ainsi obtenu est désigné dans le commerce sous le nom de *sel de soude*. Son degré alcalimétrique varie de 40 à 93°, suivant qu'il contient des quantités plus ou moins considérables de sulfate de soude ou de sel marin non décomposé. Dans quelques circonstances, la richesse du sel de soude est même affaiblie à dessein par l'addition du sel marin impur, provenant du lessivage des sodes de varech. Le titre ordinaire du sel de soude est 80°.

Lorsqu'il s'agit de fabriquer des sels de soude à 92 ou 93°, 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 titre 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 il se fait aujourd'hui une grande consommation. Ce produit, présentant toujours un titre à peu près constant, donne au consommateur une grande garantie de régularité dans le travail; il est d'ailleurs débarrassé de la soude caustique, qui fait partie des sels de soude, et qui, dans quelques fabrications, peut donner des résultats défavorables.

Voici sa composition moyenne :

	Sel cristallisé.	Sel desséché.
Carbonate de soude.....	36,47	98,12
Sulfate de soude.....	0,94	1,07
Chlorure de sodium.....	0,42	0,74
Eau de cristallisation.....	62,15	»

Le résidu de la lixiviation, à l'eau froide, de la soude brute, se compose de :

Carbonate de chaux.....	19,40
Oxysulfure de calcium.....	32,65
Sulfate de chaux.....	3,69
Hyposulfite de chaux.....	4,12
Hydrate de chaux.....	10,69
Monosulfure de calcium.....	3,25
Bisulfure de calcium.....	4,67
Sulfure de sodium.....	1,78
Sesquioxyde de fer.....	3,70
Silicate de magnésie.....	6,91
Charbon.....	2,60
Sable.....	3,09
Eau.....	3,75
	<hr/>
	100,00

Le lessivage de la soude brute peut se faire dans un appareil de déplacement (fig. 103). La soude est introduite dans des paniers de tôle *a, a*,

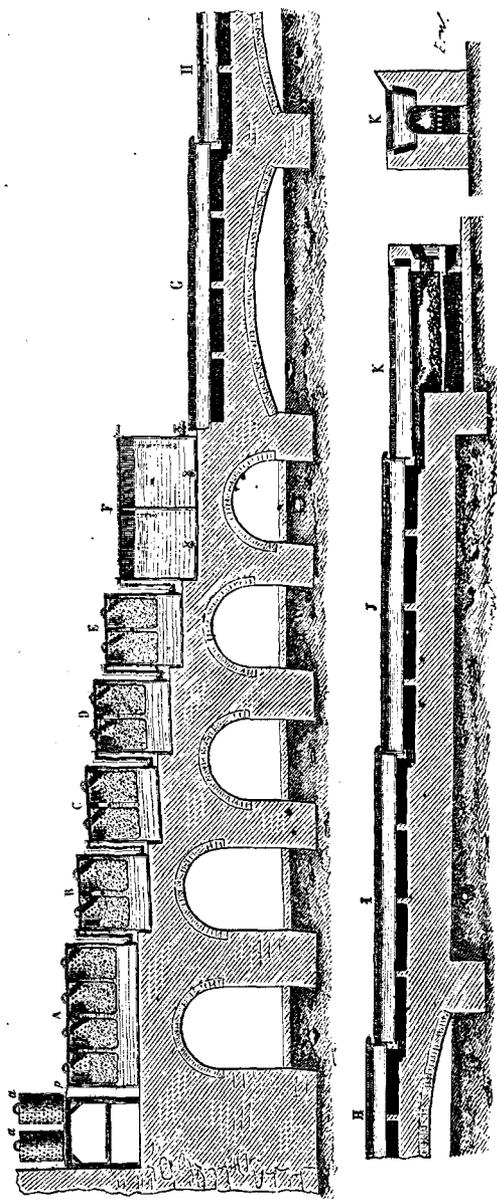


Fig. 103.

dont le fond est percé de trous; ces paniers sont transportés au moyen de cordes et de poulies dans des vases placés les uns au-dessous des autres, A, B, C; D, E, F, et remplis d'eau, où la dissolution doit s'opérer; des tuyaux de fonte font communiquer la partie inférieure d'un vase avec la partie supérieure du vase suivant; la dissolution est ensuite décantée dans des chaudières d'évaporation disposées en gradins, G, H, I, K. Pour que les cristaux de soude qui se déposent pendant l'évaporation n'encroûtent pas le fond de la dernière chaudière, on lui donne la forme indiquée dans la coupe transversale K.

Les eaux mères de la soude artificielle sont fortement colorées en brun rougeâtre, ce qui est dû à la présence des polysulfures. Lorsqu'elles ne donnent plus de carbonate de soude, on les évapore à sec, et l'on fait rentrer le résidu de l'évaporation dans le four à réverbère, où on le calcine avec de la craie, du charbon et du sulfate de soude.

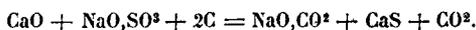
Quelquefois on chauffe les sels d'eaux mères avec de la sciure de bois,

de la pulpe de pomme de terre ou d'autres matières organiques, et l'on procède à un nouveau lessivage ; pendant cette calcination, il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, et la soude se trouve plus complètement carbonatée.

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 ne joue aucun rôle dans la production du carbonate de soude. Seulement, comme cet acide carbonique se dégage à la température rouge en traversant une matière 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. Le calcium se combine avec le soufre pour former du sulfure de calcium. Il résulte donc de cette réaction 1 équivalent de carbonate de soude, 1 équivalent de sulfure de calcium et 1 équivalent d'acide carbonique :



Nous devons dire toutefois que la réaction n'est pas aussi simple que l'indique la formule précédente.

Ainsi, ce n'est pas du sulfure de calcium pur qui prend naissance, mais bien un oxysulfure de calcium. Ce corps est du reste moins soluble dans l'eau que le monosulfure de calcium, et il est facile après la calcination de séparer, au moyen de l'eau, l'oxysulfure de calcium du carbonate de soude qui s'est produit.

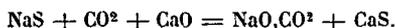
Le carbonate de soude est souvent mêlé de soude caustique, qui provient de l'action du charbon sur le carbonate de soude ; il se produit ainsi de l'oxyde de carbone et de la soude libre.

La proportion de soude caustique est d'autant plus considérable dans le carbonate de soude, qu'on a forcé davantage la dose de charbon, et qu'on a porté le mélange à une température plus élevée. On trouve, dans le commerce, des soudes, d'ailleurs recherchées pour certains usages, qui contiennent 10 à 15 p. 100 d'alcali libre.

Le monosulfure et le polysulfure de sodium, qui existent toujours dans la soude brute, proviennent de la décomposition directe d'une petite quantité de sulfate de soude par le charbon. Ces sulfures, en s'oxydant, donnent naissance ultérieurement à des sulfites et à des hyposulfites ; il est donc utile de laisser les soudes brutes se déliter à l'air avant de les lessiver.

La facilité avec laquelle le sulfate de soude est décomposé par le char-

hon 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 sulfure, en réagissant sur la chaux en présence de l'acide carbonique, produit du sulfure de calcium et du carbonate de soude :



Quelques chimistes ont émis l'opinion que, dans la fabrication de la soude, le sulfate alcalin, chauffé avec du carbonate de chaux, produit du carbonate de soude et du sulfate de chaux, et que ce dernier sel, décomposé ensuite par le charbon, donne alors du sulfure de calcium et de l'acide carbonique. Cette théorie ne semble pas fondée, car l'expérience démontre que le sulfate de soude calciné avec la craie ne forme pas de carbonate de soude.

La soude brute, maintenue au rouge sombre pendant une heure, dans un têt de terre cuite, puis lessivée, fournit une liqueur qui laisse cristalliser une grande quantité de sulfate de soude; le résidu est principalement formé de carbonate de chaux.

Dans la calcination à l'air, la soude brute augmente de poids en proportion même de l'affaiblissement de son titre alcalimétrique. Chauffée dans l'oxyde de carbone, elle ne change ni de poids ni de titre; elle reste inaltérable.

Le sulfure de calcium que la soude brute contient à l'état d'oxysulfure, fixe de l'oxygène et se sulfatise sous la double influence de l'air et de la chaleur. Lorsqu'on vient à traiter, par l'eau, la soude brute ainsi grillée, il y a, entre le carbonate de soude et le sulfate de chaux, un échange de bases et d'acides, d'où résultent du sulfate de soude et du carbonate de chaux.

Cette sulfatation par grillage s'effectue aussi, comme on le sait, sur le marc de soude et le sulfure de calcium. La présence du carbonate de soude, loin d'y mettre entrave, semble la hâter et la favoriser.

Cette décomposition est importante au point de vue de l'analyse et de la fabrication même de la soude artificielle. Elle montre la nécessité de dessécher à l'abri de l'air les carbonates alcalins dont on veut connaître le titre exact lorsque ces sels sont mélangés à des sulfures terreux.

Sans cette précaution, leur titre s'affaiblirait jusqu'à quelquefois s'anuler, et, si quelque chose peut étonner, lorsqu'il s'agit d'une matière comme la soude dont la consommation est prodigieuse et le maniement si fréquent, c'est que les expertises analytiques n'aient pas révélé depuis longtemps le fait de la destruction de la soude brute et son retour si rapide aux matières premières qui servent à sa préparation, c'est-à-dire au sulfate de soude et au carbonate de chaux.

Les fabricants sauront désormais combien est redoutable et destructive l'action combinée de l'air et de la chaleur sur la soude brute, et le soin qu'ils doivent mettre à la soustraire toujours et partout à son influence.

Si cette décomposition ne se manifeste pas dans les fours à soude, cela tient à ce que le mélange de craie, de sulfate de soude et de charbon qui sert à le produire, dégage incessamment de l'oxyde de carbone et que l'oxygène de l'air qui circule dans les appareils est employé à le convertir en acide carbonique. Nul doute que, si l'opération trainait en longueur, les gaz combustibles qui protègent la soude étant remplacés par de l'air, il n'y eût un abaissement de titre plus ou moins considérable dans le produit.

L'altération de la soude se manifeste à une température inférieure au rouge sombre. Ainsi quand on expose pendant plusieurs heures, dans un bain d'huile, à une chaleur de 200 à 300 degrés, un tube ouvert contenant de la soude brute, on reconnaît facilement une diminution du titre alcalimétrique. Une altération semblable, mais beaucoup plus faible, se montre dans la soude brute après une exposition de plusieurs mois à l'air dans les magasins ; elle y perd une partie de son titre, et on trouve toujours du sulfate de soude dont la présence s'explique par l'oxydation d'une certaine quantité de sulfure de calcium.

Une décomposition semblable à celle de la soude brute se montre, dans des conditions analogues, partout où il y a des carbonates alcalins et des sulfures terreux. On peut citer particulièrement les mélanges de carbonates de potasse et de soude provenant des mélasses fermentées et dont l'exploitation industrielle est devenue si considérable depuis quelques années. Ces sels sont souvent mêlés à du sulfure de calcium, et leur titre alcalimétrique s'affaiblit de plusieurs degrés quand on les expose au rouge. Toutefois cette altération est plus lente et bien moins considérable que celle de la soude brute artificielle. (PELOUZE.)

M. E. Kopp a indiqué, en 1856, un nouveau procédé de fabrication de la soude artificielle, qui est suivi en Angleterre, dans l'usine de MM. Blythe et Benson à Church, près de Manchester. Ce procédé qui repose sur la transformation du sulfate de soude en une soude ferrugineuse, présente selon l'auteur les avantages suivants :

Il permet d'opérer avec les appareils et fours actuellement employés dans le procédé ordinaire de fabrication de la soude artificielle et de l'acide sulfurique. Il dispense de l'emploi de la chaux et de la craie, et évite complètement la production de l'oxysulfure de calcium, source de pertes et d'inconvénients pour beaucoup de fabriques. Il permet de recouvrer tout le soufre renfermé dans le sulfate de soude, et de le convertir avec une grande facilité en acide sulfurique. Il rend toute perte d'alcali impossible, car il n'y a plus, dans ce procédé, de résidu qu'on soit obligé de jeter. Enfin il rend la préparation de la soude plus indépendante de l'habileté des ouvriers, et permet d'opérer, dans le même temps et avec les mêmes appareils, sur des quantités de matières plus considérables que celles qui sont employées dans le procédé ordinaire.

La première opération consiste à mélanger 125 kilogrammes de sulfate de soude, 80 kilogrammes de peroxyde de fer et 55 kilogrammes

de charbon. Évidemment, ces proportions sont variables suivant le degré de pureté des substances, mais il est indispensable d'employer une proportion de peroxyde de fer telle que le fer qui s'y trouve puisse se combiner avec tout le soufre du sulfate de soude, pour représenter le composé FeS. Sur 9 parties de sulfate de soude pur et sec, il convient donc de ne pas employer moins de 5 parties de peroxyde de fer pur et sec; il est cependant avantageux de mettre un petit excès d'oxyde de fer.

Pour la première opération, on peut employer soit le peroxyde de fer naturel ou artificiel, l'hématite, le fer oligiste; soit du fer spathique, de l'oxyde de fer magnétique ou celui des battitures. Si le peroxyde de fer contient du carbonate de chaux, il faut préalablement l'en débarrasser en le traitant à froid, ou à une douce chaleur, par de l'acide chlorhydrique très-étendu, car la chaux, dans le cours des opérations, se transformerait successivement en sulfure de calcium, augmentant inutilement le volume des matières à manipuler.

Le charbon destiné à cette opération peut être du charbon de bois, du coke, du charbon de menu de houille, de lignite ou d'anthracite. En Angleterre, on se sert de menu de houille de qualité ordinaire. On ne doit pas employer un excès de charbon, parce qu'il favorise la présence du sulfure de sodium dans le sel de soude, malgré l'emploi d'une quantité convenable d'oxyde de fer; de plus, l'excès de carbone restant avec le sulfure de fer, on obtiendrait plus tard, en grillant ce dernier, un acide sulfureux mélangé d'acide carbonique.

Quant au sulfate de soude, on l'emploie tel qu'il sort des fours à calcination, comme résidu de la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin, en ayant soin de concasser les morceaux trop volumineux.

Le sulfate de soude, le peroxyde de fer et le charbon, ayant été intimement mélangés, sont ensuite introduits dans le four à calcination, qui est exactement semblable au four servant à la préparation de la soude brute calcaire. Pour utiliser complètement la chaleur, il convient que le four soit à deux et même à trois étages, l'étage inférieur étant celui qui est le plus rapproché du foyer.

Le traitement du mélange dans le foyer est semblable à celui du mélange de la soude brute calcaire, et la réaction est presque identique: la matière se ramollit, devient pâteuse, puis de plus en plus fluide, à mesure qu'elle est brassée et ramenée plus avant vers le feu; des flammes jaunâtres se dégagent abondamment de tous les points de la surface en produisant une espèce d'ébullition; dès que la réaction, qui a été très-vive, commence à se ralentir, les flammes deviennent de moins en moins volumineuses et abondantes, et lorsque la masse s'affaisse et devient tranquille, présentant l'aspect d'une pâte mince, homogène, demi-liquide, l'opération est achevée. On se hâte alors de sortir la matière du four et de la faire couler dans une caisse de tôle, où on la laisse refroidir et se solidifier, en ayant soin de la garantir du contact de l'air. Après le refroidissement, la soude brute ferrugineuse se présente sous la forme

d'un parallépipède, d'un aspect noirâtre, plus ou moins poreux, et d'une densité assez considérable. Lorsque l'opération a été bien conduite, le bloc est très-dur, sa surface a un reflet cuivré, et, lorsqu'on le brise, la cassure offre un aspect uniforme, cristallin, à reflet métallique verdâtre très-brillant.

La soude brute ferrugineuse étant ainsi préparée, il s'agit de la traiter de manière à en obtenir d'un côté du carbonate de soude soluble, et de l'autre du sulfure de fer insoluble. Le lavage ne peut pas être opéré comme sur la soude brute calcaire, car la masse se gonflerait, deviendrait très-volumineuse, difficile à laver, et ne fournirait que des liqueurs peu chargées, colorées en brun noirâtre, ne s'éclaircissant que très-lentement au contact de l'air, et renfermant beaucoup de soude caustique accompagnée le plus souvent de sulfure de sodium. Le lavage devient au contraire des plus faciles lorsqu'on fait subir à la soude brute ferrugineuse, une altération très-remarquable, la *délitation*, qui constitue une des opérations les plus importantes de ce nouveau procédé.

Quand un bloc de soude ferrugineuse est abandonné à l'influence de l'air atmosphérique, on le voit bientôt se modifier profondément, et avec d'autant plus de rapidité que l'air est plus chargé d'humidité et d'acide carbonique. La surface perd son éclat et son état compacte, le bloc se fendille, s'effleurit et se recouvre d'une poudre volumineuse, noirâtre ou gris noirâtre, dont la quantité augmente avec une telle rapidité que, au bout de plusieurs heures, le bloc entier se trouve recouvert sous un amas de matière pulvérulente. Cette transformation est produite par une absorption simultanée d'oxygène, de vapeur d'eau et d'acide carbonique; il se fait en même temps un dégagement de chaleur. Si l'on abandonne ainsi toute la masse, bientôt la température s'élève au point qu'il se produit une ignition; la poudre prend un aspect rougeâtre, et par la lixiviation on en extrait du sulfate de soude renfermant seulement 10 à 15 p. 100 de carbonate de soude; le résidu insoluble se compose d'oxyde de fer avec une certaine quantité de sulfure de fer. Mais le résultat est tout différent si l'on évite l'élévation de température en empêchant la poudre de s'accumuler autour de la portion non altérée du bloc, qui doit toujours rester exposée à l'action de l'oxygène, de l'humidité et de l'acide carbonique.

Dans ce cas, au bout d'un certain temps, tout le bloc s'est transformé en une matière pulvérulente délitée. Celle-ci, lorsqu'elle est restée suffisamment exposée à l'air pour se saturer d'acide carbonique, fournit, par la lixiviation, une dissolution de carbonate de soude et un résidu formé principalement de sulfure de fer. Mais, l'expérience en grand ayant démontré que la saturation par l'acide carbonique de l'atmosphère ne se faisait que lentement et qu'elle était accompagnée d'une légère suroxydation de la poudre délitée, il a été trouvé avantageux de saturer artificiellement cette dernière, en l'exposant à l'action d'un courant d'acide carbonique froid et humide. Cette opération est désignée sous le nom de

carbonation. La disposition suivante, satisfait parfaitement aux meilleures conditions de délitage et de carbonation.

Au-dessus d'un sol dallé et entouré de murs, on place à 2^m,5 de hauteur, un plancher à claire voie, formé de grilles en fonte, dont les barreaux présentent un écartement de 0^m,010 à 0^m,015. Il est avantageux de creuser la terre à environ 1 mètre de profondeur, afin que la porte menant dans ce caveau soit à pareille distance au-dessus du sol et qu'on ait à descendre un plan incliné pour arriver sur les dalles. A 2^m,5 au-dessus du plancher, on établit une toiture, en ayant soin de pratiquer dans les murs qui la supportent des jours très-larges et très-nombreux, pour permettre à l'air d'y circuler et de s'y renouveler avec la plus grande facilité. L'air ne peut pénétrer dans le compartiment inférieur ou dans le caveau qu'en passant à travers les espaces que laissent entre eux les barreaux de la grille. L'acide carbonique est fourni par la combustion complète d'une certaine quantité de coke dans un foyer fermé dans lequel l'air est chassé à l'aide d'un ventilateur; les produits de la combustion passent par des canaux en fonte, refroidis extérieurement et ayant les parois intérieures constamment humectées au moyen d'un courant d'eau; ce n'est donc qu'après avoir perdu sa haute température et s'être saturé d'humidité que l'acide carbonique arrive dans le caveau.

Les blocs de soude, après complet refroidissement, sont amenés sur le plancher à claire-voie et placés debout sur une des petites faces. A mesure qu'un bloc se délite, la portion délitée pulvérulente tombe à travers la grille et s'accumule sur le sol dallé, où elle se sature immédiatement d'acide carbonique. L'absorption de ce dernier est tellement rapide qu'on n'a qu'à arrêter le ventilateur, pendant une ou deux minutes, pour faire disparaître complètement tout indice de la présence de l'acide carbonique dans le caveau. La portion non délitée, restant encore constamment à nu, ne tarde pas à se fendiller et à se diviser spontanément en fragments plus ou moins gros. Chaque fois que l'ouvrier reçoit un nouveau bloc, il a soin de faire tomber à travers la grille la poudre délitée qui aurait pu s'accumuler au sommet de quelques blocs, et quand il ne reste plus que des fragments de soude, il réunit ceux-ci pour faire une place prête à recevoir un nouveau parallépipède de soude brute ferrugineuse. Un bloc de 250 kilogrammes exige, au maximum, 1 mètre carré de place pour sa délitage, qui prend huit à dix jours. Un bâtiment long de 20 mètres et large de 10 mètres contiendrait 200 blocs qui fourniraient plus de 5000 kilogrammes par jour. Dix quintaux métriques de menu coke suffisent pour carbonater de 90 à 100 quintaux de carbonate de soude sec et pur. Il faut que la matière délitée, prête à être lessivée, soit pulvérulente, fine, d'une couleur grise ou gris noirâtre; elle ne doit pas contenir de fragments gros et durs. Il est toujours avantageux de faire passer la poudre à travers un cylindre tamiseur, afin de se débarrasser des matières pierreuses qui proviennent ordinairement

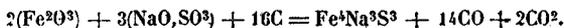
rement du four à calciner ou du menu de houille. La poudre tamisée, agitée avec de l'eau froide, doit former une liqueur qui, au bout de cinq à dix minutes, laisse déposer un précipité lourd, noir, à reflet moiré, et donne une dissolution parfaitement limpide, incolore, d'une teinte jaunâtre à peine appréciable.

La lixiviation doit être faite méthodiquement, soit par filtration, soit par décantation, au moyen d'eau élevée à la température de 30 à 40 degrés. Les dissolutions faibles sont destinées à lessiver de nouvelles quantités de poudre délitée et carbonatée. Lorsque la température extérieure n'est pas trop élevée, les dissolutions fortes fournissent généralement, sans concentration préalable et après quarante-huit heures, du carbonate de soude, en gros cristaux hydratés, parfaitement transparents et incolores. On hâte souvent la cristallisation en jetant dans la liqueur refroidie un morceau de carbonate de soude calciné. Par l'évaporation à sec et une légère calcination, les eaux mères et les liqueurs un peu faibles donnent pour résidu un sel de soude tout à fait blanc au titre de 80, 85, 90 et même 95 p. 100, suivant la pureté des matériaux, le choix des proportions et le soin qu'on a apporté à l'exécution des diverses opérations qui ont été décrites.

Le résidu des lavages, formé principalement de sulfure de fer, recueilli sur des filtres ou sur une surface poreuse, pour qu'il puisse s'égoutter le plus possible, est calciné avec la plus grande facilité sur la sole d'un fourneau à réverbère. Il dégage d'abord de la vapeur d'eau, puis il s'enflamme et ne présente bientôt qu'une masse incandescente, dégageant une grande quantité d'acide sulfureux. Au bout de trois heures la calcination est complète, et, en sortant la matière du four, on trouve un oxyde de fer rouge cramoisi en poudre très-fine. L'acide sulfureux est dirigé dans les chambres de plomb où il est transformé en acide sulfurique qui sert, ainsi que l'oxyde de fer, aux opérations subséquentes.

Voici maintenant la théorie de ce nouveau procédé.

Par la calcination, le mélange d'oxyde de fer, de sulfate de soude et de charbon donne un composé ayant pour formule $\text{Fe}^4\text{Na}^3\text{S}^3$, et dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique :



Le composé $\text{Fe}^4\text{Na}^3\text{S}^3$, exposé au contact de l'atmosphère humide et chargée d'acide carbonique, absorbant, par conséquent, de l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'eau, se transforme en carbonate de soude soluble et en un composé F^4NaS^3 :



Cependant la réaction ne s'arrête pas complètement à ce résultat: le composé Fe^4NaS^3 est lui-même plus ou moins attaqué; une certaine quantité de sodium est oxydée, carbonatée et enlevée plus tard par le lessivage, mais l'altération ne se fait que d'une manière lente et incom-

plète, souvent avec une légère oxydation du sous-sulfure lui-même. Il faut une action longtemps prolongée de l'oxygène, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique chargé d'humidité pour enlever un tiers du sodium de ce composé, et il est presque impossible d'en enlever plus de la moitié. Il faut compter que 100 p. de soude ferrugineuse brute donnent 126 pp. de poudre délitée, d'où le lavage extrait 46 pp. de carbonate de soude en laissant 80 pp. d'un mélange de sulfures de fer et de sodium, car on peut représenter le composé Fe^4NaS^3 par $\text{Fe}^4\text{S}^2 + \text{NaS}$.

Il existe deux autres procédés, pour fabriquer le carbonate de soude, basés sur la double décomposition du carbonate d'ammoniaque et du chlorure de sodium. Dans cette réaction, il se forme du carbonate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque que l'on fait rentrer dans la fabrication.

L'un de ces procédés, découvert par M. Turck, consiste à mélanger des dissolutions de sel marin et de bicarbonate d'ammoniaque : du bicarbonate de soude se précipite, et il reste dans la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque. On fait égoutter le résidu et on le soumet à des lavages méthodiques qui sont continués jusqu'au moment où les liquides de lixiviation ne marquent plus que 10 à 11°. Le bicarbonate de soude, ainsi purifié, est amené, par la calcination, à l'état de sel de soude titrant 90 à 95. Les eaux de lavage sont traitées par du chlorure de calcium qui réagit sur le bicarbonate de soude entraîné : il se forme du chlorure de sodium, qui peut servir de nouveau à la fabrication : Le chlorhydrate d'ammoniaque obtenu à l'état sec, est traité par du carbonate de chaux. On a ainsi du sesquicarbonate d'ammoniaque que l'on transforme en bicarbonate en l'exposant au courant d'acide carbonique qui résulte de la décomposition du bicarbonate de soude dans le four à réverbère.

Dans l'autre procédé, que l'on doit à M. Schlœsing, on fait arriver simultanément du gaz ammoniac et de l'acide carbonique dans une dissolution contenant 30 p. 100 de sel marin. L'appareil qui sert à cette fabrication est formé par deux cylindres horizontaux placés parallèlement et réunis par leurs extrémités à l'aide d'un tuyau coudé. Ils sont continuellement rafraîchis par un courant d'eau froide. Ces cylindres, qui sont formés chacun de la réunion de deux demi-cylindres pouvant être aisément séparés pour la facilité du nettoyage, sont remplis aux deux tiers par la dissolution de sel marin. Cette liqueur se trouve exposée à l'action des gaz ammoniac et acide carbonique qui, entrant par les extrémités opposées, se rencontrent au milieu du récipient et engendrent du bicarbonate d'ammoniaque. Ce dernier sel réagit sur le sel marin pour donner naissance à de petits cristaux de bicarbonate de soude qui sont expulsés du cylindre par le courant de liquide qui le traverse. Un agitateur à palettes renouvelle le contact du liquide et des gaz.

Le bicarbonate de soude est desséché dans un hydro-extracteur à force centrifuge et claircé avec une lessive de bicarbonate de soude.

Le bicarbonate de soude pur et sec est décomposé dans un cylindre horizontal, où un agitateur fixé dans l'axe et muni de palettes hélicoïdales le fait circuler dans tout l'appareil. Ce torréfacteur est chauffé directement par un foyer ou bien par les gaz qui se dégagent du four où est calcinée la chaux qui sert à la régénération de l'ammoniaque. L'acide carbonique qui provient de la décomposition du bicarbonate de soude est reçu dans un gazomètre.

Les eaux de lavage contenant du carbonate et du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorure de sodium et de l'acide carbonique, sont amenées dans un cylindre et dirigées ensuite à travers un serpentín chauffé. Une légère ébullition suffit pour que l'acide carbonique se dégage complètement. On le recueille aussi dans un gazomètre. Les liqueurs privées d'acide carbonique sont traitées par un lait de chaux qui élimine l'ammoniaque qu'on renvoie dans les cylindres. Il ne reste plus, dans la dissolution, que du chlorure de sodium, qu'on retire par évaporation.

On a proposé également de fabriquer le carbonate de soude en traitant le sulfure de sodium par le bicarbonate de soude.

Le sulfure de sodium est obtenu en faisant couler, à l'aide d'un appareil spécial, du sulfate de soude sur une colonne de coke ou de houille maintenue au rouge clair. Il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique : ce dernier gaz préalablement purifié est utilisé pour produire le bicarbonate de soude qui doit servir à décomposer le sulfure de sodium.

(M. WILSON.)

On fabrique aussi du carbonate de soude en mélangeant le sulfate de soude avec de la houille ou du coke, dans la proportion de 4 pp. du premier pour 3 pp. du second. Le mélange est chauffé dans un fourneau à réverbère, à une température suffisante pour produire la fusion : il en résulte un sulfure de sodium qui est souillé par du coke. On laisse refroidir et on casse le sulfure en morceaux de 7 à 10 centimètres de grosseur, qu'on place dans des récipients au milieu desquels on dirige un courant d'acide carbonique en même temps qu'une petite quantité de vapeur d'eau qui favorise la décomposition du sulfure de sodium par l'acide carbonique : il se forme du carbonate de soude et de l'hydrogène sulfuré qui se dégage, tandis qu'une petite quantité de soufre libre reste mélangée à du carbonate de soude et au coke. On lessive à l'eau chaude le carbonate obtenu pour le séparer du soufre et du coke, et il ne reste plus alors qu'à faire évaporer la liqueur pour recueillir le sel alcalin par cristallisation. L'hydrogène sulfuré qui résulte de cette opération est converti, par la combustion, en acide sulfureux que l'on dirige dans les chambres de plomb pour le transformer en acide sulfurique.

Le soufre libre qui se trouve mélangé au coke après la séparation du carbonate de soude peut être recueilli par distillation. Le coke qui reste dans les cornues sert, avec du coke frais, à décomposer de nouvelles quantités de sulfate de soude.

(M. W. HUNT.)

Le carbonate de soude du commerce n'est pas pur ; il contient ordi-

nairement, du chlorure de sodium et du sulfate de soude : on le purifie en le faisant dissoudre dans 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 la liqueur filtrée ne contienne plus ni chlorure, ni sulfate. On reconnaît que le carbonate de soude 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 et dans celle des savons; ces deux industries en consomment des quantités énormes. On l'emploie aussi dans quelques opérations de blanchiment et de 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 de Marseille.

BICARBONATE DE SOUDE. $\text{NaO},(\text{CO}^2),\text{HO}$.

NaO.....	387,50	41,32
2CO ²	550,00	58,68
	<u>937,50</u>		<u>100,00</u>

Ce sel est incolore; il cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans; sa réaction est alcaline; sa saveur est salée, mais beaucoup moins caustique que celle du carbonate neutre.

100 parties d'eau à 0° dissolvent	8,95 parties de bicarbonate de soude.
— à 10° —	10,04 —
— à 20° —	11,15 —
— à 30° —	12,24 —
— à 50° —	14,45 —
— à 70° —	16,69 —

(M. POGGIALE.)

Au-dessus de 70°, une dissolution de bicarbonate de soude commence à laisser dégager de l'acide carbonique. Ce dégagement devient très-rapide à la température de l'eau bouillante, et le sel, passant d'abord à 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 : $\text{NaO},\text{CO}^2,5\text{HO}$.

Le bicarbonate de soude pur ne trouble pas à froid la dissolution des sels de magnésie. Cette propriété sert à le distinguer du carbonate neutre

et du sesquicarbonate de soude, qui forment un précipité blanc dans les sels de magnésie.

Pour constater ce dernier caractère, il faut employer un sel de magnésie qui ne contienne pas une grande quantité d'acide libre, parce que le carbonate alcalin neutre céderait la moitié de sa base à l'acide, et se changerait ainsi en bicarbonate qui ne précipiterait plus les sels magnésiens.

PRÉPARATION. — 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 neutre de soude.

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, qu'on humecte d'une petite quantité d'eau. Dans ce cas, le bicarbonate se présente en masses amorphes et opaques.

L'appareil suivant a été indiqué par Soubeiran. Il se compose d'un

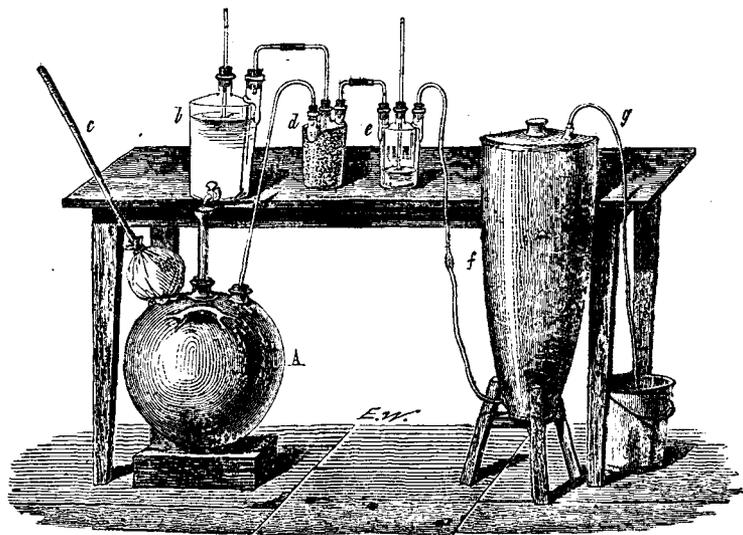


Fig. 104.

vase de grès *f* (fig. 104), rempli de cristaux de soude concassés qui reposent sur une grille placée à quelques centimètres de son fond, afin qu'il y ait un espace vide destiné à recevoir l'eau qui se sépare des cristaux à mesure qu'ils absorbent l'acide carbonique. Le gaz arrive par le bas du vase à l'aide d'un tube de plomb qui communique avec l'appareil à acide carbonique *A, b, d, c, e* : *A*, bombonne en grès dans laquelle se trouve de la craie délayée avec 4 fois son volume d'eau ; *b*, flacon à écoulement constant, contenant de l'acide sulfurique et muni d'un robinet qu'on

ouvre de temps en temps pour verser l'acide sulfurique dans la bonbonne en agitant avec le bâton *c*, maintenu par une vessie ; le gaz est purifié en passant dans le flacon *d*, rempli de fragments de craie humide et dans le flacon *e*, qui sert aussi à indiquer la vitesse du courant de gaz. Le gaz sort du vase *f*, par un tube en plomb *g*, qui plonge dans un seau plein d'eau de manière à exercer une pression dans l'appareil.

A Vichy, à Hauterive, l'acide carbonique qui sert à transformer le carbonate de soude en bicarbonate de soude, est retiré des eaux minérales. On entoure la source d'un puits en maçonnerie (*fig. 105*), on y place une cloche A, fixée par des traverses ; un trop-plein permet à l'eau du puits de s'écouler, pendant que le gaz qui se trouve dans la cloche, passe dans un tuyau *a*, et se dirige vers un laveur B, où il traverse une couche d'eau ; de là un tuyau *b* muni d'un robinet, conduit le gaz dans une chambre en

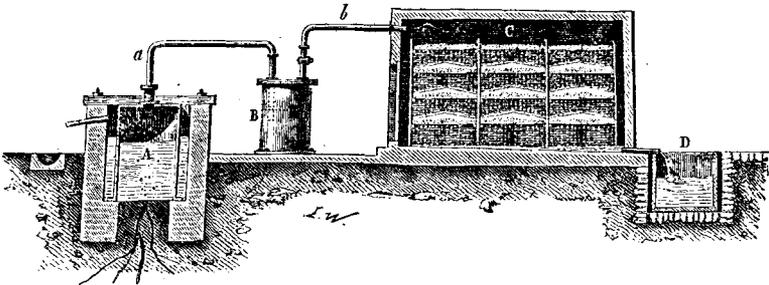


Fig. 105.

maçonnerie C, où se trouve du carbonate de soude, chargé sur des châssis ; les châssis inférieurs sont à l'abri de l'eau qui dégoutte des supérieurs par un petit toit qui fait écouler le liquide des deux côtés ; le sol est carrelé en briques et suffisamment incliné pour que les eaux puissent se rendre dans un réservoir D revêtu de plomb.

Le bicarbonate de soude peut encore être préparé en même temps que le sulfate et le carbonate de magnésie. Dans ce cas, on se sert du carbonate double de chaux et de magnésie ou *dolomie*. La dolomie délayée dans l'eau est introduite, par l'ouverture *o*, dans un vase en fonte doublé de plomb A (*fig. 106*), et tenu en suspension par un agitateur *bc*, mis en mouvement par une courroie passant sur une poulie et arrêté à volonté par une poulie folle. L'acide sulfurique destiné à décomposer la dolomie, est de l'acide sulfurique à 57° qui arrive des chambres et se rend dans cet appareil par le robinet *k* et un tube *a*. L'acide carbonique produit passe, par le tube *d*, dans le laveur B muni d'un entonnoir *e*, et se rend à l'aide du tube *f* sous le faux fond percé de trous de la cuve en bois C, remplie de cristaux de soude qui ont été jetés par le trou d'homme *t*. La dolomie est souvent renouvelée afin de fournir constamment de l'acide carbonique pour transformer tout le carbonate en bicarbonate dans l'espace d'une semaine. L'excès de gaz se rend par le

tube *g* dans une seconde cuve *C* où se trouve du carbonate de soude. Les eaux mères qui s'écoulent de la première cuve *C*, sont soutirées par le robinet *i* et soumises à l'évaporation. Les sulfates retirés du générateur

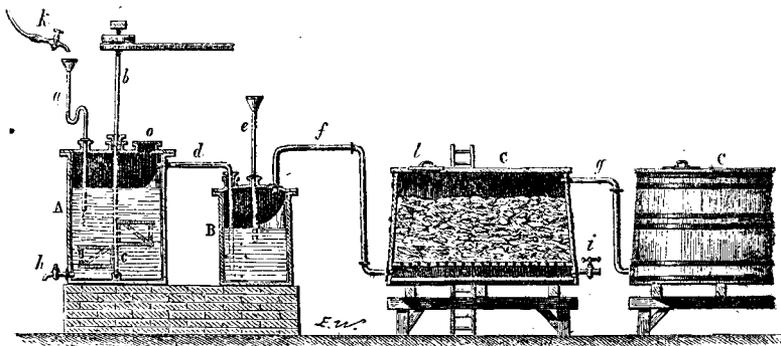


Fig. 106.

de gaz *A*, sont retirés par le robinet *h*, placés sur des filtres et soumis à la lévigation : le sulfate de chaux insoluble reste sur le filtre; le sulfate de magnésie cristallise par évaporation. On le livre à la consommation, ou on le décompose par le carbonate de soude pour obtenir du carbonate de magnésie.

Le bicarbonate de soude ayant une valeur proportionnelle à la quantité de gaz qu'il peut fournir, il est important de pouvoir facilement apprécier la quantité d'acide carbonique qu'il contient. Le procédé suivant atteint ce but :

On pèse 5 grammes du sel à essayer, que l'on met dans un petit tube *A* (fig. 107). D'un autre côté, on a d'avance introduit dans une éprouvette *C*, remplie d'eau, un tube à double courbure ; on renverse

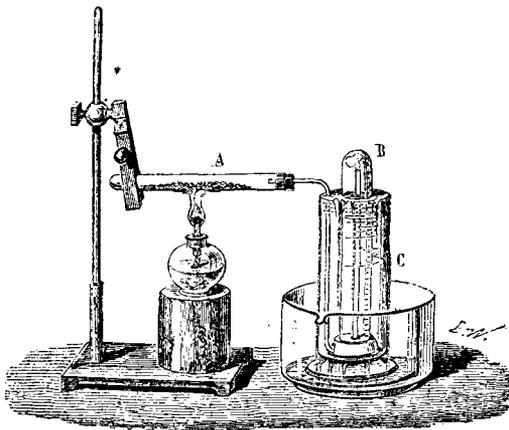


Fig. 107.

sur ce tube une cloche graduée *B*, de la contenance de 1 litre, dans laquelle on a mis environ 1 centilitre d'huile : cette cloche s'emplit au même niveau que l'éprouvette, puisque l'air sort librement par l'extrémité extérieure du tube recourbé, et l'huile surnage. On adapte alors, au bouchon fixé à cette extrémité, le tube *A* contenant le bicarbonate, puis on chauffe

avec une lampe à alcool : le bicarbonate se décompose, l'acide carbonique mis en liberté remplit une partie de la cloche tandis que l'eau déborde autour de l'éprouvette. Lorsque le dégagement cesse, on note le volume du gaz d'après la graduation, et en soulevant la cloche de manière à mettre au même niveau le liquide à l'intérieur et à l'extérieur ; le volume indique la nature et la valeur du sel essayé. Car, si c'était un carbonate simple, il ne donnerait pas d'acide carbonique. S'il représentait un sesquicarbonate, comme cela peut arriver, ce composé étant plus stable que le bicarbonate, il donnerait, 272 centimètres cubes de gaz, pour une température de 0° et une pression de 0^m,76. Enfin, si l'on avait essayé un bicarbonate contenant réellement 2 équivalents d'acide pour 1 de soude, on obtiendrait 657 centimètres cubes ou plus du double de gaz. En effet 1 équivalent de bicarbonate de soude, 1050 (1), dégagerait 1 équivalent d'acide carbonique, 275 ; d'où :

$$1050 : 275 :: 5^{\text{gr}} : 1^{\text{gr}},3.$$

Or 1 litre d'acide carbonique, à 0° et 0,76 de pression, pesant 1^{gr},977, 1^{gr},3 donnera 0^{lit},6573, tandis qu'on obtiendrait à peu près 2 fois 1/2 moins de sesquicarbonate de soude, puisque 2050, poids de ce sesquicarbonate, égale 275 d'acide carbonique :

$$2050 : 275 :: 5^{\text{gr}} : 0^{\text{gr}},0539 \text{ ou } 0^{\text{lit}},272. \quad (\text{M. PAYEN.})$$

USAGES. — Le bicarbonate est utilisé dans les arts pour former une combinaison alcaline, dans laquelle le platine dissous peut se déposer sûr un autre métal ; il est très-employé en médecine dans le traitement des affections calculeuses, des maladies de l'estomac, etc.

SESQUICARBONATE DE SOUDE. (NaO)², (CO²)³, 4HO.

2NaO.....	775,00	48,44
3CO ²	825,00	51,56
	<u>1600,00</u>		<u>100,00</u>

Ce sel peut 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 les noms de *natron*, de *sel de trona*. Les minéralogistes font entre le *trona* et le *natron* une distinction qu'ils reconnaissent en déterminant la quantité d'eau. Le *trona* ne contient que 22 p. 100 d'eau, tandis que la *natron* en contient au moins 60 p. 100 avant d'être effleuré. Il existe en grandes quantités dans certains lacs d'Égypte, de la Perse, de l'Inde, du Thibet, dans les vastes plaines qui bordent la mer Caspienne et la mer Noire, en Hongrie, près de Debretzin,

(1) L'eau de cristallisation est comprise dans les poids des équivalents du bicarbonate et du sesquicarbonate de soude.

et surtout dans le Fezzan, près du Sahara. On le rencontre aussi en Amérique, près de Buenos-Ayres, au Mexique, dans la vallée du Mexico, dans la Colombie il en existe une couche à Lagunilla, petit village situé à une journée de Mérida ; les Indiens le désignent par le terme d'*urao*. Ils appellent *clavos* un minéral qui se trouve, avec l'*urao*, disséminé dans une couche d'argile moderne. Ce minéral, qui a reçu le nom de *gay-lussite*, se présente en cristaux dont la forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique.

(MM. RIVERO et BOUSSINGAULT.)

La *gay-lussite* offre la composition suivante :

Carbonate de soude.	34,50
Carbonate de chaux.	33,60
Eau.	30,40
Argile.	1,50
	100,00

(M. BOUSSINGAULT.)

Ce sel est souvent mêlé de carbonate neutre de soude; il contient aussi du sulfate de soude et du sel marin. On rencontre encore le sesquicarbonate de soude autour des volcans ; de Humboldt en a trouvé à Teneville, auprès d'une solfatarè de la Guadeloupe, etc.

On a trouvé du sesquicarbonate de soude cristallisé dans les fissures de rochers, sur la jetée du port de Cherbourg (GAY-LUSSAC.)

Le sesquicarbonate de soude prend naissance par l'action de la chaleur sur une dissolution de bicarbonate de soude. Lorsque la dissolution est concentrée, la liqueur laisse déposer en se refroidissant du sesquicarbonate de soude.

Si l'on verse lentement de l'alcool sur une dissolution de sesquicarbonate de soude, de telle sorte que les deux liqueurs ne se mélangent pas, et qu'on abandonne le tout au repos, le sesquicarbonate se dédouble peu à peu en bicarbonate qui cristallise, et en carbonate neutre qui reste dissous.

100 parties d'eau à 0°	dissolvent	12,63 parties de sesquicarbonate de soude.
— à 20°	—	18,30 —
— à 40°	—	23,95 —
— à 60°	—	29,68 —
— à 80°	—	35,80 —
— à 100°	—	41,59 —

(M. POGGIALE.)

CARBONATE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE.

Le carbonate de soude et le carbonate de potasse s'unissent directement par voie de fusion. Lorsqu'on chauffe un mélange à équivalents égaux de ces deux sels, on obtient une combinaison plus fusible que chacun d'eux en particulier. Ce mélange pourrait être employé pour opérer, par la voie sèche, la décomposition de certains minerais, qui seraient

mieux attaqués par ce sel double que par les carbonates de soude ou de potasse qui sont moins fusibles. (BERZELIUS.)

Lorsqu'on soumet à l'évaporation des mélanges en diverses proportions de carbonates de soude et de potasse, on obtient des cristaux transparents qui ont pour formule :



Ces cristaux peuvent se dissoudre et se reproduire indéfiniment dans une eau chargée de carbonate de potasse. Mais lorsqu'on les dissout dans l'eau pure, ils se décomposent en grande partie, et laissent déposer du carbonate de soude; l'eau mère donne encore des cristaux de carbonate double.

Les potasses du commerce, les sels de potasse et de soude provenant de l'incinération des plantes ou de certaines opérations industrielles, contiennent souvent du carbonate double de potasse et de soude. On obtient d'abondantes cristallisations de ce sel double en évaporant les dernières eaux mères de la fabrication du cyanoferrure de potassium. (M. MARGUERITE.) On a aussi constaté la présence de ce sel double dans les produits de la calcination des mélasses fermentées. (M. DUBRUNFAUT.)

L'analyse de ce sel peut se faire aisément en le traitant par un excès d'acide chlorhydrique et en évaporant la liqueur à sec; il se forme un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium que l'on analyse par la méthode qui a été décrite à l'article *Chlorure de potassium*.

MELLITATE DE SOUDE. $\text{NaO},\text{C}^6\text{O}^8$.

Le mellitate de soude se présente sous la forme de fines aiguilles d'un éclat soyeux. On l'obtient en saturant exactement l'acide mellitique par du carbonate de soude.

RHODIZONATE DE SOUDE.

Le rhodizonate de soude cristallise en grains d'un rouge foncé, qui deviennent bruns en se desséchant. Il est insoluble dans l'alcool.

CROCONATE DE SOUDE. $\text{NaO},\text{C}^8\text{O}^6$.

Le croconate de soude cristallise en prismes rhomboïdaux, ambrés, et renfermant de l'eau de cristallisation. Ce sel, très-soluble dans l'eau se dissout difficilement dans l'alcool. Il est obtenu en saturant l'acide croconique par le carbonate de soude.

CYANATE DE SOUDE. CYANURATE DE SOUDE.

Le cyanate de soude est un sel incristallisable fort soluble dans l'eau; le cyanurate est-incristallisable.

PHOSPHATES DE SOUDE.

Les sulfates de soude, soumis à une dessiccation complète, peuvent être représentés par les formules suivantes :

Phosphate de soude basique.....	(NaO) ³ ,PhO ⁵ ;
— neutre.....	(NaO) ² ,HO,PhO ⁵ ;
— acide.....	NaO,(HO) ² ,PhO ⁵ .

Si l'on admet que l'acide phosphorique est un acide tribasique, c'est-à-dire que pour former des sels cet acide prend constamment 3 équivalents de base, et que, dans certains phosphates, l'eau fonctionne 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 3 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. (M. GRAHAM.)

PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE. (NaO)²,HO,PhO⁵,24HO.

2NaO.....	775,00	43,67
HO.....	112,50	6,33
PhO ⁵	887,50	50,00
	<hr/>	<hr/>
	1775,00	100,00

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui s'effleurissent facilement et perdent 24 équivalents d'eau lorsqu'on les chauffe à 100° ; le 25^e équivalent d'eau, qui n'est plus de l'eau de cristallisation, mais de l'eau basique, ne se dégage qu'à une température beaucoup plus élevée. Lorsque le phosphate neutre de soude se dépose dans une liqueur dont la température dépasse 30°, il ne prend que 15 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 tribasique, 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 biphosphate de chaux par le carbonate de soude ; il se précipite du carbonate 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. $\text{NaO},(\text{HO})^2,\text{PhO}^5,2\text{HO}$.

NaO.....	387,50	25,83
2HO	225,00	15,00
PhO ⁵	887,50	59,17
	<hr/>		<hr/>
	1500,00		100,00

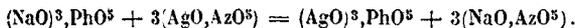
On prépare ce sel en ajoutant 1 équivalent d'acide phosphorique au phosphate neutre de soude. Le phosphate acide de soude peut cristalliser sous deux formes différentes : l'une de ces formes est le prisme rhomboïdal droit ; l'autre est l'octaèdre à base rectangle. (M. MITSCHERLICH.)

Le phosphate acide de soude est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Sa réaction est franchement acide. Lorsqu'on le chauffe à une température peu élevée, il perd ses 2 équivalents d'eau de cristallisation ; mais les 2 équivalents d'eau basique ne se dégagent que vers 230°. Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent tribasique, et 2 équivalents d'acide azotique restent libres dans la liqueur :

PHOSPHATE DE SOUDE BASIQUE. $(\text{NaO})^3,\text{PhO}^5$.

Ce phosphate s'obtient en mêlant le phosphate neutre de soude avec un grand 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 de phosphate d'argent tribasique, et la liqueur reste neutre après la précipitation :

PHOSPHATE DE POTASSE ET DE SOUDE. $\text{KO},\text{NaO},\text{HO},\text{PhO}^5,8\text{HO}$.

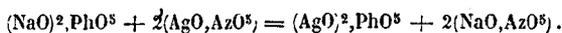
Le phosphate de potasse et de soude se prépare en versant du carbonate de soude dans une dissolution de phosphate acide de potasse jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence.

PYROPHOSPHATE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2,\text{PhO}^5,10\text{HO}$.

Ce sel s'obtient en calcinant au rouge le phosphate neutre de soude $(\text{NaO})^2,\text{HO},\text{PhO}^5$. L'équivalent d'eau basique se dégage et le phosphate se transforme en pyrophosphate anhydre $(\text{NaO})^2,\text{PhO}^5$, qu'on peut dissoudre dans l'eau et faire cristalliser.

Le pyrophosphate diffère complètement par sa forme cristalline du

phosphate neutre de soude; de plus, il ne prend que 10 équivalents d'eau en cristallisant, ne s'effleurit pas à l'air, et paraît moins soluble dans l'eau que le phosphate de soude : sa réaction est alcaline. Il forme dans les sels d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent; la liqueur reste neutre après la précipitation :



. MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE. NaO, PhO^5 .

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

On peut aussi le préparer en calcinant le phosphate de soude ordinaire, $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$, avec son poids de sel ammoniac; on fait bouillir la masse calcinée avec de l'alcool étendu de son volume d'eau, qui dissout le chlorure de sodium formé et laisse le métaphosphate de soude à l'état de pureté. (M. JAMIESON.)

Le métaphosphate de soude précipite en blanc les sels d'argent comme le pyrophosphate de soude; mais le métaphosphate d'argent a pour formule :



tandis que le pyrophosphate contient 2 équivalents d'oxyde d'argent.

PHOSPHITE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2, \text{PhO}^3$.

Le phosphite de soude, qu'on obtient en décomposant le carbonate de soude par l'acide phosphoreux, cristallise en rhomboïdes voisins du cube.

HYPOPHOSPHITE DE SOUDE. NaO, PhO .

L'hypophosphite de soude se présente sous la forme de tables nacrées à quatre pans, solubles dans l'eau et l'alcool. On l'obtient en décomposant l'hypophosphite de chaux par le carbonate de soude.

Ce sel a été préconisé contre la phthisie.

ARSÉNIATE NEUTRE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{AsO}^5, 24\text{HO}$.

Ce sel cristallise, à 0°, en gros cristaux qui contiennent 24 équivalents d'eau de cristallisation, 1 équivalent d'eau basique et s'effleurissent rapidement au contact de l'air. (M. SETTERBERG.) La dissolution d'arséniate neutre de soude possède une réaction alcaline : à 20°, ce sel cristallise avec 16 équivalents d'eau. (M. GMELIN.)

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

Ce sel est employé en médecine dans le traitement des fièvres inter-

mittentes et des maladies scrofuleuses ou vénériennes ; les pharmaciens préparent, sous le nom de *liqueur de Pearson*, une dissolution contenant 5 centigr. d'arséniate neutre de soude pour 30 grammes d'eau distillée.

On connaît un *bi-arséniate de soude* qui a pour formule : $\text{NaO}, \text{AsO}^5, 4\text{HO}$, et un arséniate de soude basique, $\text{NaO}^3, \text{AsO}^5$.

Il existe un *arséniate double de potasse et de soude*, $\text{KO}, \text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5, 8\text{HO}$, possédant une grande ressemblance avec le phosphate double de potasse et de soude, et que l'on obtient en neutralisant du bi-arséniate de potasse par du carbonate de soude.

On voit que les arsénates de soude ont, sous le rapport de leur composition, beaucoup d'analogie avec les phosphates de soude : il est probable que ces sels éprouvent, lorsqu'on les chauffe, les mêmes modifications que les phosphates.

ARSÉNITE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2, \text{AsO}^3$.

Ce sel, qu'on prépare en neutralisant l'acide arsénieux par le carbonate de soude, forme, après l'évaporation de la liqueur, une masse visqueuse qui donne des cristaux grenus par le refroidissement.

BIBORATE DE SOUDE (BORAX). $\text{NaO}, 2\text{BO}^3, 10\text{HO}$.

NaO.....	387,50	30,76
2BO ³	872,30	69,24
	<u>1259,80</u>		<u>100,00</u>

Le borate de soude, souvent appelé *borax* dans le commerce, est un sel 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.

Il cristallise tantôt en prismes hexaèdres (*fig. 108*) qui contiennent

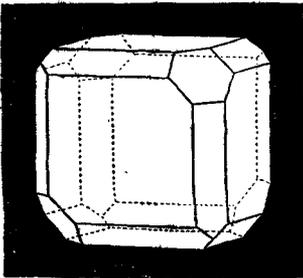


Fig. 108.

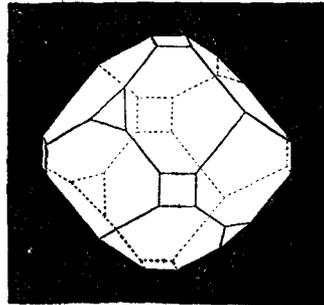


Fig. 109.

47 pour 100 d'eau, ou 10 équivalents, tantôt en octaèdres (*fig. 109*) ne contenant que 30 pour 100 d'eau.

100 parties d'eau à	0° dissolvant	2,83 pp. de borax cristallisé avec 10 éq. d'eau.
—	à 10° —	4,65
—	à 20° —	7,83
—	à 30° —	11,90
—	à 40° —	17,90
—	à 60° —	40,43
—	à 80° —	76,19
—	à 100° —	201,43

Le borate de soude est presque insoluble dans l'alcool.

Une dissolution de borax marquant 30° à l'aréomètre de Baumé, qui cristallise au-dessus de 65°, laisse déposer du borax sous la forme octaédrique. Ces cristaux ne contiennent que 3 équivalents d'eau et sont représentés par la formule $\text{NaO}, 2\text{BO}_3, 3\text{HO}$. (MM. PAYEN ET BURAN.)

Le borax, exposé à l'air, s'effleurit ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se boursoufle, perd son eau de cristallisation, entre bientôt en fusion et se transforme en une masse vitreuse, qui ne perd pas sa transparence lorsqu'on la conserve à l'abri de l'air, mais qui devient opaque au contact de l'humidité.

Le soufre agit sur une dissolution bouillante de borax, comme sur la soude caustique, et produit de l'hyposulfite de soude et du persulfure de sodium. (M. BARRESWILL.)

Le borax et le sel ammoniac se décomposent mutuellement quand on fait bouillir ces deux sels avec de l'eau ; il se dégage de l'ammoniacque et il se forme du chlorure de sodium ; on obtient ainsi un borate acide de soude $\text{NaO}, 4\text{BO}_3, 10\text{HO}$ ou de l'acide borique libre, si le sel ammoniac a été employé en excès. (M. BOLLEY.)

Une dissolution de borax est complètement décomposée en acide borique et en carbonate de soude, quand on la soumet à l'action de l'acide carbonique comprimé à 2 ou 3 atmosphères. (GAY-LUSSAC.) Sous la pression ordinaire, la décomposition n'est que partielle ; d'autres acides, tels que les acides benzoïque, tannique, gallique, les acides gras, peuvent aussi s'emparer d'une partie de la soude du borax. (M. SCHWEITZER.)

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION. — Le borate de soude existe en dissolution dans les eaux de certains lacs du Thibet : le plus remarquable est celui de Necbal ; on trouve également le borax en Transylvanie, dans la Chine, l'île de Ceylan, la Tartarie méridionale, et dans les eaux des mines de Viquintizon et d'Escapa au Potosi.

Le borax naturel cristallise en prismes hexaèdres. Ces cristaux sont impurs, et se trouvent toujours mêlés à une matière grasse dont la nature est inconnue. On donne quelquefois dans le commerce le nom de *tinckal* au borax naturel.

Pour purifier le tinckal, on le traite par de 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 usissant directement à la soude l'acide borique qui vient de la Toscane.

Cette opération se fait de la manière suivante : On place dans une grande cuve de bois A (fig. 110) 1200 kilogrammes de cristaux de soude que l'on recouvre de 1500 litres d'eau; la cuve étant fermée, on porte la liqueur à l'ébullition en faisant arriver, jusqu'au fond de cette

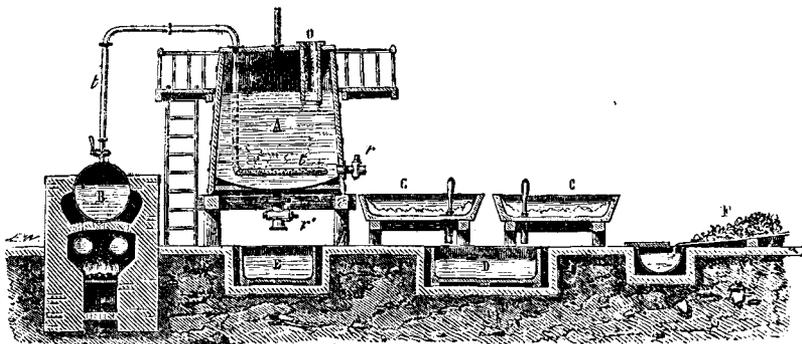


Fig. 110.

cuve, à l'aide du conduit en plomb *tt*, un courant de vapeur qui prend naissance dans le générateur B. Lorsque la dissolution est complète, on y ajoute petit à petit, par l'ouverture O, 4000 kilogrammes d'acide borique brut qui, en chassant l'acide carbonique produit une vive effervescence. La saturation achevée, et la liqueur marquant 21° B, on arrête le courant de vapeur et on laisse reposer pendant douze heures. On fait alors écouler la liqueur par le robinet *r*, dans des cristalliseurs en bois doublés en plomb C, C. Au bout de trois ou quatre jours, le borax a cristallisé, l'eau mère s'écoule dans des réservoirs en fonte D, d'où on les retire afin de les utiliser pour des opérations subséquentes. Les masses cristallines détachées avec des ciseaux en fer, sont placées sur un plan incliné F où elles s'égouttent.

Le borax est soumis au raffinage avant d'être versé dans le commerce. Le raffinage du borax, monopolisé par les Vénitiens, qui en faisaient un secret, fut connu plus tard en Hollande, puis importé à Paris, par les frères Lécuyer, à la fin du siècle dernier. Cette fabrication, d'abord incertaine, fut régularisée par M. Payen, qui découvrit les procédés propres à en assurer le succès; nous indiquerons ces procédés d'après la description faite par ce chimiste.

Préparation du borax prismatique. — Ce borax s'obtient facilement en cristaux solides et assez volumineux pour qu'ils se prêtent aux manipulations des orfèvres, bijoutiers, etc.; toutefois il faut que la cristallisation ait lieu en grandes masses et qu'elle s'opère d'une manière lente et régulière, au sein d'un liquide contenant un léger excès d'alcali et ne dépassant pas une certaine densité.

Voici comment on réunit ces conditions : Dans une cuve en bois doublée en plomb A (*fig. 111*) ayant 2 mètres de diamètre et 3 mètres de profondeur, chauffée à l'aide de la vapeur libre par un tube plongeur *t*, on porte environ 8600 litres d'eau à la température de l'ébullition. On tient plongé dans ce liquide, un grand panier *p*, retenu par une chaîne de suspension, et fait en tôle percée de trous, ou en grosse

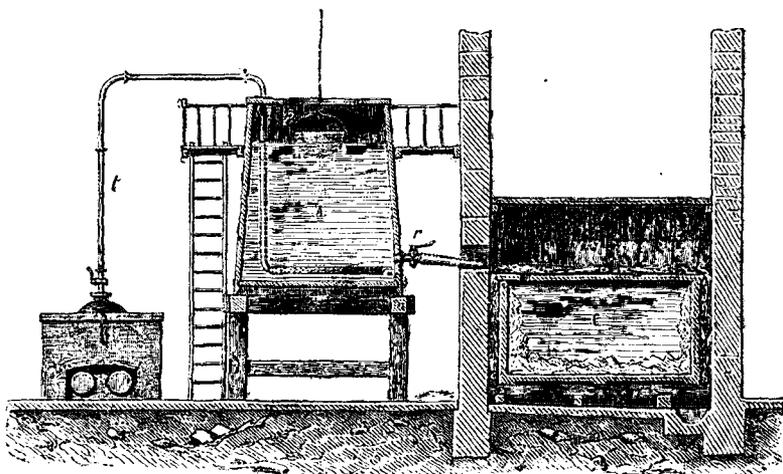


Fig. 111.

toile métallique en fer ; on remplit ce panier de cristaux de borax brut, et l'on en ajoute de nouvelles quantités à mesure que la dissolution a lieu ; on verse, dans le même ustensile, 4 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé par chaque quintal métrique de borax, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la solution marque 22° à l'aréomètre de Baumé ; alors on cesse d'introduire la vapeur, et lorsque le liquide est resté en repos pendant deux heures, on le soutire à l'aide du robinet *r*, placé à quelques centimètres au-dessus du fond, dans un cristalliseur C de forme presque cubique, ayant une section horizontale de 2^m,5, et 1^m,45 de profondeur. Ce cristalliseur de plomb, épais de 6 millimètres, est soutenu par une caisse formée de madriers, maintenus par de fortes équerres et reliés par des traverses en bois que terminent des boulons en fer ; il doit être fermé d'un couvercle doublé de plomb et dont la moitié antérieure se soulève par une chaîne passant sur une poulie et s'enroulant sur un treuil. Dans une fabrique où l'on établit trois ou quatre cristalliseurs semblables, il convient de les disposer chacun dans une pièce à part n'ayant que les dimensions utiles au service du cristalliseur, afin qu'il n'y soit pratiqué aucune opération qui puisse occasionner des secousses ou des courants d'air froid, capables de troubler la cristallisation. Le cristalliseur étant rempli jusqu'à 3 ou 4 centimètres

de ses bords et le couvercle fermé, il s'établit bientôt, par la condensation de la vapeur, une couche d'eau sur la dissolution. Cette eau empêche la formation, à la superficie, de menus cristaux qui tomberaient au fond, où ils s'aggloméreraient en croûtes cristallines. Au bout de seize à vingt-huit jours, suivant la température extérieure, la cristallisation est arrivée à son terme, et la température du liquide s'est abaissée à 25° ou 28°. Si l'on attendait davantage, les dernières parties des cristaux formés pourraient fixer avec elles des matières colorantes ou alumineuses précipitées par le refroidissement. Trois heures après le soutirage, on relève les couvercles; deux hommes entrent dans le cristalliseur détachent les cristaux à l'aide d'un fort ciseau acéré qu'ils enfoncent à coups de marteau en évitant d'entamer le plomb des parois.

Les cristaux sont enlevés dans des paniers de tôle et entassés sur une table où ils se dessèchent spontanément, et dès le lendemain on peut les trier et les emballer.

Préparation du borax octaédrique. — Cet autre produit du raffinage est préférable pour toutes les applications, car il est plus solide, plus résistant, contient moins d'eau, se boursoufle moins, se fond plus vite et adhère mieux aux surfaces à *braser*.

La production accidentelle du borax octaédrique, en diminuant les quantités pondérales de borax cristallisé, soit dans les essais en petit, soit dans la fabrication, a longtemps donné lieu à des anomalies inexplicables, jusqu'au moment où M. Payen découvrit la composition de ce borax et les conditions de sa formation.

On emploie, pour obtenir le borax octaédrique, les mêmes ustensiles que pour préparer le borax prismatique; on ne change dans les opérations du raffinage que les proportions de borax et d'eau. Dans la cuve, où la dissolution s'opère par l'eau chauffée à la vapeur, on ajoute du borax brut en plus grande quantité, et, au lieu de s'arrêter lorsque la dissolution marque 22°, on continue cette addition jusqu'à ce que l'aéromètre soit à 30°; alors on fait couler le liquide dans le grand cristalliseur profond, et la cristallisation commence dès que la température est descendue à 79° centésimaux. Lorsque le thermomètre, plongé dans la solution, ne marque plus que 56°, tout le borax octaédrique est formé en cristaux adhérents aux parois et soudés entre eux. Si l'on attendait davantage, une nouvelle cristallisation commencerait et recouvrirait bientôt la première de cristaux prismatiques: il faut donc se hâter de tirer le liquide à l'aide de deux ou trois siphons. Une grande célérité est d'autant plus utile, que le refroidissement produit par la rentrée de l'air précipite des menus cristaux prismatiques. Quand le liquide est tiré, on laisse refroidir les cristaux le moins brusquement possible; puis, au bout de cinq ou six heures, on détache au ciseau le borax qui s'enlève par plaques; on concasse celles-ci à volonté. On doit conserver ce borax à l'air sec, car l'humidité le désagrège en formant peu à peu du borax prismatique.

USAGES. — Le borax a des usages importants. Lorsqu'on le fond avec les différents oxydes métalliques (*fig. 112*), 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 brun rougeâtre, etc.

Lorsqu'on réduit un oxyde par le 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; pour souder les métaux oxydables, on les recouvre de borax: en fondant, il forme une espèce de vernis qui les empêche de s'oxyder et dissout les traces d'oxydes qui s'opposeraient à la réunion des métaux.

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.

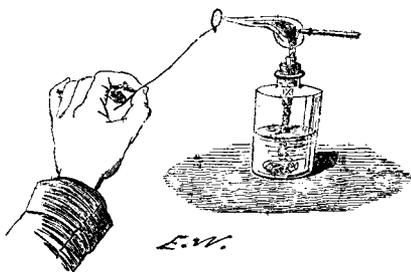


Fig. 112.

BORATE NEUTRE DE SOUDE.

Il existe un borate neutre de soude, qui a pour formule NaO, BO^3 , et que l'on obtient en fondant 1 équivalent de borax avec 1 équivalent de carbonate de soude; en reprenant la masse par l'eau et en évaporant la dissolution, on obtient des cristaux volumineux qui contiennent 4 équivalents d'eau.

Si l'on fait fondre du borax avec un excès de carbonate de soude, on obtient un autre borate de soude représenté par la formule $(\text{NaO})^2, (\text{BO}^3)^2$.
(M. ARFWEDSON.)

BORATES ACIDES DE SOUDE.

On connaît un borate acide de soude que l'on obtient en saturant jusqu'à refus une dissolution de borax par de l'acide borique; la composition de ce sel correspond à la formule $\text{NaO}, 6\text{BO}^3$. (M. LAURENT.)

On a obtenu, comme nous l'avons dit précédemment, un autre borate acide $\text{NaO}, 4\text{BO}^3, 10\text{HO}$, en décomposant le borax par le sel ammoniac.
(M. BOLLEY.)

COMBINAISONS DU BORATE DE SOUDE AVEC LE FLUORURE DE SODIUM.

Le borate de soude forme deux composés en se combinant avec le fluorure de sodium: l'un qui est neutre a pour formule $\text{NaO}, \text{BO}^3, 3\text{NaF}$

et s'obtient en dissolvant les deux sels dans l'eau bouillante, dans les proportions représentées par la formule, et évaporant la liqueur à une douce chaleur. Le sel se dépose en prismes rectangulaires à quatre pans, obliquement tronqués et dont deux arêtes manquent. Ces cristaux ont une réaction alcaline, se boursoufflent un peu par la chaleur et entrent ensuite en fusion. La masse fondue, étant brusquement refroidie, se prend en un verre transparent, tandis que, par un refroidissement plus lent, la masse devient opaque par la présence du fluorure de sodium qui cristallise et qui reste non dissous après un traitement par l'eau froide.

L'autre composé a pour formule $\text{NaO}, 2\text{BO}_3, 6\text{NaF}, 22\text{HO}$.

Il s'obtient comme le précédent avec lequel il est isomorphe; son eau de cristallisation est éliminée à une température de 40° , ce qui donne à ce sel une apparence laiteuse. Chauffé à une température plus élevée, il entre en fusion, et pendant le refroidissement une grande quantité de fluorure de sodium se dépose, mais sans dégagement de fluorure de bore.

(BERZELIUS.)

ESSAI DES BORAX DU COMMERCE.

Gay-Lussac a proposé, pour analyser le borax, un procédé d'une grande simplicité et d'une exécution facile. Le principe de l'essai du borax est le même que celui de l'alcalimétrie; il est fondé sur la propriété que possède l'acide sulfurique de décomposer complètement à froid le borate de soude. La quantité d'acide sulfurique normal qu'il faut employer pour décomposer un poids connu de borax fait connaître la quantité de soude contenue dans ce sel : il est facile de calculer ensuite à quelle proportion de borax correspond cette quantité d'alcali. On apprécie le terme de la décomposition, en se fondant sur la propriété que présente l'acide borique de colorer la teinture de tournesol en *rouge vineux*, tandis que l'acide sulfurique la colore en *rouge pelure d'oignon*.

Pour essayer un borax, on en fait dissoudre à chaud 15 grammes dans environ 50 centimètres cubes d'eau; on colore la dissolution en bleu clair par quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on y verse peu à peu, avec une burette graduée, de l'acide sulfurique normal. Cet acide contient, par litre, 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté, et comme la burette est divisée en demi-centimètres cubes, 100 divisions de cet instrument représentent 5 grammes d'acide concentré. (Voy. *Alcalimétrie*.)

La dissolution de borax, traitée par l'acide sulfurique, ne tarde pas à prendre une couleur vineuse qu'elle conserve jusqu'à la fin de la saturation : lorsque le borax est entièrement décomposé, deux ou trois gouttes d'acide normal ajoutées en excès font changer la nuance vineuse en une teinte pelure d'oignon.

Pour rendre ce changement de couleur plus facile à apprécier, il est bon de colorer de l'eau avec du tournesol, de lui donner une couleur

pelure d'oignon avec deux gouttes d'acide sulfurique titré, et de comparer la teinte de cette liqueur avec celle de la dissolution de borax que l'on analyse. Comme la proportion considérable d'acide borique que contient la dissolution chaude de borax, et qui se dépose au moment de la saturation, rend moins sensibles les changements de couleur, on ne doit terminer la saturation qu'après avoir laissé refroidir la dissolution. Lorsque la teinte de la liqueur que l'on essaie est exactement pareille à celle qui sert de terme de comparaison, on lit sur la burette le nombre des divisions qui représente le volume de l'acide normal employé : le titre ainsi obtenu est un peu trop élevé; en effet, il n'indique pas seulement la quantité d'acide sulfurique qu'il a fallu employer pour décomposer le borax, mais encore l'excès d'acide qui a été nécessaire pour donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon. On retranche ordinairement du titre observé trois gouttes ou une demi-division de la burette; l'expérience a prouvé que cette quantité d'acide sulfurique représente à peu près l'excès d'acide que l'on a dû ajouter pour faire passer au rouge pelure d'oignon la teinture de tournesol.

Cet essai donne la quantité de soude réelle, NaO, contenue dans le borax. Supposons qu'on ait employé, pour décomposer le borax, 75 divisions d'acide normal; sachant que 100 divisions de la burette correspondent à 3^{sr},185 de soude, on en conclut que les 15 grammes de borax, soumis à l'analyse, contiennent 2^{sr},388 de soude, qui représentent la quantité nécessaire à la neutralisation de 3^{sr},750 d'acide sulfurique. Il ne reste plus qu'à déterminer par le calcul à quel poids de borax correspond cette quantité de soude. On sait que le borax ordinaire est formé de :

1 équivalent de soude (NaO).....	387,50
2 équivalents d'acide borique (2B ^o).....	872,30
10 équivalents d'eau (10HO).....	1125,00
	<hr/>
1 équivalent de borax cristallisé.....	2384,80

Cette quantité de borax exigerait pour sa décomposition 1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté = 612,50. Pour déterminer à quelle proportion de borax correspond la quantité d'acide sulfurique, 3,750, trouvée dans l'analyse, il suffit donc de poser la proportion suivante :

$$612,50 : 2384,80 :: 3,750 : x ;$$

$$x = 14^{\text{sr}},60.$$

L'échantillon de borax analysé sous le poids de 15 gr. contient donc une quantité de borax cristallisé exprimée par 14^{sr},60 ou 97,33 pour 100.

SILICATE DE SOUDE.

On obtient le silicate de soude en faisant fondre de la silice avec de la soude ou du carbonate de soude. Une 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 peut obtenir un silicate de soude cristallisé en abandonnant à une évaporation lente une dissolution de silice dans la soude caustique ; la composition de ces cristaux correspond à la formule $(\text{NaO})^3, 2\text{SiO}^3$.

(M. FRITZSCHE.)

Le silicate de soude se combine facilement avec d'autres silicates pour former des silicates multiples.

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

Le silicate de soude peut, dans beaucoup de cas, remplacer le silicate de potasse.

On a proposé de le préparer en introduisant dans un creuset un mélange de 100 parties de quartz pulvérisé, 60 parties de sulfate de soude anhydre et 20 parties de charbon et chauffant au rouge jusqu'à ce que la désulfuration soit complète.

(M. BUCHNER.)

Les combinaisons si variées que la silice peut contracter avec les différentes bases et le rôle important que jouent ces composés dans les phénomènes naturels, leur donnent un grand intérêt ; et cependant il n'existe pas de sels dont l'histoire chimique soit plus incomplète que celle des silicates.

On s'est borné jusqu'à présent à faire l'analyse des silicates naturels, dont la composition, variant en quelque sorte à l'infini, semble démontrer que ces corps font exception aux lois qui régissent la constitution des sels ; et, si l'analyse de quelques silicates doubles prouve que le rapport de l'oxygène à celui des bases est le même que celui que l'on constate dans les sulfates neutres, il a été impossible jusqu'à présent de confirmer ce résultat par des expériences synthétiques et de reproduire artificiellement une série de silicates pouvant être considérés comme neutres.

Les propriétés fondamentales des silicates ont été à peine examinées ; et la cause qui rend certains silicates attaquables par les acides, tandis que d'autres résistent à l'action des acides les plus énergiques restait à déterminer.

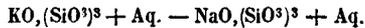
On voit donc que l'étude des silicates était entièrement à reprendre et qu'avant tout il fallait rechercher les causes qui peuvent faire varier la capacité de saturation de l'acide silicique : tel a été le but d'un travail dont nous présentons ici le résumé.

(FREMY.)

Il est probable que les deux états isomériques de la silice qui établissent de si grandes différences entre le quartz et la silice préparée chimiquement, exercent une influence sur la capacité de saturation de cet acide, c'est-à-dire sur sa tendance à retenir plus ou moins de base ; les faits suivants confirment cette prévision.

Lorsque la silice hydratée est mise en rapport avec les bases alcalines et que la combinaison se fait à une température peu élevée, sous l'influence d'un excès d'acide, on obtient une première série de silicates qu

présente les caractères suivants; ces sels sont solubles dans l'eau et incristallisables; on peut cependant les obtenir à l'état isolé en les précipitant par l'alcool, ou bien en évaporant leur dissolution qui donne, par le refroidissement, une masse gélatineuse se laissant exprimer facilement. Ces silicates sont représentés par les formules :



Ils éprouvent, sous l'influence de la chaleur, une modification très-remarquable; si on les reprend par l'eau après une légère calcination, on reconnaît que le groupement salin qui les constituait est détruit, car ils ne se dissolvent plus; ils laissent un dépôt siliceux insoluble et cèdent à l'eau de l'alcali presque pur. L'état de la silice provenant de cette décomposition paraît dépendre de la température à laquelle la modification du sel s'est produite; car lorsque la calcination a été poussée jusqu'au rouge vif, la silice que l'on obtient raie le verre, est inattaquable par les acides, ne se dissout plus que dans les alcalis en fusion, et présente quelques-uns des caractères du quartz; si la calcination a été faite à une température peu élevée, la silice conserve au contraire sa solubilité dans les dissolutions alcalines étendues.

Cette décomposition curieuse des silicates peut être attribuée à un phénomène de déshydratation ou bien à une modification isomérique de la silice, qui, en se rapprochant de l'état du quartz, perdrait son affinité pour les bases; dans tous les cas, elle présente un intérêt qu'il est nécessaire de faire ressortir par quelques considérations générales.

Nous ne possédons que des notions très-vagues sur les conditions qui ont permis à la potasse de sortir des roches feldspathiques et de pénétrer dans les végétaux. Les observations qui précèdent paraissent jeter quelque jour sur ce phénomène naturel si important; elles démontrent en effet qu'il existe une classe de silicates alcalins comparables à ceux qui peuvent être fournis par les feldspaths, présentant assez peu de stabilité pour laisser déposer de la silice sous les influences les plus faibles et pour mettre ainsi en liberté l'alcali engagé d'abord dans la combinaison saline.

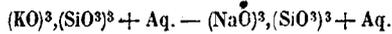
Une pratique bien connue des agriculteurs, qui est la *cuisson des terres*, vient prouver du reste que les argiles contiennent souvent des silicates décomposables par la chaleur; l'influence exercée par les *argiles brûlées* doit être attribuée, d'après M. Liebig, à une décomposition de silicates qui met la potasse en liberté, permet son assimilation par les plantes et augmente la fertilité de certains sols.

Les silicates dont nous venons de parler peuvent, même à la température ordinaire, se modifier sous l'influence d'un excès de base et se transformer en une nouvelle série représentée par les formules suivantes :



Ces sels sont plus stables que les premiers et peuvent cependant aban-

donner une partie de leur base lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur. Quand on fait bouillir les sels précédents avec un excès d'alcali, on donne naissance à une nouvelle série qui est représentée par les formules :



Ces silicates sont incristallisables comme ceux qui précèdent, mais beaucoup plus stables; ils ne sont pas décomposés par la calcination et conservent leur solubilité dans l'eau, quand ils ont été chauffés même au rouge.

Enfin, en calcinant au creuset d'argent les sels précédents avec un excès d'alcali, ou bien en attaquant directement le quartz par de la potasse ou de la soude en fusion, on forme une dernière série de silicates très-stables et cristallisant facilement; le silicate de soude, qui appartient à cette série et que l'on peut obtenir en cristaux volumineux, est représenté par la formule :



Il est remarquable de voir la silice prendre sous diverses influences des quantités de bases qui croissent rapidement : la silice appartient donc à cette classe d'acides déjà nombreux dont la capacité de saturation est variable et dépend en quelque sorte de la quantité de base qu'on leur présente. Ces acides sont réellement polybasiques, et pour avoir une idée exacte de leur capacité de saturation, il faut les suivre dans le développement salin qu'une base énergique peut leur faire éprouver.

Les faits nouveaux qui résultent du travail que nous venons d'analyser peuvent se résumer dans les deux propositions suivantes :

1° L'acide silicique est polybasique, et forme plusieurs séries de sels qui diffèrent entre elles par leurs propriétés générales et les quantités de base qu'elles contiennent;

2° Les groupements salins qui constituent les premières séries peuvent être détruits par la seule action de la chaleur, et donner de la silice pure sous les deux états isomériques; la dernière série possède au contraire une grande stabilité.

OUTREMER.

On extrait l'outremer naturel, pour les usages de la peinture, d'un minéral assez rare nommé *lapis-lazuli* ou *lazulite*, qui se rencontre surtout en Bucharie.

La densité du lapis-lazuli est 2,95; sa texture est grenue et légèrement lamelleuse. Il contient presque toujours des grains de pyrite d'un beau jaune d'or.

Pour préparer l'outremer employé en peinture, on trie à la main les morceaux de lapis-lazuli en rejetant la gangue; on les introduit dans un creuset; on les chauffe jusqu'au rouge sombre, on les jette encore chauds

dans du vinaigre, et on les laisse pendant plusieurs jours dans cette liqueur acide qui dissout la chaux qui se trouve dans le lapis-lazuli : après ce traitement, le lapis-lazuli est porphyrisé avec soin et mêlé avec des corps gras, de la cire et des matières résineuses. La pâte est soumise à un lavage à la température de 32° environ ; l'eau enlève l'outremer, qui se dépose ensuite lorsqu'on laisse reposer la liqueur ; le résidu, qui est à peine coloré en bleu, porte le nom de *cendres d'outremer*.

L'outremer ainsi préparé est d'un prix très-élevé.

Vers l'année 1827, M. Guimet est parvenu le premier à produire artificiellement de l'outremer d'une teinte bleue magnifique et comparable à celle de l'outremer naturel ; depuis cette époque, plusieurs chimistes, et particulièrement MM. Gmelin, Robiquet, Brunner, ont fait connaître les moyens d'obtenir cette matière colorante.

Le procédé publié par M. Gmelin en 1829 consiste à chauffer au rouge sombre du sulfure de sodium (préparé en fondant 2 parties de soufre et 1 partie de carbonate de soude anhydre) avec un mélange de silicate et d'aluminate de soude, qu'on obtient en dissolvant de l'alumine et de la silice gélatineuses dans la soude caustique et évaporant la dissolution à siccité : ce mélange doit contenir parties égales de silice et d'alumine anhydres ; la masse calcinée est reprise par l'eau qui enlève le sulfure de sodium en excès et laisse de l'outremer d'une teinte un peu verte.

On prépare, dans une usine montée en 1841 à Nuremberg, de l'outremer artificiel par des méthodes que nous ferons connaître sommairement.

On commence par purifier de l'argile en la soumettant au lavage, comme dans les fabriques de poteries, afin de la débarrasser du sable qu'elle contient.

Dans la fabrique de Nuremberg on emploie surtout une terre sigillée blanche (*bolus alba* des pharmacies) qui vient de Tischenreuth (Haut Palatinat). On prépare ensuite du sulfure de sodium en chauffant dans un fourneau à réverbère un mélange formé de 100 parties de sulfate de soude calciné, 33 parties de charbon de bois pulvérisé et 10 parties de chaux éteinte à l'air.

Le sulfure de sodium, une fois fondu, est coulé dans des moules métalliques ; on dissout ce sulfure dans l'eau ; on laisse bien reposer la liqueur, pour que le charbon se dépose complètement : la plus petite quantité de ce corps s'opposerait à la production de l'outremer ; on décante la liqueur claire, et on la fait bouillir avec du soufre, afin de transformer le monosulfure en polysulfure.

Ce polysulfure est évaporé dans des chaudières de fonte, jusqu'à consistance sirupeuse ; on y ajoute de l'argile lavée, et du sulfate de fer. Le mélange se fait dans les proportions de 50 kilogrammes de sulfure pour 12^{lit},5 d'argile, et 150 grammes de sulfate de protoxyde de fer exempt de cuivre : il se forme aussitôt du sulfure de fer ; la masse devient verte.

On l'évapore jusqu'à siccité, et on la réduit en une poudre aussi fine que possible.

Cette poudre est introduite dans des mouffes d'une construction spéciale, et soumise à un grillage qui dure plusieurs heures ; on a soin de la remuer de temps en temps : elle devient alors successivement brune, rouge, verte et bleue. Ce grillage demande beaucoup de soin : une température trop élevée détruirait l'outremer ; une température trop basse ne donnerait pas une coloration bleue à toute la masse.

La poudre ainsi obtenue est traitée par l'eau, qui dissout les sels de soude solubles et le sulfure de sodium qui se trouve en excès ; il reste une poudre insoluble qui est d'un bleu noirâtre. Cette poudre desséchée, soumise à un second grillage, à une température modérée et remuée continuellement, donne de l'outremer d'une teinte bleue magnifique.

On peut encore obtenir l'outremer par le procédé suivant, dont M. Brunner a donné la description.

On calcine au rouge sombre pendant une heure et demie, dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, un mélange intime de 70 parties de sable en poudre très-fine, 240 parties d'alun calciné, 48 parties de poussière de charbon, 144 parties de soufre et 240 parties de carbonate de soude anhydre.

La masse refroidie est épuisée par l'eau, et le résidu bien séché est mêlé intimement avec son poids de soufre et une partie et demie de carbonate de soude. Ce mélange est chauffé comme le précédent, et le résidu épuisé de nouveau par de l'eau. On répète cette opération encore une fois ; on lave bien le résidu, et on le tamise à travers un tissu de mousseline après l'avoir séché. La partie tamisée est étendue sur une plaque de fer au-dessus d'une couche de soufre qu'on brûle lentement et d'une manière complète. On répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le produit ait pris une belle couleur bleue.

M. Tiremois a publié le procédé suivant : on fond 1071 parties de carbonate de soude cristallisé, auquel on ajoute 5 parties de trisulfure d'arsenic en poudre ; quand ce mélange est en partie décomposé, on introduit successivement, dans la masse, de l'alumine en gelée représentant 7 parties d'alumine calcinée et 100 parties d'argile de Dreux, préalablement mélangée avec 225 parties de fleur de soufre. Le mélange, convenablement desséché, est mis dans un creuset couvert et chauffé graduellement jusqu'au rouge, de manière à agglutiner la matière sans la fondre. Après le refroidissement, on chauffe le produit pour en chasser le plus possible du soufre, puis la masse est broyée, délayée dans l'eau et recueillie sur un filtre. Le produit, desséché sans être lavé, est d'un beau vert tendre, tirant déjà sur le bleuâtre ; on le chauffe alors dans un têt couvert, en le remuant de temps en temps et en élevant la température jusqu'au rouge sombre.

Le tableau suivant donne la composition du lapis-lazuli et celle de l'outremer artificiel :

	OUTREMER. (M. Brunner.)	LAPIS-LAZULI. (M. Warrentropp.)	OUTREMER DE PARIS. (M. Gmelin.)	OUTREMER DE MEISSEN. (M. Warrentropp.)
Silice.....	32,54	45,40	47,306	45,000
Alumine.....	25,25	31,67	22,000	23,300
Soude.....	16,91	9,09	12,063	21,470
Potasse.....	»	»	»	1,750
Chaux.....	2,37	3,52	1,546	0,020
Acide sulfurique.....	11,62	5,89	4,679	3,830
Soufre.....	»	0,95	0,188	1,683
Fer.....	9,03	0,86	»	1,063
Chlore.....	»	0,42	»	»
Eau.....	»	0,12	Mat. rés. et perte.	»
Oxygène.....	»	»	»	»

L'outremer, soumis à l'action d'une forte chaleur, entre en fusion et donne un verre presque incolore. Une calcination prolongée au rouge et au contact de l'air lui fait prendre une teinte verte. L'outremer est immédiatement détruit par les acides ; quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il devient rouge et finit par se décolorer complètement.

(CLÉMENT ET DESORMES.)

On ignore jusqu'à présent la nature de la combinaison qui donne à l'outremer sa belle teinte bleue. Le carbonate de potasse substitué au carbonate de soude produit un composé correspondant à l'outremer, mais qui est incolore. La présence du fer ne paraît pas nécessaire à la production de la couleur bleue.

M. E. Breunlin pense que la coloration bleue de l'outremer résulte de la combinaison de 2 équivalents d'un silicate d'alumine et de soude, avec 1 équivalent de pentasulfure de sodium ; la coloration verte résulte de la combinaison de 1 équivalent de silicate avec 1 équivalent de bisulfure de sodium. Le silicate double d'alumine et de soude a pour formule $2(\text{NaO}, \text{SiO}^3), 2(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3)$ et présente la plus grande analogie avec un silicate naturel, la *néphéline*.

L'outremer artificiel peut remplacer non-seulement le bleu de cobalt destiné à la peinture, mais encore l'azur ou verre coloré par l'oxyde de cobalt, qu'on emploie en quantité considérable pour l'azurage des papiers, des toiles, etc. Son prix varie de 2 à 40 francs le kilogramme.

ALLIAGES DE SODIUM.

Les alliages de sodium présentent la plus grande analogie avec les alliages de potassium et se préparent de la même manière. Ils s'oxydent rapidement au contact de l'air ; l'eau les décompose en formant de la soude, et le métal uni au sodium devient libre. Ces alliages sont plus ou moins fusibles et généralement très-cassants.

Le sodium se combine avec le mercure à la température ordinaire, en produisant un dégagement de chaleur. Les amalgames ainsi formés sont liquides ou solides, suivant la quantité de mercure qu'ils renferment.

Le sodium s'unit très-facilement au potassium. Quand l'alliage renferme un excès de sodium, il est cristallin, cassant, plus fusible que le sodium; il suffit de $\frac{1}{30}$ de potassium pour communiquer ces propriétés au sodium. Lorsque la proportion de potassium augmente, l'alliage devient de plus en plus fusible: ainsi 3 parties de sodium et 1 partie de potassium forment un alliage qui fond à 0° et qu'on voit se produire à la température ordinaire quand on comprime ensemble les deux métaux. L'alliage qui contient 1 partie de sodium et 10 parties de potassium est encore plus fusible que le précédent; il ne se congèle que dans un mélange réfrigérant; il surnage l'huile de naphte.

Les alliages de sodium et de potassium s'oxydent rapidement, même sous l'huile de naphte, lorsque cette huile est exposée à l'air. Le potassium se transforme complètement en potasse avant que le sodium commence à s'altérer. On peut se servir de cette propriété pour purifier le sodium qui renferme du potassium. (GAY-LUSSAC et THIENARD.)

LITHIUM.

ÉQUIVALENT : Li = 80,33.

HISTORIQUE. — En 1817, Arfwedson fit la découverte d'un nouvel oxyde alcalin, existant dans quelques minéraux très-rares provenant des mines de fer d'Utoë, tels que la *pétalite*, le *spodumène* ou *triphane*, la *tourmaline apyre* ; il lui donna le nom de *lithine* du mot grec λίθινος (*de pierre*). On l'a rencontrée depuis dans l'*amblygonite*, la *lépidolithe* ou *mica rose* de Bohême, la *triphylline* de Bavière, la *tétraphylline* de Finlande, la *minette* des Vosges, et enfin dans certaines eaux minérales de la Bohême.

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

Le lithium et ses composés ont été successivement étudiés par Berzelius, Hermann, MM. Rammelsberg, Hugo Muller, Mayer, Bunsen et Matthiessen, et enfin, en 1857, par M. L. Troost qui a fait une étude complète du lithium et de ses sels.



PROPRIÉTÉS. — Le lithium est un métal solide à la température ordinaire ; il possède l'éclat de l'argent et le conserve dans l'air sec ; dans l'air humide il se ternit peu à peu. Il est plus dur que le potassium et le sodium ; c'est le plus léger de tous les métaux ; sa densité est de 0,5936 (MM. BUNSEN et MATTHIESSEN) ; il flotte sur l'huile de naphte. Il fond à 180° ; à cette température, comme à la température ordinaire, il n'est pas attaqué par l'oxygène sec ; il peut être fondu et coulé au contact de l'air dans des vases en fer sans qu'il se ternisse. M. Bunsen a fait des fils de lithium, et M. Troost a pu laminer ce métal à l'air sans précaution jusqu'à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier. A une température élevée, le lithium s'enflamme, et brûle alors tranquillement avec une flamme blanche. Cette coloration paraît due à de la vapeur de lithium, car on peut constater la volatilité de ce métal en le chauffant dans une nacelle en fer placée dans un tube du même métal traversé par un courant d'hydrogène et porté au rouge vif : l'hydrogène, enflammé à l'extrémité du tube, brûle avec cette même flamme blanche.

Le soufre attaque le lithium au-dessous de son point de fusion et forme avec lui un sulfure jaune soluble dans l'eau. Le phosphore donne avec ce métal un composé brun qui, au contact de l'eau, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable ; le chlore, le brome et l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

Le lithium recouvre le fer bien décapé d'une couche analogue à celle que produirait de l'étain. Il attaque fortement l'argent, l'or, le platine et perce la lame sur laquelle on le fond.

Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond pas comme le sodium. Pour déterminer son inflammation, il faut le projeter sur de l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique rutilant ou ordinaire agit sur le lithium d'une manière si violente que, dans cette action, le métal fond et souvent s'enflamme. Le lithium attaque le verre et la porcelaine à une température inférieure à celle de sa fusion.

PRÉPARATION. — Davy a obtenu le lithium en décomposant la lithine par la pile; MM. Bunsen et Matthiessen emploient le procédé suivant : du chlorure de lithium pur est fondu dans un petit creuset de porcelaine placé sur la lampe de Berzelius et est décomposé par le courant d'une pile de 4 à 6 éléments; le pôle positif est formé d'une petite baguette de coke des cornues, et le pôle négatif par un fil de fer de l'épaisseur d'une aiguille à tricoter.

M. Troost a isolé le lithium par le même procédé, mais en modifiant un peu l'appareil pour éviter la perte de chlorure de lithium projeté en petites gouttelettes par les bulles de chlore qui se dégagent au pôle positif.

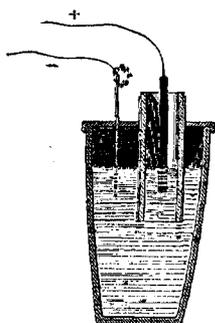


Fig. 113.

Ce chimiste se sert d'un creuset de fonte (fig. 113) de 12 centimètres de haut sur 52 millimètres de diamètre à l'ouverture; ce creuset est hermétiquement fermé à sa partie supérieure par un disque de fer ajusté au tour et qui est lui-même percé de deux ouvertures : l'une a 5 millimètres et laisse passer le pôle négatif, l'autre a 31 millimètres et est garnie d'un cylindre de tôle de 29 millimètres de diamètre intérieur qui descend jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre de tôle est lui-même muni intérieurement d'un tube de porcelaine. C'est dans ce tube que plonge le pôle positif. D'après cette disposition,

le chlorure projeté se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans le creuset; le lithium s'accumule autour du pôle négatif, et l'expérience peut marcher seule pendant plusieurs heures; il est facile, d'ailleurs, de remplacer le chlorure qui se décompose en projetant de nouveaux morceaux de ce composé par le tube de porcelaine. Les procédés qui servent actuellement à l'extraction du potassium et du sodium n'ont pas pu servir à obtenir le lithium.

OXYDE DE LITHIUM (LITHINE). LiO.

Li.....	80,33	44,54
O.....	100,00	55,46
	<u>180,33</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — 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 : c'est là une différence essentielle entre la lithine et les deux alcalis précédents. Dans un courant d'oxygène sec, le protoxyde de lithium, chauffé faiblement sur une nacelle d'argent, absorbe une petite quantité de gaz et donne un peu de peroxyde; mais l'action est toujours superficielle. L'oxyde de lithium anhydre se forme lorsque le lithium est chauffé dans un courant d'oxygène sec; le métal reste brillant jusque vers 200°; mais si l'on continue à chauffer, on voit la combinaison s'effectuer subitement avec incandescence et flamme; puis, après le refroidissement au milieu de l'oxygène, on trouve une masse spongieuse d'un blanc jaunâtre. Ce produit n'est pas seulement formé de protoxyde, il contient en outre un peroxyde très-peu stable et qui est détruit par l'action de la chaleur. Dans cette expérience, la nacelle contenant le lithium ne doit pas être en platine, en argent ou en or; ces métaux sont très-rapidement percés par le métal. La chaux vive ne peut pas être employée; car elle se laisse pénétrer pendant la réaction. Le seul corps qui peut servir est le fer; encore ne faut-il opérer que sur de petites quantités de lithium à la fois, autrement la chaleur dégagée au moment de la combinaison, détermine la combustion vive du fer. Lorsque le protoxyde renferme du peroxyde, il attaque très-énergiquement le platine.

Le protoxyde de lithium peut être obtenu anhydre et exempt de peroxyde en décomposant le carbonate de lithine par le charbon à une température élevée; l'expérience se fait très-facilement dans un creuset de platine qui n'est nullement attaqué.

Il est possible également de 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. Elle est indécomposable par la chaleur. Elle attaque le platine. La formule de la lithine hydratée est LiO,HO .

PRÉPARATION. — 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.

Voici la composition de la tétraphylline et de la triphylline:

	Tétraphylline.	Triphylline.
Acide phosphorique.....	42,60	38,34
Protoxyde de fer.....	38,60	44,32
Protoxyde de manganèse.....	12,10	5,76
Chaux.....	»	1,19
Magnésie.....	0,18	0,73
Lithine.....	8,02	5,09
Soude.....	»	5,16

(M. NORDENSKIÖLD.)

(M. BAER.)

La *tétraphylline* a été nommée ainsi, parce qu'elle est formée par la réunion de quatre sels. La forme et les caractères extérieurs de la *tétraphylline* sont les mêmes que ceux de la *triphylline*. Ce minéral a été trouvé à Kerld, en Finlande.

(M. NORDENSKIÖLD.)

Pour extraire la lithine, on réduit la *triphylline* en petits fragments que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. On verse de l'acide azotique dans cette dissolution pour faire passer le fer à l'état de peroxyde, puis on y ajoute une certaine quantité de sesquichlorure de fer, et on évapore la liqueur à siccité. La masse, parfaitement sèche, est pulvérisée et épuisée par l'eau bouillante qui dissout les chlorures de manganèse et de lithium, avec une trace de fer, et laisse du phosphate de fer. On sépare le manganèse, en ajoutant à la liqueur une dissolution de sulfure de baryum, on filtre et on élimine l'excès de baryte par de l'acide sulfurique. Pour purifier le sel de lithine qui reste en dissolution, on peut l'évaporer à siccité, et chauffer le sel sec avec une quantité suffisante d'acide oxalique cristallisé. Il se forme de l'oxalate de lithine qui se transforme en carbonate par la calcination.

Un autre procédé de purification consiste à faire bouillir la dissolution du sel de lithine avec de l'acide azotique, jusqu'à ce que l'acide soit chassé, à évaporer à siccité et à calciner l'azotate de lithine avec de la tournure de cuivre. Il reste de la lithine caustique, qu'on extrait par l'eau bouillante et qu'on sature par l'acide carbonique. La dissolution, soumise à l'ébullition pendant quelque temps, renferme du carbonate de lithine pur.

(M. MULLER.)

Voici la composition des différentes *lépidolithes* qui servent ordinairement à la préparation de la lithine et de ses composés salins :

	LÉPIDOLITHÉ de Rosena.		LÉPIDOLITHÉ de Zinnwald.	LÉPIDOLITHÉ d'Altenberg.	LÉPIDOLITHÉ de l'Oural.	LÉPIDOLITHÉ de Cornouaille.
Silice.....	52,25	52,40	46,23	40,19	50,35	50,82
Alumine.....	28,35	26,80	14,14	22,79	28,30	21,33
Protoxyde de manganèse..	3,66	1,50	4,57	2,02	1,23	»
Protoxyde de fer.....	»	»	17,97	19,73	»	9,08
Potasse.....	6,90	9,14	4,90	7,49	9,04	9,86
Lithine.....	4,79	4,85	4,21	3,06	5,49	4,05
Acide fluorhydrique.....	5,07	4,40	8,53	3,99	5,20	4,81
Eau.....	traces.	»	0,83	»	»	»
	(H. Gmelin)	(H. Regnault)	(H. Gmelin)	»	»	»

La lépidolithe est un minéral très-abondant en Bohême où elle forme des montagnes entières et sert pour les constructions, les piédestaux, les obélisques, etc. ; aussi, ce minéral est à bas prix et un procédé qui permettrait d'en extraire la lithine simplement et économiquement serait d'un très-grand avantage.

Le premier procédé indiqué, pour extraire la lithine de la pétalite, du spodumène et surtout de la lépidolithe, consiste à réduire ces minéraux en poudre très-fine dans un mortier de pierre dure, à les laver par suspension et décantation, pour n'en enlever que les parties les plus fines, à mêler celles-ci avec le double de leur poids de chaux caustique et à exposer le mélange à une chaleur rouge. La masse calcinée est dissoute dans l'acide chlorhydrique ; la liqueur, traitée ensuite par de l'acide sulfurique, est évaporée à siccité. Si elle contenait un excès d'acide sulfurique, on l'en débarrasserait par la chaleur. La masse étant sèche, on la concasse, et on la fait digérer dans l'eau qui dissout du sulfate de lithine avec du sulfate d'alumine et un peu de sulfate de chaux. On met la liqueur en digestion avec du carbonate de chaux pour précipiter l'alumine et l'on sépare la chaux, qui reste dans la liqueur, par une dissolution d'oxalate d'ammoniaque. On filtre, on évapore à siccité et on calcine le résidu de sulfate de lithine. Pour extraire la lithine de ce sel, on le dissout dans l'eau et on le précipite par l'acétate de baryte : l'acétate de lithine ainsi obtenu est calciné : il laisse du carbonate de lithine qui, dissous dans l'eau et décomposé par la chaux, à la température de l'ébullition, donne la lithine. (BERZELIUS.)

Un second procédé consiste à mêler la lépidolithe réduite en poudre très-fine avec le double de son poids de chaux vive, et à calciner le mélange à un violent feu de forge. La matière pulvérisée est bouillie ensuite pendant quelque temps avec de l'eau à laquelle on ajoute de la chaux éteinte. La liqueur décantée contient de l'alumine, de la chaux, de la potasse, de la soude et de la lithine. On la sature par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore ; il se dépose du chlorure de potassium. En versant, dans les eaux mères, un excès de carbonate d'ammoniaque, on précipite un peu d'alumine et de chaux qui se trouvaient dans la liqueur. On évapore à sec, et l'on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniacaux ; il ne reste plus alors que des chlorures de potassium, de sodium et de lithium.

(M. REGNAULT.)

Ces procédés sont d'une exécution longue et ne peuvent être appliqués à l'extraction en grand de la lithine. M. Troost a indiqué un procédé d'une exécution plus facile qui est fondé sur l'observation suivante :

Si l'on fait un mélange de lépidolithe avec du carbonate et du sulfate de baryte en proportions convenables, assez variables du reste, ce mélange, chauffé dans un bon fourneau à vent, fond et subit une espèce de liquation qui laisse, à la partie inférieure du creuset, un verre parfaitement fondu, mais visqueux, et au-dessus un liquide extrêmement fluide que l'on peut enlever pendant que le creuset est encore chaud, soit à l'aideⁿ

d'une cuiller de fer, soit par décantation au moment où le verre devient pâteux. Ce liquide, en se refroidissant, donne une masse cristallisée blanche ou légèrement colorée en rose par le manganèse. Si, au lieu d'enlever ce liquide, on laisse refroidir le creuset et qu'ensuite on le brise, on trouve deux masses solides sans adhérence l'une avec l'autre : au-dessus la masse saline et cristallisée, au-dessous le verre transparent. La masse saline est une combinaison de sulfate de baryte avec du sulfate de potasse et du sulfate de lithine. Cette matière, pulvérisée et traitée par l'eau bouillante, perd environ 25 p. 100 de son poids : le résidu est du sulfate de baryte. La dissolution contient du sulfate de potasse, du sulfate de soude, du sulfate de lithine et des traces de sulfate de manganèse. Cette liqueur, abandonnée à une évaporation spontanée, laisse du sulfate de potasse, du sulfate double de lithine et de potasse et du sulfate de soude.

Les proportions suivantes sont les plus convenables :

Lépidolithe pulvérisée.....	1000 grammes.
Carbonate de baryte.....	1000 —
Sulfate de baryte.....	500 —
Sulfate de potasse.....	300 —
	2800

Le mélange fond facilement et la séparation se fait d'une manière très-nette. La masse des sulfates obtenus pèse environ 850 à 900 grammes ; ce poids est, comme on le voit, supérieur au poids des sulfates employés, parce que le carbonate de baryte naturel renferme une certaine quantité de sulfate. Cette masse saline contient environ 60 p. 100 de sulfate de baryte et le reste de sulfates alcalins. On a donc, par ce procédé, remplacé un minéral d'un traitement très-pénible et très-dispendieux par une matière d'un poids et d'un volume moindres.

Si l'on voulait extraire la lithine de la pétalite d'Utoë, il faudrait augmenter la dose de sulfate de potasse, parce que ce minéral contient trois fois moins d'alcalis que la lépidolithe et qu'il exige une température beaucoup plus haute pour entrer en fusion et donne, en employant les proportions qui servent pour la lépidolithe, une masse dans laquelle le sulfate de lithine est en quantité très-minime.

On peut aussi remplacer la baryte par la chaux en employant un mélange composé de :

Lépidolithe.....	1000 grammes.
Chaux vive.....	300 —
Sulfate de chaux.....	300 —
Sulfate de potasse.....	300 —
	1900

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

chlorure de baryum. Les chlorures alcalins sont privés, par cristallisation, de la plus grande partie du chlorure de potassium et du chlorure de sodium et épuisés ensuite par l'alcool absolu, ou mieux encore par un mélange d'alcool et d'éther. On obtient ainsi le chlorure de lithium pur.

Sil'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 potasse.

La lithine caustique peut être extraite facilement du sulfate de lithine, par la baryte préparée par la décomposition du carbonate de baryte à l'aide du charbon.

Cette méthode d'extraction de la lithine permettra sans doute d'obtenir à bas prix un alcali qui, grâce à son faible équivalent et à ses propriétés spéciales, pourra peut-être recevoir un jour quelques applications.

SELS DE LITHINE.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — *Potasse, soude, ammoniacque.* — Pas de précipité.

Carbonates de potasse et de soude. — Au bout d'un certain temps, précipité de carbonate de lithine peu soluble.

Carbonate d'ammoniacque. — Précipité faible dans les liqueurs concentrées ; pas de précipité dans les liqueurs étendues.

Acide phosphorique. — Précipité blanc peu soluble.

Acide tartrique. — Pas de précipité.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc.

Sulfate d'alumine. — Pas de précipité.

Chlorure de platine. — Précipité peu abondant.

Acide carbazotique. — Précipité jaune.

Acide perchlorique. — Précipité peu abondant qui disparaît dans une liqueur étendue.

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

Examinée à l'aide du prisme, la flamme de la lithine ne donne qu'une série de bandes rouges ; tandis que la flamme de la strontiane donne des bandes rouges, oranges et jaunes. (TALBOT.) La soude masque complètement la coloration de la flamme par la lithine, même quand on n'en emploie que $\frac{1}{500}$. (PLEISHL.)

Les sels de lithine colorent en rouge la flamme de l'alcool et sont en général plus fusibles que les sels de potasse et de soude correspondants.

DOSAGE. — Quand la lithine n'est accompagnée d'aucune autre base, on la dose par l'une des méthodes employées pour la potasse ou la soude. Le chlorure de lithium étant très-déliquescent, il est préférable, lorsqu'on doit déterminer le poids de ce sel, de le transformer en sul-

fate. Il n'est pas nécessaire d'ajouter du carbonate d'ammoniaque au sulfate de lithine soumis à la calcination, car l'excès d'acide sulfurique est promptement éliminé par l'action de la chaleur.

Séparation de la lithine et de la potasse. — Pour séparer quantitativement ces deux oxydes l'un de l'autre, tant à l'état de chlorures qu'à celui d'azotates, il faut opérer de la manière suivante : On détermine le poids du mélange salin à analyser, en ayant soin préalablement de dessécher les azotates à 100° et de calciner les chlorures jusqu'au rouge sombre naissant ; puis, on les met en contact avec un mélange à parties égales d'alcool et d'éther dans un flacon bouché à l'émeri que l'on agite fréquemment. Le chlorure de lithium et l'azotate de lithine se dissolvent complètement, tandis que les sels de potasse forment un résidu insoluble. On lave le sel de potasse avec de l'alcool étheré et on le dessèche. Le poids de ce sel fait connaître la quantité de potasse que contenait le mélange ; celle de la lithine s'obtient par différence, ou, ce qui est préférable, en pesant le résidu que donne la dissolution éthéro-alcoolique évaporée avec précaution.

(M. RAMMELSBURG.)

Lorsque la potasse et la lithine sont mélangées à l'état de sulfates, il faut les transformer en chlorures en ajoutant à leur dissolution un petit excès de chlorure de baryum et filtrer pour séparer le sulfate de baryte. On traite ensuite la liqueur filtrée par une dissolution de carbonate d'ammoniaque additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque et on chauffe le tout ; le carbonate de baryte formé est séparé par filtration et lavé par une dissolution de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque : le résidu, que l'on obtient par l'évaporation de la liqueur, est soumis à une calcination ménagée afin de chasser les sels ammoniacaux. Les chlorures qui forment ce résidu sont traités comme précédemment.

Séparation de la lithine et de la soude. — La séparation de la lithine et de la soude dans un mélange salin s'effectue de la même manière que celle de la potasse en traitant les chlorures ou les azotates par un mélange d'alcool et d'éther. L'éther est indispensable, car l'azotate de soude est soluble dans l'alcool anhydre.

Séparation de la lithine, de la potasse et de la soude. — Si la potasse, la soude et la lithine existent dans une dissolution et s'y trouvent à l'état de chlorures, on détermine d'abord le poids du mélange salin ; on sépare en même temps, au moyen de l'alcool étheré, le chlorure de potassium et le chlorure de sodium du chlorure de lithium ; la dissolution alcoolique donne le chlorure de lithium ; on dose le chlorure de potassium à l'état de chloroplatinate de potasse et on trouve le chlorure de sodium dans la liqueur. Quand les trois oxydes sont à l'état d'azotates, on les analyse par une méthode analogue, et lorsqu'ils sont à l'état de sulfates, on les transforme en chlorures par la méthode indiquée plus haut. On peut également séparer la potasse de la soude et de la lithine à l'aide de l'acide perchlorique.

(M. H. ROSE.)

La propriété que possède le phosphate de lithine d'être très-peu so-

luble dans l'eau ammoniacale peut être mise à profit pour séparer la lithine d'avec les deux alcalis précédents. Dans ce but on ajoute du phosphate de soude à la dissolution du mélange des sels alcalins et on évapore à siccité. On a soin, pendant l'évaporation, de maintenir la liqueur légèrement alcaline en y ajoutant de la soude caustique pure. La masse sèche doit être traitée par une quantité suffisante d'eau pour être dissoute à une douce chaleur; si la dissolution n'est pas légèrement alcaline, on y ajoute quelques gouttes de soude, puis un volume égal au sien d'ammoniaque liquide. On laisse digérer pendant douze heures à une douce chaleur, on filtre le dépôt et on lave avec un mélange à parties égales d'eau et d'ammoniaque jusqu'à ce que tous les sels de potasse et de soude aient été entraînés. Les eaux mères et les premières eaux de lavage sont évaporées à siccité et le résidu est traité comme on vient de l'indiquer. Cette dernière opération fournit généralement une quantité de phosphate de lithine qui ne dépasse pas 1,5 p. 100 du poids total de ce sel. Le phosphate de lithine obtenu est chauffé au rouge dans un creuset de platine. Quand il est pur, il ne s'agglomère pas pendant cette opération.

Lorsqu'un mélange salin ne renferme qu'une très-petite quantité de lithine, telles sont les eaux minérales, on commence par éliminer, à l'aide de l'alcool absolu, la plus grande partie des sels de potasse et de soude qui y sont insolubles. Les sels de lithine, à l'exception du sulfate, se dissolvent dans l'alcool avec une certaine quantité de chlorure de potassium et de sodium. Après l'évaporation de la dissolution, on dose la lithine comme il vient d'être indiqué. (M. MAYER.)

CHLORURE DE LITHIUM. LiCl.

Le chlorure de lithium, qui cristallise à la température de 15 degrés, se présente sous la forme d'octaèdres réguliers d'une grande netteté. La même dissolution, exposée à une température inférieure à 10 degrés, ne donne plus que des cristaux prismatiques qui paraissent rectangulaires. Ces prismes sont surmontés de quatre facettes placées sur les faces latérales, ce qui donne souvent au cristal l'aspect de tables hexagonales. Ces cristaux sont très-instables, ils s'altèrent dès qu'on les touche, soit avec les doigts, soit avec du papier à filtrer : ils deviennent opaques, et cette opacité se propage peu à peu et envahit toute la masse; si on les prend alors, ils tombent en bouillie laiteuse.

Chauffés, ils fondent d'abord dans leur eau de cristallisation, puis, l'eau s'évaporant, le sel redevient solide, et il faut élever davantage la température pour déterminer la fusion ignée. L'analyse a démontré que ces cristaux correspondent à la formule $\text{LiO}, 4\text{HO}$. (M. TROOST.)

Cette formule est analogue à celle que M. Mitscherlich a indiquée pour le chlorure de sodium cristallisé à 10 degrés. Le chlorure de lithium semble donc isomorphe avec le sel marin.

Le chlorure de lithium à 4 équivalents d'eau avait déjà été obtenu

depuis longtemps, par un chimiste russe, R. Hermann, en abandonnant à l'air du chlorure de lithium desséché; le sel attirait la vapeur d'eau, se liquéfiait et donnait des cristaux analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Cette expérience, qui avait réussi à Moscou, n'avait jamais pu être répétée dans nos climats à la température ordinaire.

Le chlorure de lithium est très-déliquescent. Quand on évapore à siccité une dissolution de chlorure de lithium, il est facile de constater vers la fin de l'opération une décomposition partielle : de l'acide chlorhydrique se dégage, et il se forme de la lithine; aussi, le chlorure redissous présente une réaction alcaline. On évite cette décomposition en ajoutant à la liqueur une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure de lithium fond au rouge sombre; maintenu en fusion au contact de l'air, il perd une partie de son chlore et, absorbant l'oxygène, il devient alcalin. Sa volatilité est plus grande que celle du chlorure de sodium, mais moindre que celle du chlorure de potassium. (M. H. ROSE.)

PRÉPARATION. — Le chlorure de lithium est obtenu au moyen des sulfates alcalins provenant du traitement de la lépidolithe. On les traite par le chlorure de baryum. La liqueur, filtrée et privée par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque des traces de manganèse et d'alumine qu'elle contenait, est ensuite traitée par la chaux qui précipite la magnésie. L'excès de chaux est lui-même éliminé par l'oxalate d'ammoniaque. Les chlorures alcalins, ainsi obtenus et calcinés pour volatiliser les sels ammoniacaux, sont alors soumis à l'action d'un mélange d'alcool absolu et d'éther. La dissolution alcoolique est distillée dans une cornue de verre et laisse le chlorure, que l'on peut soumettre de nouveau à l'action du mélange d'alcool et d'éther. Pour obtenir le chlorure de lithium cristallisé, il faut l'évaporer sous une cloche dont l'air est constamment desséché par de l'acide sulfurique concentré. (M. TROOST.)

BROMURE DE LITHIUM. LiBr.

L'acide bromhydrique saturé par du carbonate de lithine, donne, par une évaporation lente et au bout d'un temps très-long, une croûte cristalline où il est difficile de distinguer aucune forme cristalline. (M. TROOST.)

IODURE DE LITHIUM. LiI,6HO.

L'iodure de lithium s'obtient comme le bromure. L'évaporation lente donne de petits cristaux colorés en jaune par de l'iode libre. Ces cristaux ont la forme de prismes qui paraissent appartenir au système du prisme oblique symétrique. (M. RAMMELSBURG, M. TROOST.)

FLUORURE DE LITHIUM. LiF.

Le fluorure de lithium peut être obtenu en saturant une dissolution

d'acide fluorhydrique par du carbonate de lithine ; il est peu soluble. Lorsqu'on évapore la dissolution de ce sel, il se forme à la surface du liquide de petits cristaux qui se présentent, après la dessiccation, sous la forme d'une poudre très-fine ; celle-ci, vue au microscope, paraît composée de cristaux opaques et fond, au rouge naissant, en une masse transparente, qui perd sa limpidité en se solidifiant. Le fluorure de lithium se dissout dans l'acide fluorhydrique pour former du *fluorhydrate de fluorure de lithium*, plus soluble que le fluorure et dont la dissolution donne de petits cristaux qui se décomposent et passent à l'état de fluorure par l'action de la chaleur.

HYDROFLUÛBORATE DE LITHINE. LiF, BF_3 .

Ce sel cristallise en gros prismes très-solubles qui, au contact de l'air, s'humectent, donnent un liquide qui laisse déposer de petits cristaux rhomboédriques.

On le prépare en précipitant le sulfate de lithine par l'hydrofluoborate de baryte.

(BERZELIUS.)

HYDROFLUOSILICATE DE LITHINE. $3\text{LiF}, 2\text{SiF}_3$.

L'hydrofluosilicate de lithine cristallise en petits grains qui, vus au microscope, se présentent comme des prismes à six pans. Conservé longtemps dans la bouche, ce sel donne à la fois une saveur amère et aigrette. L'hydrofluosilicate de lithine se dissout difficilement dans l'eau et devient plus soluble dans un excès d'acide. Il entre en fusion à la chaleur rouge, mais retient le fluorure de silicium avec énergie.

(BERZELIUS.)

SULFURE DE LITHIUM. Li_2S .

On obtient le sulfure de lithium en réduisant le sulfate de lithine par le charbon. Un excès de charbon le rend pyrophorique. Il est très-soluble dans l'eau et forme avec l'acide sulfhydrique un *sulfhydrate de sulfure de lithium* $\text{Li}_2\text{S}, \text{HS}$.

Il existe un *sulfotellurite de lithium* $(\text{Li}_2\text{S})^2\text{TeS}_2$ jaune, incristallisable.

On connaît un *sulfarséniate de lithine* $(\text{Li}_2\text{S})^2, \text{AsS}_5$ jaune, qui ne cristallise pas, mais se dessèche en une masse jaune citrine, qui n'attire pas l'humidité de l'air et se redissout complètement dans l'eau. Il existe un *sulfarséniate de lithine sesquibasique* $(\text{Li}_2\text{S})^3, \text{AsS}_5$, soluble dans l'eau et dans l'alcool d'où il se précipite sous forme de grandes paillettes cristallines, brillantes et incolores. La dissolution aqueuse de ce composé, rapidement refroidie, abandonne celui-ci sous forme de prismes hexaèdres ; il cristallise, par une évaporation spontanée en prismes tétraèdres aplatis, à base rhomboïdale.

Le *sulfarsénite de lithine* $(\text{Li}_2\text{S})^2, \text{AsS}_3$ présente une grande analogie avec les sulfarsénites de potasse et de soude.

Le *sulfocarbonate de lithium* (LiS, CS^2) est peu soluble dans l'eau ; il se dissout au contraire facilement dans l'alcool, et donne, quand on évapore sa dissolution jusqu'à siccité, une masse saline très-déliquescente.

AZOTATE DE LITHINE. LiO, AzO^5 .

L'azotate de lithine est un sel excessivement déliquescent, très-soluble dans l'eau et l'alcool. A la température de 15° , la dissolution d'azotate de lithine abandonne de gros cristaux de sel anhydre. Ce sont des rhomboédres basés, les angles des deux sommets étant constamment remplacés par une face perpendiculaire à l'axe principal. Sur un certain nombre de cristaux, les arêtes latérales sont remplacées par les faces du prisme hexagonal.

Les cristaux d'azotate de lithine sont excessivement réfringents ; ils se laissent cliver avec une extrême facilité comme du spath d'Islande ; l'angle du rhomboédre est de $105^\circ, 40$. Ce nombre rapproche l'azotate de lithine de l'azotate de soude dont l'angle est de $106^\circ, 33'$. Ces deux sels peuvent être regardés comme sensiblement isomorphes. La densité de l'azotate de lithine est 2,442. Si la température est inférieure à 10° , l'azotate cristallise en aiguilles prismatiques déliquescentes qu'il faut dessécher rapidement entre plusieurs doubles de papier à filtrer et dont la composition correspond à la formule $\text{LiO}, \text{AzO}^5, 5\text{HO}$.

L'azotate de lithine peut, comme le sulfate de soude, former des dissolutions sursaturées lorsqu'on abaisse lentement la température. La cristallisation s'effectue instantanément et avec dégagement de chaleur par l'agitation ou l'introduction d'un corps étranger. Ces dissolutions cristallisent toujours spontanément quand la température ne dépasse pas 4 à 5 degrés,

(M. KREMERS ; M. TROOST.)

L'azotate de lithine se prépare en neutralisant l'acide azotique par du carbonate de lithine.

CHLORATE DE LITHINE. $\text{LiO}, \text{ClO}^5, \text{HO}$.

Le chlorate de lithine se présente sous la forme de cristaux très-déliquescents, constituant des tétraèdres et des octaèdres réguliers. Ces cristaux, chauffés vers 50° , fondent dans leur eau de cristallisation ; si on continue à élever la température, l'eau s'évapore et, vers 100° , le sel se décompose en abandonnant de l'oxygène et un peu de chlore. Le résidu est un mélange de chlorure et d'oxyde de lithium. (WÖGHTER.)

Le chlorate de lithine est obtenu en décomposant le sulfate de lithine par le chlorate de baryte.

PERCHLORATE DE LITHINE. LiO, ClO^7 .

Le perchlorate de lithine cristallise en petites aiguilles indéterminables, déliquescentes, solubles dans l'alcool. Si la lithine contient de la

potasse, le perchlorate de potasse se sépare lorsqu'on traite une dissolution de ces perchlorates par l'alcool, cette propriété peut être appliquée à la séparation quantitative de la potasse et de la lithine.

On prépare le perchlorate de lithine en saturant de l'acide perchlorique par du carbonate de lithine. (SERULLAS.)

BROMATE DE LITHINE. LiO,BrO^5 .

On obtient le bromate de lithine en saturant l'acide bromique par du carbonate de lithine. L'évaporation lente de la dissolution laisse une masse sirupeuse qui, abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique, donne des aiguilles qui s'effleurissent si on les laisse dans une atmosphère parfaitement sèche.

IODATE DE LITHINE. LiO,I^5 .

Ce sel se prépare en décomposant une dissolution de carbonate de lithine par de l'acide iodique. L'évaporation de la liqueur donne une croûte cristalline soluble dans deux fois son poids d'eau et insoluble dans l'alcool. Ce composé est anhydre. Chauffé, il commence par fondre, puis perd de l'iode et de l'oxygène en laissant pour résidu un mélange de lithine et d'iodure de lithium. (M. RAMMELSBURG.)

PÉRIODATE DE LITHINE. LiO,I^7 .

Le periodate de lithine se présente sous la forme de petits cristaux indéterminables et se prépare en saturant l'acide periodique par du carbonate de lithine. (M. RAMMELSBURG.)

Les cristaux, desséchés dans le vide, et portés à la chaleur rouge dans un tube de verre, laissent dégager successivement de l'eau, de l'oxygène et de l'iode. La décomposition n'est pas complète à ce degré de chaleur; le résidu fournit de l'iode au contact de l'acide sulfurique. Il paraît que, dans ce cas, il se produit un periodate quinquébasique ne se décomposant qu'à la température du rouge blanc. (M. LANGLOIS.)

SULFATE DE LITHINE. $\text{LiO,SO}^3,\text{HO}$.

Le sulfate de lithine est très-fusible; sa saveur est franchement salée, il est moins soluble à chaud qu'à la température ordinaire, il a un maximum de solubilité au-dessous de zéro. (M. KREMERS.) La dissolution de sulfate de lithine, soumise à une évaporation lente, donne des cristaux appartenant au système du prisme oblique symétrique. Ils sont hémiedres et présentent un clivage facile.

Le sulfate de lithine est préparé en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide sulfurique.

Il n'existe pas de bisulfate de lithine.

SULFATE DE LITHINE ET DE POTASSE. $\text{LiO}, \text{SO}^3, 2(\text{KO}, \text{SO}^3)$.

Le sulfate double de lithine et de potasse se forme soit par le mélange des deux sulfates simples, soit par l'évaporation des sulfates alcalins obtenus directement dans le traitement de la lépidolithe. Il cristallise en prismes hexagonaux terminés par des pyramides. Ces cristaux appartiennent au système du prisme droit à base rhombe. (M. KNOBLAUCH.)

SULFATE DE LITHINE ET DE SOUDE.

Le sulfate double de lithine et de soude cristallise dans une dissolution qui renferme du sel de lithine en excès. La forme cristalline du sel double est un rhomboèdre aigu. (M. MITSCHERLICH.)

SÉLÉNITE DE LITHINE. LiO, SeO^2 .

Le sélénite de lithine devient humide au contact de l'air, fond au-dessous de la chaleur rouge en donnant un liquide jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, composée de grandes lames translucides et d'un éclat nacré. (BERZELIUS.)

TELLURATES DE LITHINE.

Le tellurate, le bitellurate et le quadritellurate de lithine, donnent, par l'évaporation, une masse limpide et gommeuse qui, après la dessiccation complète, devient laiteuse et se détache du vase dans lequel on fait l'expérience. Desséché à 400°, le quadritellurate forme une poudre blanche hydratée, insoluble dans l'eau, elle est isomère avec le sel qui lui a donné naissance ; une température plus élevée lui fait perdre son eau et la rend jaune. (BERZELIUS.)

TELLURITES DE LITHINE.

Le *tellurite de lithine*, LiO, TeO^2 , préparé par fusion comme le tellurite de soude, cristallise lorsqu'il est soumis à un refroidissement lent ; si la température est abaissée brusquement, ce sel se boursoufle de la même manière que le tellurite de soude. Il est soluble dans l'eau ; cette dissolution, exposée au-dessus de l'acide sulfurique, donne une masse blanche, qui présente à peine des traces de cristallisation. Le *bitellurite de lithine* $\text{LiO}, (\text{TeO}^2)^2$ est très-fusible et cristallise en refroidissant. L'eau froide le décompose, tandis que l'eau chaude le dissout sans altération. Par le refroidissement la dissolution dépose des grains cristallins blancs de *quadritellurite de lithine*, $\text{LiO}(\text{TeO}^2)^4$. Ce sel a des propriétés analogues aux sels correspondants de potasse et de soude.

PHOSPHATE DE LITHINE. $(\text{LiO})^3, \text{PhO}^5$.

Le phosphate de lithine est obtenu en versant, dans la dissolution d'un sel de lithine, une dissolution de phosphate de soude et en ajoutant une

petite quantité de lessive de soude caustique jusqu'à réaction alcaline. La liqueur, portée à l'ébullition est ensuite abandonnée à elle-même pendant 12 heures.

Au bout de ce temps, on trouve une poudre blanche, cristalline, lourde, insoluble dans l'eau et surtout dans l'eau ammoniacale. Il faut plus de 2 litres d'eau pure et près de 4 litres d'eau ammoniacalé pour dissoudre 1 gramme de phosphate de lithine. Ce sel est très-soluble dans les acides; aussi est-il nécessaire de rendre la liqueur alcaline dans la préparation de ce corps. Il ne faut pas, pour atteindre ce but, employer l'ammoniaque, car le phosphate de lithine est soluble dans les sels ammoniacaux; il se forme un phosphate ammoniaco-lithique. On ne pourrait pas remplacer un alcali par un carbonate alcalin dont il serait très-difficile de débarrasser le phosphate. Le phosphate de lithine est très-soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

On avait admis, autrefois, l'existence de deux autres phosphates de lithine LiO, PhO^5 et $(\text{LiO})^5, 2\text{PhO}^5$; ainsi que celle d'un phosphate double de lithine et de soude $\text{LiO}, \text{NaO}, \text{PhO}^5$. Il est démontré aujourd'hui qu'il ne se forme jamais que du phosphate de lithine tribasique quand on verse dans un sel de lithine, une dissolution de phosphate de soude rendue alcaline par de la soude, et que la présence de la soude, qui avait fait supposer l'existence d'un phosphate de soude et de lithine, tient à ce que, lorsqu'on emploie un excès de carbonate de soude pour saturer l'acide, il se forme du carbonate de lithine et du phosphate de soude, que l'on ne peut ensuite enlever que par des lavages très-prolongés, après lesquels le phosphate fait encore effervescence avec les acides.

(M. LIEBIG; M. MAYER.)

CARBONATE DE LITHINE. LiO, CO^2 .

Le carbonate de lithine se présente sous la forme d'une poudre blanche, très-légère, peu soluble dans l'eau. Sa dissolution, spontanément évaporée, laisse une croûte cristalline qui est du carbonate neutre, retenant un peu d'eau mécaniquement interposée. Un litre d'eau dissout 12 grammes de carbonate de lithine. Cette solubilité est sensiblement la même, quelle que soit la température à laquelle on opère. Le carbonate de lithine est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Un litre d'eau saturée d'acide carbonique dissout 52^{gr},5 de carbonate de lithine; c'est-à-dire que l'eau chargée d'acide carbonique dissout plus de quatre fois autant de carbonate de lithine que l'eau pure. Cette dissolution, abandonnée à elle-même, perd peu à peu son excès d'acide carbonique et abandonne de petits cristaux indéterminables de carbonate de lithine. Le carbonate de lithine fond au rouge; maintenu en fusion, il se décompose partiellement. Cette décomposition commence bien avant la température de fusion; quand on continue à élever la température, elle se produit d'abord assez rapidement et diminue ensuite. On peut ainsi enlever plus des $\frac{2}{3}$ de l'acide carbonique contenu dans le carbonate,

mais il est impossible de le décomposer complètement, même en le maintenant pendant une heure à la température de la lampe-forge de M. H. Sainte-Claire Deville.

Cette décomposition du carbonate de lithine par la chaleur le sépare très-nettement des carbonates alcalins, qui résistent aux plus hautes températures, et le rapproche du carbonate de magnésie. Ce rapprochement est encore justifié par sa solubilité dans l'eau chargée d'acide carbonique. Ainsi, tandis qu'un courant d'acide carbonique diminue la solubilité des carbonates de potasse et de soude, en déterminant la formation de bicarbonates, il augmente très-notablement la solubilité du carbonate de lithine.

Le carbonate de lithine en dissolution précipite les métaux de leurs dissolutions salines, comme les autres carbonates solubles; à l'ébullition, il décompose les sels ammoniacaux avec dégagement de carbonate d'ammoniaque. Il est décomposable par la chaux qui forme du carbonate de chaux insoluble et de la lithine caustique, mais la faible solubilité du carbonate de lithine ne permet d'avoir, par ce procédé, que des dissolutions très-étendues de lithine. Le carbonate de lithine est très-facilement décomposé par le charbon et ramené à l'état d'oxyde.

PRÉPARATION. — Le carbonate de lithine peut être obtenu par différents procédés.

Ainsi on peut l'extraire des sulfates alcalins tirés directement de la lépidolithe, en traitant ceux-ci par l'azotate de baryte qui précipite l'acide sulfurique et transforme les sels alcalins en azotates. Ces azotates alcalins, purifiés, évaporés et calcinés avec de l'acide oxalique, donnent du carbonate de lithine mélangé de carbonate de potasse que l'on peut enlever par des lavages. On pourrait également traiter la dissolution concentrée des sulfates alcalins par du carbonate de potasse ou de soude qui ne précipite que la lithine. Ce procédé peut être employé avec les autres sels de lithine, tels que le sulfate, l'azotate ou le chlorure. Il faut avoir soin, dans tous les cas, de soumettre à des lavages répétés le carbonate de lithine obtenu, car il retient très-énergiquement les sels au milieu desquels il a été précipité.

Le carbonate de lithine est encore préparé en décomposant l'azotate de lithine par le cuivre et faisant passer ensuite dans la dissolution de lithine un courant d'acide carbonique. (M. HUGO MULLER.)

USAGES. — On fait entrer le carbonate de lithine dans la composition de certaines eaux minérales artificielles.

RHODIZONATE DE LITHINE.

Le rhodizonate de lithine est une matière pulvérulente d'un rouge foncé. Ce sel, en dissolution dans l'eau, laisse déposer un précipité violet, tandis qu'il se change en oxalate et en croconate.

CROCONATE DE LITHINE. $\text{LiO}, \text{C}^2\text{O}^4$.

Le croconate de lithine se présente sous la forme d'une masse jaune pâle, peu soluble dans l'alcool.

BORATE DE LITHINE. LiO, BO^3 .

Ce sel ressemble au borate de soude; sa saveur et ses réactions sont alcalines. Au feu il se boursoufle, puis se fond en un verre limpide.

ALLIAGES DE LITHIUM.

Le lithium forme, avec le potassium et le sodium, des alliages dont quelques-uns sont plus légers que l'huile de naphte. On peut les obtenir soit en mettant en contact les deux métaux, soit en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur. Il n'est pas nécessaire d'employer, pour cette opération, du chlorure de lithium pur; un mélange de chlorures alcalins peut parfaitement servir. Le produit de la réaction du sodium, par exemple, est un alliage encore riche en sodium et plus lourd que l'huile de naphte. Afin d'augmenter la proportion en lithium dans cet alliage, il suffit de le plonger dans un verre contenant de l'eau et de l'huile de naphte. Le sodium décompose l'eau avant le lithium, et on obtient bientôt un globe qui vient flotter à la surface de l'huile. Cette dernière réaction pourra peut-être être utilisée pour préparer le lithium. Elle montre, de plus, que le métal s'éloigne des métaux alcalins pour se rapprocher du magnésium qu'on a déjà obtenu par ce procédé.

L'ensemble des propriétés et des réactions du lithium, de la lithine et des sels de cette base, tout en plaçant ce métal à la suite du potassium et du sodium, paraissent le séparer nettement de ces deux métaux pour le rapprocher, sous beaucoup de rapports, du magnésium.

Ainsi, le lithium ne peut s'obtenir par les procédés de préparation qui donnent le potassium et le sodium.

Le chlorure de lithium subit, sous l'action de la chaleur, une décomposition partielle, comme le chlorure de magnésium. Le chlorure de lithium et l'azotate de lithine anhydres sont plus déliquescents que les composés de magnésie correspondants. De plus, ils peuvent cristalliser avec de l'eau quand on les place dans des conditions convenables.

Les dissolutions de sels de lithine ne donnent pas de précipité par le carbonate d'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux; par conséquent la lithine forme avec ces composés des sels doubles, comme la magnésie. Il n'existe ni alun ni bisulfate de lithine. Le carbonate de lithine n'est soluble que dans 100 fois son poids d'eau. Il est décomposable

par la chaleur. Un courant d'acide carbonique, au lieu d'en diminuer la solubilité, ainsi que pour les carbonates alcalins, l'augmente comme pour le carbonate de magnésie.

Le phosphate de lithine est insoluble ainsi que le phosphate de magnésie. Enfin, il existe de telles analogies entre les réactions des sels de lithine et des sels de magnésie correspondants, qu'on ne connaît qu'un seul moyen de séparer ces deux bases, c'est l'emploi des alcalis caustiques qui précipitent la magnésie sans précipiter la lithine.

Le lithium paraît jouer, dans la série des métaux alcalins, le même rôle que le magnésium dans la série des métaux alcalino-terreux.

PÉTALITE, SPODUMÈNE, TOURMALINE APYRE, ETC.

Nous donnerons maintenant plusieurs analyses de minéraux contenant de la lithine.

PÉTALITE D'UTOË.

Silice.....	79,21	77,06	77,99	74,17
Alumine.....	17,22	18,02	18,58	17,41
Lithine.....	5,76	2,66	3,30	5,16
Soude.....	»	2,26	1,19	»
Chaux.....	»	»	»	0,32
	(ARFVEDSON.)	(M. HËGEN.)	(M. RAMMELSBËRG.)	(M. GMELIN.)

SPODUMÈNE OU TRIPHANE

Silice.....	66,60	63,29	64,04	65,30
Alumine.....	25,30	28,78	27,84	25,34
Lithine.....	8,85	5,63	5,20	6,76
Oxyde de fer.....	1,45	0,79	0,64	2,83
Oxyde de manganèse	»	0,20	»	»
Soude.....	»	»	0,66	»
Potasse.....	»	»	0,16	»
Chaux.....	»	»	0,34	»
Magnésie.....	»	»	»	»
	(ARFVEDSON.)	(M. STROMMEYER.)	(MM. SMITH et BRUCH.)	(M. REGNAULT.)

	TOURMALINE APYRE.				
	ROUGE de ROSENA.	ROUGE de PERM.	VERTE du BRÉSIL.	VERTE du GRÖENLAND.	BLEUE D'UTOË.
Silice.....	43,12	39,37	39,16	41,00	40,30
Alumine.....	36,43	44,00	40,00	32,60	40,50
Oxyde de fer.....	»	»	5,96	5,00	4,85
Oxyde de manganèse.	6,32	5,02	2,14	1,00	1,50
Chaux.....	1,20	»	»	»	»
Magnésie.....	»	»	»	3,00	»
Potasse.....	2,41	1,29	»	»	»
Lithine.....	2,04	2,52	3,59	5,00	4,03
Acide borique.....	5,74	4,18	4,59	9,00	1,10
	(M. GMELIN.)	(M. GMELIN.)	(M. GMELIN.)	(M. GMELIN.)	(ARFVEDSON.)

AMBLYGONITE.

Acide phosphorique.....	54,12
Alumine.....	38,96
Lithine.....	6,92

100,00

(BERZELIUS.)

On rencontre dans les Vosges une roche, connue sous le nom de *minette*, et formée d'orthose et de mica ferro-magnésien. Elle contient souvent de l'hornblende. Nous donnons ici la composition du mica ferro-magnésien de la minette de Servance, de l'hornblende extraite de la minette des Traits-de-la-Roche, et de la minette du Ballon d'Alsace qui est très-riche en mica et que l'on peut citer comme un type de cette roche.

	MICA DE LA MINETTE de Servance.	HORNBLLENDE décomposée DE LA MINETTE des Traits-de-la-Roche.	MINETTE [du BALLON D'ALSACE.
Silice.....	41,20	43,64	56,96
Alumine.....	12,37	12,50	12,95
Sesquioxyde de manganèse.....	1,67	»	0,65
Protoxyde de manganèse.....	»	0,93	»
Sesquioxyde de fer.....	6,03	»	7,58
Protoxyde de fer.....	3,48	5,19	»
Chaux.....	1,63	9,10	4,63
Magnésie.....	19,03	17,74(1)	6,62
Potasse.....	7,94	»	4,35
Soude.....	1,28	»	»
Lithine.....	0,22	»	2,22
Cuivre.....	»	»	Traces.
Fluor.....	1,06	»	»
Acide carbonique.....	»	»	1,94
Eau.....	2,90	10,90	1,44

(M. DELESSE.)

(1) Si cette roche renferme des alcalis, il n'y en a pas plus de $\frac{1}{100}$, et ils seraient compris dans le nombre donné pour la magnésie.

APPLICATION A L'ANALYSE CHIMIQUE DE L'OBSERVATION DES RAIES DU SPECTRE.

En terminant l'histoire des métaux alcalins, nous donnerons l'extrait d'un travail important de MM. Kirchhoff et Bunsen, dans lequel ces savants ont trouvé une nouvelle méthode analytique qui rend possible la solution de problèmes jusqu'ici inabornables, permet de constater la dissémination d'un grand nombre de métaux et même l'existence de nouveaux corps simples.

On sait que plusieurs substances possèdent la propriété, lorsqu'on les introduit dans une flammé, de faire naître dans le spectre de cette flammé certaines raies brillantes. Les raies sont d'autant plus visibles que la température de la flammé est plus élevée et son pouvoir éclairant moindre. Le bec à gaz, dit de Bunsen, se prête parfaitement à ce genre d'observations.

L'appareil employé consiste en une caisse noircie intérieurement, dont la base est un trapèze supporté par trois pieds. Les deux parois de la caisse, répondant aux côtés obliques du trapèze et faisant entre elles un angle de 58° environ, supportent deux lunettes disposées comme le sont celles du goniomètre de M. Babinet pour la mesure des indices de réfraction. L'oculaire de l'une des lunettes est remplacé par une fente devant laquelle la lampe est placée de telle façon que l'axe de la lunette rencontre le bord de la flammé. La substance qu'on veut examiner est déposée, à l'état de chlorure, sur une boucle faite à l'extrémité d'un fil de platine très-fin, maintenu dans la flammé un peu au-dessous de l'endroit où cette dernière est rencontrée par l'axe de la lunette. Entre les objectifs des lunettes, on place un prisme de 60° rempli de sulfure de carbone. Ce prisme est supporté par un axe vertical traversant le fond de la boîte. L'axe porte à son extrémité inférieure un petit miroir. Un bras adapté à l'axe permet de faire tourner avec celui-ci le prisme et le miroir.

À la hauteur du miroir, on dispose une échelle horizontale dont on lit les divisions au moyen d'une petite lunette dirigée vers le miroir.

En faisant mouvoir le prisme, on peut amener successivement les diverses raies sur le fil de la lunette oculaire de l'appareil et lire en même temps, dans la petite lunette, la division de l'échelle à laquelle correspond cette position. Si le spectre est très-peu lumineux, on éclaire le fil de la lunette à l'aide d'une lentille qui projette sur lui la lumière d'une lampe, à travers une petite ouverture latérale pratiquée dans le tube de la lunette.

On s'est d'abord assuré, à l'aide de cet appareil, que les raies données par les bromures, les iodures, les hydrates d'oxydes, les sulfates et les carbonates, ne diffèrent pas par leur position de celles que fournissent les chlorures des mêmes métaux, et cela dans les flammes du soufre, du sulfure de carbone, de l'alcool aqueux, dans la flammé non éclairante du gaz de l'éclairage, dans celles de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Les seules différences remarquées entre les spectres, fournis par les

divers sels d'un même métal, consistent dans l'intensité des raies, qui sont d'autant plus marquées que la combinaison soumise à l'expérience est plus volatile. Un même sel donne des spectres d'autant plus brillants que la température de la flamme est plus élevée.

On a comparé aussi avec les spectres précédemment observés ceux que fournit la lumière électrique lorsqu'elle éclate entre des électrodes de différents métaux (potassium, sodium; lithium, strontium, calcium) disposés dans des tubes de verre. On a retrouvé les mêmes raies accompagnées de quelques autres provenant en partie de la présence de métaux étrangers, et aussi de celle de l'azote qui remplissait les tubes, après que l'oxygène avait été absorbé par les électrodes.

Il faut remarquer cependant que l'apparence du spectre peut varier suivant la manière dont on opère. Si l'on se sert d'une fente très-étroite, certaines raies peuvent être dédoublées; si l'intensité du spectre est augmentée, on apercevra des raies nouvelles, et même les rapports d'intensité pourront varier. Il est donc nécessaire d'opérer toujours de la même manière, et, pour rendre les observations comparables à celles de MM. Kirchhoff et Bunsen, de laisser la fente assez large pour ne pouvoir distinguer dans la lumière solaire que les raies noires les plus faciles à observer, d'employer une lunette d'un faible grossissement (4 fois environ) et une lumière pas trop intense.

Nous donnerons maintenant quelques indications pour reconnaître les métaux alcalins.

Potassium. — Les combinaisons volatiles de ce métal donnent naissance à un spectre continu, très-étendu, qui ne présente que deux raies caractérisées : l'une dans le rouge extrême, correspondant à la raie obscure A du spectre solaire, et une autre dans le violet. Lorsque la flamme est très-intense, on aperçoit une troisième raie très-faible correspondant à la raie B de Fraunhofer. Les couleurs de ces raies étant peu vives, on ne peut guère rendre sensible à l'œil la présence de plus de $\frac{1}{1000}$ de milligramme de chlorate de potasse brûlé avec du sucre de lait.

Les silicates riches en potasse sont les seuls qui donnent les raies immédiatement; quant aux autres, il faut les fondre avec une petite quantité de carbonate de soude qui ne gêne point la réaction, ou, lorsqu'ils ne renferment que des traces de potasse, les chauffer sur une lame de platine avec un grand excès de fluorhydrate d'ammoniaque et introduire le résidu dans la flamme, à l'extrémité d'un fil de platine.

Sodium. — Le sodium est le métal le plus facile à reconnaître par l'examen des raies du spectre. La présence, dans la flamme, de la soude, des chlorure, bromure et iodure de sodium, du sulfate et du carbonate de soude et même des silicates, des borates et des phosphates de soude, donne naissance à une raie jaune brillante coïncidant à la raie D de Fraunhofer.

MM. Kirchhoff et Bunsen ont mis en évidence l'excessive sensibilité de ce caractère en faisant détoner 3 milligrammes de chlorate de soude mélangés

de sucre de lait, dans la partie du laboratoire la plus éloignée de l'appareil. Au bout de peu d'instants, on vit apparaître la raie jaune qui caractérise le sodium, et l'effet persista pendant 10 minutes. La salle contenait environ 60 mètres cubes d'air, et un certain poids d'air ne pouvait pas contenir en suspension plus de $\frac{1}{20000000}$ de sel de soude. D'un autre côté, l'observation pouvant être exécutée commodément dans l'espace d'une seconde, temps pendant lequel la lampe employée consommait environ 50 centimètres cubes, ou $0^{\text{sr}},0647$ d'air, il en résulte que $\frac{1}{3000000}$ de milligramme de sel de soude suspendu dans la flamme suffit pour permettre à l'œil d'y reconnaître avec sûreté du sodium.

On conçoit qu'un réactif aussi sensible fasse reconnaître presque partout la présence de la soude. L'air atmosphérique, à lui seul, suffit presque toujours pour faire naître la raie jaune du sodium, et l'on n'a pas lieu de s'en étonner lorsqu'on réfléchit à l'immense étendue des mers, à la surface desquelles les vents enlèvent des gouttelettes salées qu'ils emportent au loin. Tous les objets abandonnés à l'air pendant quelque temps et introduits ensuite dans la flamme de l'appareil donnent la réaction du sodium.

Il n'existe qu'un petit nombre de combinaisons des autres métaux que l'on parvienne à purifier assez complètement par de nombreuses cristallisations, pour faire disparaître complètement la raie jaune du sodium.

Lithium. — Le lithium se reconnaît par deux raies, l'une jaune et très-faible, et l'autre rouge et brillante: $\frac{1}{1000000}$ de milligramme évaporés dans la flamme suffisent pour faire apparaître ces raies très-nettement. Pour beaucoup de silicates, il suffit d'introduire un fragment de la substance dans la flamme pour apercevoir, dans le spectre, la raie rouge de la lithine. C'est ainsi que l'orthose de Baveno et les micas de Penig et d'Altenberg ont révélé immédiatement la présence de cet alcali. S'agit-il d'autres silicates qui n'en renferment qu'une trace, il faut faire digérer une petite quantité de la substance avec de l'acide fluorhydrique ou du fluorhydrate d'ammoniaque, évaporer, ajouter une petite quantité d'acide sulfurique et reprendre par l'alcool absolu après une seconde évaporation. On évapore cette dissolution et on redissout le résidu dans l'alcool absolu; cette dernière dissolution, évaporée sur un verre de montre très-plat, laisse un léger résidu, dont $0^{\text{sr}},4$ suffit ordinairement pour l'expérience.

Pour les combinaisons autres que les silicates, on opère d'une manière analogue en transformant la lithine en sulfate.

A l'aide de ces procédés, on reconnaît que la lithine est un des corps les plus répandus dans la nature. L'eau de l'Océan, les cendres de fucoïdes recueillies sur les côtes de l'Écosse, l'orthose et le quartz des granits de l'Odenwald, l'eau d'une source qui coule sur la pente granitique de la vallée du Necker, à Schlierbach, près de Heidelberg, les cendres des bois qui ont crû sur les terrains granitiques de l'Odenwald, la potasse de Russie, les cendres du tabac, des feuilles de vigne, des sarmements de raisin provenant de la plaine du Rhin, et jusqu'au lait des ani-

maux nourris avec les plantes qui croissent dans les mêmes localités, toutes ces matières renferment de la lithine. Dans les salines, il s'en trouve des quantités assez considérables pour que les eaux mères puissent servir à la préparation de la lithine.

ANALYSE CHIMIQUE DES RAIES DU SPECTRE SOLAIRE.

La nouvelle méthode d'analyse spectrale que nous venons d'exposer n'a pas seulement l'avantage d'une sensibilité extrême et d'une grande simplicité, elle permet encore à l'investigation chimique de sortir de notre planète et d'atteindre même au delà de notre système solaire. En effet, ainsi que l'a fait voir M. Kirchhoff, et comme le prouvent encore de nouvelles expériences entreprises par MM. Kirchhoff et Bunsen, soit à l'aide de la lumière solaire, soit à l'aide d'un fil de fer rougi par la pile, le spectre produit par la combustion d'un gaz est *retourné* (c'est-à-dire que les raies brillantes se convertissent en raies noires) lorsqu'un foyer lumineux assez intense se trouve placé derrière la flamme de ce gaz. On peut de là tirer la conclusion suivante : Le spectre solaire avec ses raies n'est pas autre chose que le spectre de l'atmosphère solaire *retourné*, c'est-à-dire présentant des raies noires où le spectre de l'atmosphère montrerait des raies brillantes. Pour analyser l'atmosphère solaire il suffit donc de trouver des corps qui, introduits dans la flamme, donnent des raies brillantes coïncidant avec les raies obscures du spectre solaire.

Le spectre solaire, fourni par l'appareil de MM. Kirchhoff et Bunsen, présente des milliers de raies qu'il est facile de reconnaître, grâce aux différences qui existent entre leur largeur, leur degré d'intensité et aux groupements variés qu'elles affectent. Pour se convaincre de l'existence de sodium, du potassium, du fer, du magnésium, du manganèse, du chrome et du nickel dans l'atmosphère solaire, il suffit, suivant MM. Kirchhoff et Bunsen, d'introduire successivement chacun de ces métaux dans la source lumineuse destinée à produire le spectre inférieur.

Pour le potassium et le sodium, la seule flamme d'une lampe à gaz donne une température convenable; pour les métaux des autres groupes, il faut faire usage d'un grand appareil de Ruhmkorff, dont les électrodes sont faites avec le métal même dont on veut étudier les spectres. Quand on introduit l'un des corps simples précédents dans la source de lumière artificielle, on voit immédiatement apparaître, dans le spectre inférieur, un certain nombre de raies brillantes à contours très-nets et coïncidant toutes rigoureusement avec certaines raies obscures du spectre supérieur.

Vient-on au contraire, à introduire, dans l'étincelle électrique, de l'or, de l'argent, du platine, du cuivre, du zinc, du plomb, de l'aluminium, du cobalt ou de l'antimoine, on voit se produire des raies brillantes; mais aucune d'elles ne coïncide avec les raies du spectre.

RUBIDIUM. CÆSIUM.

ÉQUIVALENTS : Rb = 1067,00; Cm = 1541,87.

Dans le cours de leurs recherches analytiques, MM. Kirchhoff et Bunsen ont rencontré des indices certains de l'existence de deux nouveaux métaux alcalins.

Ces métaux, dont ils ont obtenu des quantités assez notables pour étudier leurs propriétés et déterminer leurs équivalents ont reçu le nom de *rubidium* et de *cæsium*, pour rappeler les couleurs rouge et bleue qui caractérisent les raies du spectre de ces nouveaux corps simples (1).

RUBIDIUM. — Le rubidium est un métal qui décompose l'eau avec autant d'énergie que le potassium, en produisant un liquide franchement alcalin. On a obtenu le rubidium en soumettant son chlorure à l'action d'un courant électrique. — Le rubidium est caractérisé par les magnifiques raies rouges que présente son spectre au delà des lignes A de Fraunhofer. Il est électro-positif par rapport au potassium et électro-négatif en présence du cæsium.

Pour préparer le chlorure de rubidium, on a dissous dans l'eau le résidu salin qui résultait du traitement de 150 kilogrammes de lépidolithe de Roxena dont on avait retiré la lithine par les procédés indiqués plus-haut. On a précipité ensuite la dissolution par du chlorure de platine : le précipité produit dans ces conditions est un mélange de chloroplatinate de rubidium et de chloroplatinate de potasse. Ce dernier sel est soluble dans l'eau bouillante, tandis que le chloroplatinate de rubidium est insoluble dans ce liquide; des lavages répétés avec de l'eau distillée bouillante permettent d'obtenir le sel double de rubidium à peu près pur. On le décompose ensuite par l'hydrogène; le résidu, traité par l'eau, donne le chlorure de rubidium qu'on soumet à des purifications successives. On a produit l'oxyde, l'azotate, le sulfate, le carbonate et le bicarbonate de rubidium.

CÆSIUM. — Le cæsium, dont l'équivalent est très-élevé, est électro-positif relativement au potassium et donne un oxyde aussi énergique que la potasse caustique. Le chlorure de cæsium qui a servi à préparer le cæsium et ses composés a été retiré des eaux mères de l'eau minérale de Dürkheim. Le résidu de 44000 kilogrammes de cette eau a fourni seulement 25 à 30 grammes de chlorure de cæsium pur. On a obtenu ce chlorure en traitant, par le bichlorure de platine, les eaux mères préalablement débarrassées des métaux autres que le potassium et le sodium. Le chloroplatinate de cæsium est très-peu soluble dans l'eau; aussi

(1) C'est à l'obligeance de M. L. Grandeau que nous devons de pouvoir publier ces renseignements précieux sur les deux nouveaux métaux découverts par MM. Kirchhoff et Bunsen.

le mode de préparation indiqué pour le chloroplatinate de rubidium peut-il également être appliqué au cæsium.

Le chlorure de cæsium est très-déliquescent : cette propriété le distingue du chlorure de rubidium. Le procédé de séparation du rubidium et du cæsium est fondé sur la solubilité du carbonate de cæsium ; ce composé est, en effet, beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu que le sel correspondant de rubidium. Les sels de cæsium diffèrent des sels de potassium, et par leur forme cristalline et par leurs propriétés. L'*azotate de cæsium* est hexagonal, tandis que le sel de potasse correspondant est rhombique ; de plus l'azotate de cæsium est soluble dans l'alcool. Le *sulfate de cæsium* se dissout à 0° dans 2/3 de p. d'eau.

L'analyse spectrale a démontré, que presque toutes les eaux minérales riches en sels de chaux, de soude et de potasse, renferment des traces de rubidium et de cæsium.

COMBINAISONS AMMONIACALES.

L'ammoniaque est une combinaison d'azote et d'hydrogène que nous avons fait connaître à l'article *Azote*. Ce composé manifeste des propriétés basiques comparables à celles de la potasse et de la soude ; il forme, avec les acides, des sels bien définis, qui sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants. Non-seulement l'ammoniaque sature les acides les plus énergiques, tels que l'acide sulfurique, mais elle peut se combiner avec des composés de diverses natures, tels que le chlorure et le fluorure de bore, de silicium, un grand nombre de chlorures métalliques anhydres, etc.

Les acides peuvent être divisés en trois classes, relativement à leur action sur l'ammoniaque :

1° La première classe comprend les oxacides hydratés qui forment, avec l'ammoniaque, des sels retenant 1 équivalent d'eau en combinaison. Cette eau est nécessaire à l'existence même du sel ammoniacal qui se détruit dès qu'on le déshydrate, ou ne se forme pas lorsqu'on fait agir de l'ammoniaque anhydre sur un acide également anhydre. Il arrive souvent que le sel ammoniacal renferme plusieurs autres équivalents d'eau ; mais ces équivalents ne remplissent pas le même rôle que le premier, et l'on peut les éliminer sans décomposer le sel. Si A représente 1 équivalent d'un acide oxygéné quelconque, le sel ammoniacal neutre formé en présence de l'eau par cet oxacide aura toujours pour formule : AzH^3, HO, A , et pourra contenir en outre plusieurs équivalents d'eau.

2° La deuxième classe comprend les hydracides. Les sels formés par ces acides contiennent les éléments de l'ammoniaque et ceux des hydracides ; sous ce rapport, l'ammoniaque diffère complètement des bases oxygénées, qui, en se combinant avec les hydracides, produisent le plus souvent de l'eau et un composé binaire. HB représentant un hydracide, la composition du sel ammoniacal formé par cet hydracide sera exprimée

par AzH^3 , HR. Les sels ammoniacaux produits par les hydracides peuvent contenir de l'eau de cristallisation; mais dans les composés de ce genre, la présence de l'eau n'est pas nécessaire comme dans les sels appartenant à la classe précédente.

3° La troisième classe renferme les acides anhydres. Ces acides s'unissent à l'ammoniaque anhydre et produisent des composés qui ne présentent pas les caractères généraux des sels ammoniacaux. C'est ainsi que la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'ammoniaque anhydre AzH^3, SO^3 ne précipite pas les sels de baryte, comme le fait le sulfate d'ammoniaque ordinaire : AzH^3, HO, SO^3 .

Les composés qui résultent de l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres sont compris sous le nom générique d'*amides*. Ils ne diffèrent des sels ammoniacaux proprement dits que par un ou plusieurs équivalents d'eau, et peuvent régénérer des sels ammoniacaux quand on les soumet à des influences qui déterminent leur hydratation.

On peut produire, aussi des amides en soumettant certains sels ammoniacaux à la distillation ou à l'influence des corps avides d'eau, tels que l'acide phosphorique anhydre et le perchlorure de phosphore. Les différents modes de production des amides seront décrits avec détail en traitant des corps organiques.

L'oxamide, qu'on peut considérer comme le type de cette remarquable série de composés, a été découverte par M. Dumas, en étudiant les produits de la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

THÉORIE DE L'AMMONIUM.

La propriété que possède l'ammoniaque, de s'unir aux acides, d'être caustique, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, de verdier 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. Comme la plupart des autres bases sont formées par l'union d'un métal avec l'oxygène, quelques chimistes émirent l'opinion que l'ammoniaque pourrait bien elle-même contenir un métal particulier, non encore isolé.

Amipère a proposé le premier une théorie ingénieuse pour expliquer le rôle basique de l'ammoniaque. Cette théorie, développée par Berzelius, est adoptée aujourd'hui par un grand nombre de 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.

D'après 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 ordi-

naires pour former des sels ammoniacaux, représentés, d'une manière générale, par la formule AzH^4O, A .

Nous allons exposer maintenant les différentes considérations que les partisans de la théorie de l'ammonium font valoir en faveur de leur hypothèse.

Il ne doit pas paraître extraordinaire que le composé binaire AzH^4 remplisse les fonctions d'un métal; on sait, en effet, que le cyanogène C^2Az se comporte comme un véritable corps simple dans toutes les réactions chimiques.

Dans la théorie qui consiste à admettre que l'ammoniaque est un composé binaire jouant le rôle d'un oxyde métallique basique, on ne comprend pas bien pourquoi cette base a besoin de la présence de l'eau pour former des sels avec les oxacides; pourquoi cette eau devient inutile dans les sels formés par les hydracides, et pourquoi enfin les acides anhydres ne forment pas de sels ammoniacaux avec l'ammoniaque.

Dans l'hypothèse de l'ammonium, ces trois faits s'expliquent facilement:

1°. L'ammoniaque AzH^3 est un corps indifférent: il lui faut 1 équivalent d'hydrogène pour devenir un radical AzH^4 , et 1 équivalent d'oxygène pour se changer en une base, en oxyde d'ammonium AzH^3O . C'est précisément l'eau qui fournit l'équivalent d'oxygène et l'équivalent d'hydrogène qui transforment l'ammoniaque en oxyde d'ammonium.

2°. Les hydracides se combinent avec l'ammoniaque pour former des composés comparables aux chlorures, bromures, iodures métalliques: dans ce cas, c'est l'hydrogène de l'hydracide qui transforme l'ammoniaque AzH^3 en ammonium AzH^4 .

On comprend donc que l'ammoniaque se combine avec les hydracides pour former des sels ammoniacaux sans que l'intervention de l'eau soit nécessaire.

3° Il n'est pas étonnant que l'ammoniaque AzH^3 , en s'unissant aux oxacides anhydres, ne forme pas de sels ammoniacaux, puisque AzH^3 n'est pas une base.

La composition d'un corps particulier, que nous examinerons plus loin sous le nom d'*hydrure ammoniacal de mercure*, semble aussi venir à l'appui de la théorie de l'ammonium. En effet, ce composé paraît être formé par la combinaison du mercure avec une quantité d'azote et d'hydrogène représentée précisément par la formule AzH^4 : il est plus simple de regarder cette combinaison comme un amalgame d'ammonium Hg, AzH^4 que comme un hydrure ammoniacal de mercure HgH, AzH^3 .

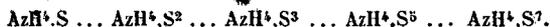
La constitution des sulfhydrates sulfurés d'ammoniaque s'interprète aussi très-simplement dans la théorie de l'ammonium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque AzH^3, HS peut dissoudre plusieurs équivalents de soufre pour former les composés suivants:



Dans la théorie de l'ammoniaque, ces formules sont compliquées; elles

sont beaucoup plus simples dans la théorie de l'ammonium, et deviennent :



Ces composés, ou *polysulfures d'ammonium*, deviennent ainsi comparables en tous points aux sulfures de potassium.

La théorie de l'ammonium offre aussi l'avantage de rapprocher le chlorhydrate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium) AzH^4, Cl des chlorures de potassium, de sodium, etc., KCl, NaCl , etc.

Les composés formés par la combinaison des chlorures métalliques avec le chlorhydrate d'ammoniaque sont des chlorures doubles dans la théorie de l'ammonium, et leur formule devient alors très-simple. C'est ainsi que le chlorhydrate d'ammoniaque et le bichlorure de platine forment un corps représenté par la formule suivante : $\text{PtCl}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$, qui est un chlorure double de platine et d'ammonium correspondant au chlorure double de platine et de potassium $\text{PtCl}^2, \text{KCl}$.

L'ammonium n'a pas été isolé ; mais cette objection n'est pas suffisante pour qu'on doive rejeter la théorie de l'ammonium ; en effet, le *cacodyle*, radical composé, n'a été isolé que longtemps après que M. Bunsen eut démontré son existence dans les combinaisons cacodyliques.

OBJECTIONS A LA THÉORIE DE L'AMMONIUM.

Nous avons cru devoir exposer la théorie de l'ammonium, parce qu'elle est admise par un grand nombre de chimistes, et qu'elle explique d'ailleurs d'une manière heureuse un certain nombre de faits ; il nous reste maintenant à présenter les objections, selon nous très-sérieuses, que l'on peut adresser à cette théorie :

1° L'ammonium AzH^4 n'est pas connu à l'état de liberté.

2° En admettant l'existence de l'ammonium pour expliquer la composition des sels ammoniacaux, on est obligé d'admettre aussi un très-grand nombre de radicaux hypothétiques pour interpréter la constitution des sels formés par les alcalis organiques. Ces sels ont une composition entièrement comparable à celle des composés ammoniacaux, car les bases organiques, semblables à l'ammoniaque, ne peuvent s'unir aux oxacides anhydres qu'en présence de l'eau, et forment des sels dans lesquels 1 équivalent d'eau entre nécessairement ; il faudrait donc admettre dans ces sels l'existence d'autant de radicaux hypothétiques qu'il existe d'alcalis organiques ; on aurait ainsi le *morphinium* ($\text{C}^3\text{H}^{20}\text{AzO}^6$) pour les sels de morphine, le *quinium* ($\text{C}^{20}\text{H}^{43}\text{AzO}^2$) pour les sels de quinine, etc.

3° Pour expliquer, dans la théorie de l'ammonium, la production du chlorure d'ammonium AzH^4Cl qui prend naissance lorsqu'on combine, à l'état anhydre, l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, on est obligé d'admettre que l'hydrogène qui, dans l'acide chlorhydrique, est uni au chlore, et dont l'affinité pour ce corps est très-énergique, abandonne cependant le chlore pour se combiner avec l'ammoniaque AzH^3 et former AzH^4 , lorsque l'affinité de AzH^3 pour l'hydrogène est assez faible

pour qu'on n'ait pu jusqu'ici, par aucun moyen, unir directement AzH^3 avec l'hydrogène.

Cette objection, que nous empruntons à M. Chevreul, nous paraît d'une grande force.

On voit que les deux théories qui ont été émises sur la constitution des sels ammoniacaux reviennent à rechercher si le chlorhydrate d'ammoniaque est représenté par AzH^3, HCl ou par AzH^4, Cl ; si le sulfate d'ammoniaque a pour formule AzH^3, HO, SO^3 , ou bien AzH^4O, SO^3 : dans les deux cas, la composition de ces sels est la même, mais l'arrangement moléculaire est différent.

Nous dirons ici, d'une manière générale, que les questions relatives à la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire au mode d'arrangement de leurs éléments, sont complètement insolubles dans l'état actuel de la science, lors même qu'il s'agit des composés les plus simples.

Quand nous admettons qu'un sel, le sulfate de potasse par exemple, contient de l'acide sulfurique et de la potasse, et que nous écrivons sa formule KO, SO^3 et non KSO^4 , c'est que le sulfate de potasse a été formé par la combinaison de la potasse avec l'acide sulfurique, qu'on en retire avec facilité ces deux éléments, et que toutes les réactions de ce sel s'expliquent avec facilité en supposant qu'il contient de l'acide sulfurique et de la potasse; mais nous ne connaissons aucun moyen rigoureux de déterminer son arrangement moléculaire.

Ce que nous venons de dire pour le sulfate de potasse s'applique aux sels ammoniacaux.

Nous admettons, dans un sel ammoniacal, l'existence de l'ammoniaque AzH^3 , parce que ce corps existe à l'état isolé, parce qu'il forme des sels en s'unissant aux acides directement ou avec la seule intervention de l'eau, et qu'on peut le retirer facilement des combinaisons salines dans lesquelles il est engagé.

Tout en reconnaissant ce que la théorie de l'ammonium présente d'ingénieux, nous ne l'admettons pas dans cet ouvrage, parce qu'elle tend à faire sortir la chimie de la voie purement expérimentale, et à faire admettre l'existence d'un grand nombre de corps hypothétiques.

Cependant, dans les généralités sur les alcalis organiques, nous présenterons quelques considérations sur le rôle théorique de l'ammonium, qui permet de concevoir facilement la constitution moléculaire de certaines bases artificielles.

HYDRURE AMMONIACAL DE MERCURE.

(AMALGAME D'AMMONIUM OU AMMONIURE DE MERCURE.)

Peu de temps après la découverte des métaux alcalins, plusieurs chimistes, et particulièrement Berzelius, soumirent les sels ammoniacaux à l'action de la pile, et reconnurent qu'en présence du mercure, ces sels donnent des résultats présentant une certaine analogie avec ceux que Davy a découverts pour les sels alcalins.

Si l'on met, en effet, un globule de mercure dans une petite coupelle (fig. 114) de chlorhydrate d'ammoniaque légèrement humide, et que l'on place cette coupelle sur une lame de platine *d* en communication avec le pôle positif *C* de la pile à auges *A*, et que l'on fasse plonger le pôle négatif *B* dans le mercure, on voit bientôt le métal augmenter considérablement de volume et prendre une consistance butyreuse semblable à celle des amalgamés formés par les métaux alcalins.

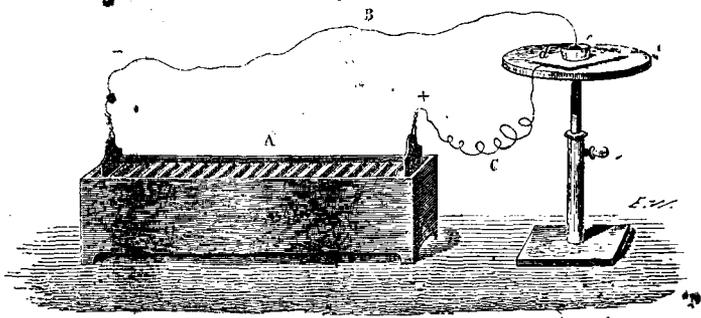


Fig. 114.

On peut obtenir le même produit par un autre procédé, qui consiste à placer dans la coupelle de chlorhydrate d'ammoniaque humide, ou dans une dissolution de ce sel, un amalgame de potassium. Le potassium se combine alors avec le chlore du chlorhydrate d'ammoniaque pour former du chlorure de potassium, et le mercure s'unit à un composé d'azote et d'hydrogène, qui paraît avoir pour formule AzH^4 . La combinaison ainsi formée retient toujours une certaine quantité de potassium.

L'hydrure ammoniacal de mercure cristallise en cubes; sa densité est trois fois plus grande que celle de l'eau. Le gaz chlorhydrique le décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, en mercure et en hydrogène qui se dégage. Il est fort peu stable; la plus faible élévation de température, le contact de l'alcool, de l'éther, etc., le décomposent en mercure et en un mélange d'hydrogène et de gaz ammoniac. La présence d'un excès de potassium ou de sodium paraît lui donner de la stabilité. Quand on le soumet à l'action du froid que produit un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, il se contracte beaucoup, devient dur et cassant comme la fonte et dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque aussitôt qu'il revient à la température ordinaire. (M. GROVE.)

L'analyse de ce composé montre qu'il ne contient qu'une quantité d'hydrogène et d'ammoniaque très-faible relativement à la proportion de mercure qu'on y trouve. (GAY-LUSSAC ET THENARD.)

Les partisans de la théorie de l'ammonium admettent, dans le composé qui vient d'être décrit, l'existence de l'ammonium AzH^4 , tandis que d'autres chimistes considèrent ce corps comme un hydrure ammoniacal de mercure; il faut reconnaître ici que dans la théorie de l'ammonium la constitution de ce composé est plus simple que dans celle de l'ammoniaque.

SELS AMMONIACAUX.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES ET CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants; ils sont comme eux solubles dans l'eau. L'ammoniaque se comporte en présence des 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 ou l'acide sulfhydrique, 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, se subliment 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 au-dessous du 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 ammoniaque, en eau, et laissent un résidu d'acide pyrophosphorique ou d'acide borique.

Un sel ammoniacal neutre, soumis à l'action de la chaleur, dégage ordinairement une partie de son ammoniaque et se transforme d'abord en un sel acide.

Le chlore décompose facilement les sels ammoniacaux; s'il est en excès, il s'unit aux deux éléments de l'ammoniaque, pour former avec l'azote, du chlorure d'azote, et avec l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique.

L'amalgame de potassium agit, comme nous l'avons dit précédemment, sur les sels ammoniacaux humides ou en dissolution concentrée; cet amalgame détermine la décomposition de l'eau et du sel, et forme de l'hydrure ammoniacal de mercure (ammoniaque de mercure).

Les sels ammoniacaux, soumis à l'action oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse, produisent de l'acide azotique.

(M. KUHMANN.)

Ces sels subissent la même transformation lorsqu'on les soumet, en présence d'un excès d'air ou d'oxygène, à l'influence de la chaleur et de la mousse de platine.

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'est partagée par aucun autre fluide élastique; de plus, l'ammoniaque possède une odeur pénétrante et caractéristique, et produit, à l'approche d'un tube trempé dans l'acide chlorhydrique affaibli, des fumées blanches, très-épaisses, de chlorhydrate d'ammoniaque.

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 dans l'eau que le bitartrate de potasse.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux.

Acide chlorique, acide perchlorique, acide carbazotique. — Pas de précipité.

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

Acide phosphomolybdique. — L'acide phosphomolybdique, en dissolution dans l'acide chlorhydrique, donne un précipité jaune dans les dissolutions des sels ammoniacaux, même lorsque ceux-ci existent en très-faible proportion. Le précipité est soluble dans la potasse. (M. SONNENSCHNEIN.)

Chlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure ammoniaco-platinique, peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool, laissant du platine pur par la calcination.

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

DOSAGE. — Nous avons déjà indiqué, en traitant de l'ammoniaque, les principales méthodes qui servent à doser l'ammoniaque dans ses combinaisons salines ; il ne nous reste plus qu'à indiquer les procédés qu'on peut employer pour séparer quantitativement l'ammoniaque des alcalis précédents.

Séparation de l'ammoniaque et de la potasse. — Lorsque l'ammoniaque et la potasse sont combinées à l'acide chlorhydrique, il suffit, pour les doser, de les précipiter par le bichlorure de platine ; le précipité, contenant un mélange de chloroplatinates de potasse et d'ammoniaque, est recueilli sur un filtre taré, lavé sur un filtre et pesé après dessiccation à 110°. Ce précipité est soumis à la calcination, puis traité par l'eau qui dissout le chlorure de potassium et laisse le platine réduit que l'on pèse ; on détermine ensuite la quantité de chlorure de potassium renfermée dans la liqueur décantée ; le poids de ce sel, multiplié par 3,280 donne celui du chlorure double de platine et de potassium. Le chloroplatinate d'ammoniaque s'obtient par différence. Pour vérifier ce résultat, on multiplie par 1,329 le poids du chlorure de potassium trouvé dans la liqueur ; le nombre obtenu donne la quantité de platine qui correspond au chloroplatinate de potasse ; en déduisant cette quantité du poids total du résidu de platine, on obtient celui du platine laissé par le chloroplatinate d'ammoniaque. Les autres sels de potasse et d'ammoniaque doivent être transformés en chlorures pour effectuer leur dosage.

La séparation de l'ammoniaque et de la soude ou de la lithine s'effectue de la même manière que celle de la potasse et de la soude.

Lorsque la potasse, la soude et l'ammoniaque se trouvent ensemble dans une dissolution, il faut traiter la liqueur par le bichlorure de platine, doser la soude dans le liquide filtré et analyser le précipité, conte-

nant l'ammoniaque et la soude à l'état de précipité, comme il a été dit précédemment.

On peut encore analyser les sels ammoniacaux en les décomposant par un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique et mesurant le volume d'azote qui se produit ; cette analyse s'exécute dans un appareil qui sera décrit à l'article *Analyse des substances organiques azotées*.

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

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HCl .

AzH ³	212,50	31,80
HCl.....	455,70	68,20
	<hr/>	<hr/>
	668,20	100,00

Le chlorhydrate d'ammoniaque, appelé souvent *sel ammoniac*, cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se groupent sous forme de barbes de plume, et plus rarement en cubes ou en octaèdres ; sa saveur est piquante ; il n'a pas d'odeur sensible ; sa densité est égale à 1,45.

100 parties d'eau dissolvent 36 parties de sel ammoniac à la température de 18° ; 100 parties d'eau à 100° en dissolvent 89 parties.

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 : 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

assez basse ; l'étain, le zinc, le fer, agissent sur le sel ammoniac à une température plus élevée : l'expérience se fait facilement en introduisant le mélange dans un petit ballon A (fig. 115) auquel on adapte un

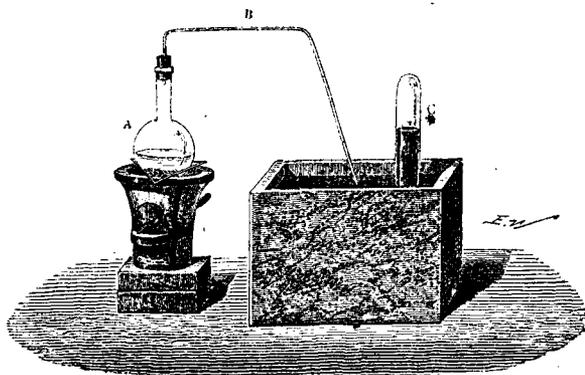


Fig. 115.

tube recourbé B qui s'engage sous une cloche C pleine de mercure ; on recueille ainsi 6 volumes d'hydrogène pour 2 volumes d'azote.

Presque tous les oxydes décomposent le sel ammoniac en donnant naissance à des chlorures métalliques, à de l'azote et à de l'eau. Les oxydes de nickel et de cobalt sont ramenés à l'état métallique quand on les chauffe avec du sel ammoniac.

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

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, il se forme une combinaison particulière que l'eau décompose rapidement en acide chlorhydrique et en sulfate d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

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.

ÉTAT NATUREL. — Le chlorhydrate d'ammoniaque se trouve dans l'urine humaine et dans la fiente de quelques animaux, particulièrement dans celle des chameaux. Il existe en petite quantité dans les environs des volcans, et dans les fissures de certaines mines de houille en combustion.

PRÉPARATION. — On obtient directement le chlorhydrate d'ammoniaque 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.

Ce sel a été pendant longtemps fabriqué exclusivement en Égypte. On l'obtenait dans ce pays en recueillant la suie qui provient de la combustion de la fiente des chameaux. Cette suie est soumise à la calcination dans de grands matras en verre (*fig. 446*) ; par l'action de la chaleur, le sel ammoniac se volatilise et vient se condenser à la partie supérieure des matras : 43 kilogr. de cette suie donnent 3 kilogr. de sel ammoniac.

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

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 de condensation 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.

On peut encore obtenir du sulfate d'ammoniaque en traitant le carbonate d'ammoniaque par le sulfate de fer ou le sulfate de manganèse qui

forment des carbonates de fer ou de manganèse insolubles, et du sulfate d'ammoniaque.

Le sulfate d'ammoniaque étant une fois produit, pour le changer en

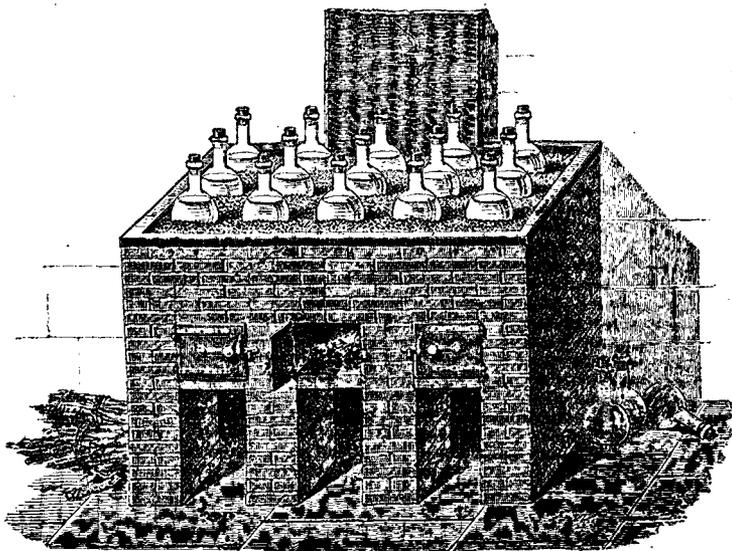


Fig. 116.

chlorhydrate, il suffit de le chauffer avec du chlorure de sodium, qui le transforme en sulfate de soude et en chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilise :



Au lieu d'opérer par la voie sèche, on agit quelquefois sur des dissolutions de sulfate d'ammoniaque et de sel marin. En évaporant une dissolution d'un mélange de ces deux sels, 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, dans de l'acide chlorhydrique du commerce, le carbonate d'ammoniaque produit par distillation.

USAGES. — Le sel ammoniac sert à préparer l'ammoniaque pour les besoins des arts et pour les laboratoires de chimie.

On l'emploie dans la fabrication du sesquicarbonate d'ammoniaque médicinal.

Il sert pour le décapage des métaux, et particulièrement du cuivre ; dans ce cas, l'ammoniaque du chlorhydrate réduit, par son hydrogène, une partie de l'oxyde de cuivre à l'état métallique, et le chlore transforme l'autre partie en protochlorure de cuivre qui se volatilise.

Le sel ammoniac est employé aussi 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 avec de l'eau 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 servant à fixer 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 un ou deux centièmes de soufre.

CHLORURES DOUBLES AMMONIACAUX.

Le chlorhydrate d'ammoniaque forme des sels doubles avec les chlorures de magnésium, de zinc, de cadmium, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, d'étain, de molybdène, d'antimoine, de mercure, d'or, d'iridium, de palladium, de rhodium, etc.

Il s'unit en outre à certains oxydes métalliques.

BROMHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HBr . — IODHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HI .

Ces deux sels présentent beaucoup d'analogie avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Ils sont solubles dans l'eau, cristallisables et volatils : ils sont formés, comme le sel ammoniac, de volumes égaux d'acide et d'ammoniaque.

On les obtient en saturant directement par l'ammoniaque les acides bromhydrique et iodhydrique.

Une dissolution d'iodhydrate d'ammoniaque, exposée au contact de l'air, se transforme en bi-iodhydrate, et la liqueur contient de l'ammoniaque libre. Le bi-iodhydrate, d'ammoniaque peut s'obtenir en saturant d'iode une dissolution concentrée d'ammoniaque.

FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HFl .

On prépare ce sel en distillant dans un appareil de platine ou d'argent un mélange bien sec formé de 1 partie de sel ammoniac et de 2 parties $\frac{1}{4}$ de fluorure de sodium. (BERZELIUS.) Le fluorhydrate d'ammoniaque peut aussi être obtenu directement en saturant l'acide fluorhydrique par l'ammoniaque.

Le fluorhydrate d'ammoniaque cristallise en prismes incolores qui entrent en fusion avant de se sublimer ; il ne s'altère pas à l'air et se dissout facilement dans l'eau.

Il attaque le verre facilement.

On peut graver sur verre en employant une dissolution de fluorhydrate

d'ammoniaque, au lieu d'acide fluorhydrique : on laisse sécher le sel sur le verre, et lorsque son action est produite, on lave à grande eau la pièce gravée.

Le fluorhydrate d'ammoniaque absorbe le gaz ammoniac avec rapidité.

La dissolution de ce sel perd de l'ammoniaque par l'évaporation, et laisse déposer des cristaux grenus, efflorescents, qu'on considère comme un bifluorhydrate d'ammoniaque $AzH^3, (HF)^2$.

HYDROFLUOBORATE D'AMMONIAQUE. AzH, HF, BO^3 .

L'hydrofluoborate d'ammoniaque cristallise en prismes à six pans, terminés par des sommets dièdres ; il a une saveur piquante, analogue à celle du chlorhydrate de la même base, rougit le papier de tournesol, et se dissout avec facilité dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque ; il se dépose sans altération de sa dissolution ammoniacale ; il est volatil et peut être séparé par sublimation de l'excès d'acide borique qu'il contient.

L'hydrofluoborate d'ammoniaque se prépare en distillant un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'hydrofluoborate de potasse, ou mieux encore en ajoutant de l'acide borique à une dissolution de fluorhydrate d'ammoniaque ; de l'ammoniaque se dégage et le sel cristallise par l'évaporation de la liqueur. Dans ce cas l'acide borique, en chassant l'ammoniaque, joue le rôle d'une base forte.

HYDROFLUOSILICATE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3)^3, HF, 2SiF^3$.

L'hydrofluosilicate d'ammoniaque est obtenu en distillant un mélange de sel ammoniac et d'hydrofluosilicate de potasse ou de soude. Ce sel sublimé forme une masse amorphe, soluble dans l'eau d'où il cristallise en prismes à six pans qui, chauffés, se volatilisent sans se fondre.

CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HCy .

Ce sel est incolore ; il cristallise en cubes ; il est volatil et très-soluble dans l'eau ; son odeur est à la fois prussique et ammoniacale ; il est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé de volumes égaux de vapeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, unis sans condensation.

On prépare le cyanhydrate d'ammoniaque : 1° en combinant directement l'ammoniaque avec l'acide cyanhydrique ; 2° en distillant un mélange à équivalents égaux de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque ; 3° en distillant un mélange de 3 parties de sel ammoniac, 2 parties de cyanoferrure de potassium et 10 parties d'eau.

On produit encore du cyanhydrate d'ammoniaque en faisant passer du gaz ammoniac sec sur des charbons placés dans un tube de porcelaine et chauffés au rouge. Il se dégage de l'hydrogène et de l'azote, et si le tube

communiqué avec un ballon condensateur suffisamment refroidi, il se dépose dans ce ballon des cristaux de cyanhydrate d'ammoniaque.

(M. LANGLOIS.)

SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HCyS^2$.

On prépare aisément ce composé en faisant digérer à chaud du soufre avec une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque mêlée d'acide cyanhydrique. L'excès de sulfhydrate d'ammoniaque est chassé par l'ébullition ; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur et à l'évaporer jusqu'à cristallisation.

(M. LIEBIG.)

On peut aussi préparer le sulfocyanhydrate d'ammoniaque en soumettant à la distillation un mélange de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanhydrate d'ammoniaque se rencontre dans les produits de la distillation de la houille. C'est à la présence de ce composé et de traces de fer qu'on doit attribuer la coloration rouge de certains aluns fabriqués avec le sulfate d'ammoniaque provenant des usines à gaz.

SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE HYDROSULFURÉ. $AzH^3,HS,HCyS^2$.

Quand on maintient pendant plusieurs heures à la température de 15° , dans un flacon hermétiquement bouché, un mélange de 100 volumes d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac et d'une dissolution de 16 volumes de sulfure de carbone dans 40 volumes d'alcool, il se dépose des cristaux de sulfocarbonate d'ammoniaque ; l'eau mère, entourée de glace, abandonne de longs cristaux d'un jaune-citron, qui se décomposent immédiatement au contact de l'eau et sont représentés par la formule :



On obtient un composé particulier en traitant, par le chlore, le sulfocyanhydrate d'ammoniaque hydrosulfuré. On dissout 1 partie de ce sel dans 6 parties d'eau, et l'on ajoute peu à peu de l'eau de chlore à cette dissolution. Il se forme un abondant précipité blanc par l'agitation ; mais ce précipité étant décomposé par le chlore, on a soin de ne pas employer un excès de ce réactif.

Le précipité, lavé et séché, est incolore, inodore, très-peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau bouillante le décompose en formant de l'acide sulfocyanhydrique. On peut l'obtenir sous forme de lamelles cristallines par l'évaporation de sa dissolution dans l'éther. Avec les bases il donne des mélanges de sulfures et de sulfocyanures.

La composition de ce corps est représentée par la formule $C^2AzH^2S^4$; on peut le considérer comme une combinaison d'acide sulfhydrique et de sulfocyanogène ou d'acide persulfocyanhydrique :



On obtient un composé qui ne diffère du précédent que par 1 équivalent de soufre qu'il contient en plus, en décomposant, par l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, le sulfocyanhydrate d'ammoniaque hydrosulfuré. Le composé $C^2AzH^2S^3 = (CyS^2,H),HS$ est un liquide oléagineux, incolore, que l'eau décompose rapidement, et qui produit avec les bases des combinaisons qu'on peut représenter par $(CyS^2,H),MS$.
(M. ZEISE.)

MELLONHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,C^6Az^4H .

Le mellonhydrate d'ammoniaque est préparé en décomposant le mellonure de baryum par le carbonate d'ammoniaque. Il se dépose, par l'évaporation de la liqueur, en cristaux qui ressemblent au mellonure de potassium, et contiennent de l'eau de cristallisation qui peut être expulsée à une chaleur convenable. Exposé à une température plus élevée, le sel anhydre perd de l'ammoniaque; le résidu jaunit et donne en dernier lieu les mêmes produits de décomposition que l'acide mellonhydrique.

(BERZELIUS.)

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

Lorsqu'on fait arriver dans un flacon maintenu à une température très-basse un courant de gaz acide sulfhydrique sec et de gaz ammoniac sec et en excès, il se produit un composé blanc formé de 2 volumes d'ammoniaque et de 1 volume d'hydrogène sulfuré, qui a pour formule :



Si, au contraire, l'hydrogène sulfuré est employé en excès, les deux gaz s'unissent à volumes égaux et produisent une combinaison représentée par $AzH^3,2HS$; dans la théorie de l'ammonium, ce corps est un *sulfhydrate de sulfure d'ammonium* ayant pour formule :



et correspondant par sa composition au sulfhydrate de sulfure de potassium KS,HS .

On connaît encore d'autres combinaisons d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, mais on peut les considérer comme des mélanges des deux composés précédents.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HS .

AzH^3	212,50	50,00
HS	212,50	50,00
	<hr/>	<hr/>
	425,00	100,00

Le sulfhydrate d'ammoniaque préparé à une basse température et à l'abri de l'air, avec un excès de gaz ammoniac, se présente en aiguilles ou

en belles lames cristallines blanches, très-volatiles, d'une saveur à la fois piquante et sulfureuse ; il est considéré comme un violent poison.

Exposé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, prend une coloration jaune en se changeant en sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque (polysulfure d'ammonium), puis successivement en hyposulfite, en sulfite ou en sulfate d'ammoniaque.

La dissolution aqueuse du sulfhydrate d'ammoniaque est incolore. On s'en sert comme réactif ; on la prépare ordinairement en divisant une dissolution d'ammoniaque en deux parties égales, faisant passer dans l'une de ces parties de l'acide sulfhydrique jusqu'à refus et y ajoutant ensuite l'autre partie qui a été mise en réserve :



mêlé avec AzH^3 donne en effet $2(\text{AzH}^3, \text{HS})$.

On peut aussi préparer le sulfhydrate d'ammoniaque par double décomposition, en traitant le carbonate d'ammoniaque par une dissolution froide et concentrée de monosulfure de baryum.

SULFHYDRATES SULFURÉS D'AMMONIAQUE.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se combine, soit directement, soit indirectement, avec plusieurs équivalents de soufre, pour former : 1° un sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré $\text{AzH}^3, \text{HS}, \text{S}$, ou bisulfure d'ammonium AzH^4S^2 ; 2° un sulfhydrate trisulfuré $\text{AzH}^3, \text{HS}, \text{S}^3$, ou quadrisulfure d'ammonium AzH^4S^4 ; 3° un sulfhydrate quadrisulfuré $\text{AzH}^3, \text{HS}, \text{S}^4$, ou pentasulfure d'ammonium AzH^4S^5 ; 4° un sulfhydrate sextisulfuré $\text{AzH}^3, \text{HS}, \text{S}^6$, ou heptasulfure d'ammonium AzH^4S^7 .

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE MONOSULFURÉ. $\text{AzH}^3, \text{HS}, \text{S}$.

AzH^3	212,50	34,00
HS	212,50	34,00
S	200,00	32,00
	<hr/>		<hr/>
	625,00	100,00

Ce composé est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté. On l'obtient anhydre, sous la forme de cristaux jaunes volumineux, en faisant passer simultanément des vapeurs de soufre et de sel ammoniac dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et communiquant par une allonge avec un récipient qu'on entoure d'un mélange de glace et de sel. Le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré se condense dans ce récipient.

Le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré est très-déliquescent, et se convertit, sous l'influence de l'humidité, en un liquide d'un jaune foncé. Les acides, même les plus faibles, le décomposent, précipitent du soufre, et dégagent de l'hydrogène sulfuré.

*Ce composé peut être obtenu hydraté, en exposant à l'air le corps

anhydre, ou mieux en distillant un mélange de 1 partie de sel ammoniac, 1 partie de chaux et 1/2 partie de soufre.

Le liquide jaune, oléagineux, très-volatil, qui résulte de cette dernière réaction, est connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Boyle*. On ne doit pas le considérer comme formé uniquement d'eau et de sulfhydrate monosulfuré d'ammoniaque ; il est mêlé ordinairement d'autres composés plus sulfurés.

La liqueur fumante de Boyle a une odeur fétide ; elle répand à l'air des fumées blanches qui sont principalement formées d'hyposulfite d'ammoniaque.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE TRISULFURÉ. AzH^3, HS, S^3 .

Ce corps a été obtenu en faisant passer alternativement de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique dans l'eau mère du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré ; il se présente sous la forme de gros cristaux translucides qui sont solubles dans l'alcool. (M. FRITZSCHE.)

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE QUADRISULFURÉ. AzH^3, HS, S^4 .

Ce composé se prépare en mélangeant du soufre avec une dissolution aqueuse concentrée de sulfhydrate ou de bisulfhydrate d'ammoniaque, et en faisant arriver successivement dans cette dissolution du gaz ammoniac et de l'acide sulfhydrique. Cette manière d'opérer a pour objet de concentrer la liqueur en augmentant la proportion de sulfhydrate d'ammoniaque, et de permettre ainsi à une grande quantité de soufre d'entrer en combinaison. Au bout d'un certain temps, la dissolution se prend en un magma cristallin, que l'on dissout dans l'eau chaude ; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose de beaux prismes à quatre pans d'une couleur jaune, dont la composition correspond à la formule AzH^3, HS, S^4 .

Ce corps se dissout dans l'eau sans s'altérer, lorsque la dissolution est faite à l'abri de l'air et de l'acide carbonique. Il présente les réactions générales des polysulfures, et s'altère à l'air avec la même rapidité que le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré. (M. FRITZSCHE.)

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SEXTISULFURÉ. AzH^3, HS, S^6 .

Ce composé se forme par la décomposition spontanée du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré.



Comme cette décomposition est fort lente, on prépare plus facilement le sulfhydrate d'ammoniaque sextisulfuré en dissolvant le sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré dans son eau mère, et laissant refroidir la liqueur chaude sous une cloche, à l'abri du contact de l'air. Il se dépose bientôt des cristaux d'un rouge rubis.

Le sulfhydrate d'ammoniaque sextisulfuré possède presque toutes les

propriétés du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré. Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier corps, et moins facilement altérable à l'air, surtout quand on le conserve à l'abri des rayons directs de la lumière.

SULFOSELS AMMONIACAUX.

Le sulfhydrate d'ammoniaque (sulfure d'ammonium) s'unit au sulfure de carbone, aux sulfures d'arsenic, aux sulfures de tungstène, de molybdène, de tellure, etc., pour former des *sulfofels ammoniacaux*.

Un des sulfofels ammoniacaux les plus remarquables est le sulfo-carbonate d'ammoniaque AzH^3, HS, CS^2 , qu'on obtient en faisant agir 1 partie (en volume) de sulfure de carbone sur 10 parties d'alcool anhydre saturé de gaz ammoniac; le mélange, entouré de glace fondante, laisse déposer des cristaux jaunes, solubles dans l'eau et volatils sans décomposition. Quand on traite le sulfure de carbone par l'ammoniaque en présence de l'eau, on obtient un mélange de carbonate et de sulfocarbonate d'ammoniaque.

Le sulfure de carbone et le gaz ammoniac peuvent se combiner directement et former un composé jaune-citron qui se change au contact de l'eau en sulfocarbonate d'ammoniaque.

AZOTATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HO, AzO^5 .

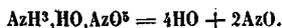
AzH^3	212,50	21,25
HO	112,50	11,25
AzO^5	675,00	67,50
	<hr/>		<hr/>
	1000,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — Ce sel, connu autrefois sous le nom de *nitrum flammans*, cristallise en aiguilles longues et flexibles, qui s'accroissent ordinairement et forment des cannelures. Si la cristallisation se fait avec lenteur, on obtient de beaux prismes à base hexagonale, semblables à ceux du nitre et qui sont d'une transparence parfaite.

L'azotate d'ammoniaque a une saveur piquante; il est légèrement déliquescent, soluble dans la moitié de son poids d'eau à 18°; sa dissolution saturée, qui bout à 164°, contient, sur 100 parties, 47,8 de sel et 52,2 d'eau. Ce sel est un de ceux qui produisent le plus grand abaissement de température en se dissolvant dans l'eau, et peut être employé pour former de la glace: sa dissolution aqueuse concentrée, mêlée avec de l'eau, produit encore du froid. (GAY-LUSSAC.)

L'azotate d'ammoniaque est toujours anhydre, quelle que soit la température à laquelle on l'ait fait cristalliser. Il entre en fusion vers 200°, et se prend par le refroidissement en une masse opaque.

Entre 230 et 250° il se décompose en eau et en protoxyde d'azote:



Quand ce sel est pur et qu'on le chauffe avec beaucoup de précaution,

il ne donne que de l'eau et du protoxyde d'azote ; mais si la décomposition est faite avec rapidité, et qu'on porte le sel à une température trop élevée, le vase distillatoire se remplit d'une fumée blanche, et le protoxyde d'azote qui se dégage est mêlé d'ammoniaque, de bi-oxyde d'azote, et, suivant quelques chimistes, d'azote libre et d'acide hypo-azotique.

En présence de la mousse de platine, l'azotate d'ammoniaque se décompose vers 170° en eau, en azote et en acide azotique.

(MM. MILLON, REISET.)

Cette décomposition est représentée par l'équation suivante :



L'azotate d'ammoniaque, projeté dans un creuset chauffé au rouge, s'enflamme subitement en produisant un léger sifflement et une lueur jaunâtre ; l'inflammation est due à la combinaison rapide de l'oxygène de l'acide azotique avec l'hydrogène de l'ammoniaque. Ce sel fait brûler avec beaucoup de vivacité la plupart des matières organiques et même le charbon.

Traité par l'acide sulfurique en excès et très-concentré, l'azotate d'ammoniaque 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 peut obtenir 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.

L'azotate d'ammoniaque prend naissance quand on soumet à l'action de la chaleur ou de l'électricité un mélange d'azote et d'oxygène avec un excès d'hydrogène, ou bien lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans de l'acide azotique étendu d'eau.

L'azotate d'ammoniaque se forme encore quand on fait agir l'acide azotique sur certains métaux, et surtout sur l'étain.

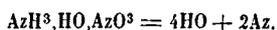
AZOTATES AMMONIACAUX DOUBLES.

L'azotate d'ammoniaque forme un grand nombre de sels doubles en s'unissant à d'autres azotates. Il se combine aussi avec des oxydes métalliques ammoniacaux.

Les principaux azotates ammoniacaux doubles sont ceux de cobalt, de nickel, d'étain et de mercure.

AZOTITE D'AMMONIAQUE. $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AzO}^3$.

Ce sel est très-soluble dans l'eau. Il cristallise en aiguilles confuses. La chaleur le décompose en eau et en azote :



L'acide sulfurique concentré en opère aussi la décomposition et dégage de l'azote.

La dissolution d'azotite d'ammoniaque peut être évaporée à la température ordinaire sans que ce sel éprouve aucune altération, mais elle laisse dégager de l'azote quand on la fait bouillir ; cette dissolution est souvent employée dans les laboratoires pour préparer de l'azote.

On obtient l'azotite d'ammoniaque par double décomposition en traitant le sulfate d'ammoniaque par l'azotite de plomb. On prépare encore l'azotite d'ammoniaque en dissolvant de l'acide hypo-azotique dans de l'ammoniaque ; il se forme ainsi un mélange d'azotate et d'azotite.

On peut encore obtenir l'azotite d'ammoniaque en faisant arriver dans de l'ammoniaque liquide le gaz rutilant qu'on produit en dissolvant l'amidon dans l'acide azotique.

Un mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution dans l'eau dégage en abondance de l'azote lorsqu'on le fait bouillir ; il se forme évidemment dans ce cas de l'azotite d'ammoniaque qui se décompose ensuite par l'ébullition.

CHLORATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,ClO^5 .

Le chlorate d'ammoniaque se prépare en mélangeant du chlorate de potasse pulvérisé avec une dissolution d'hydrofluosilicate d'ammoniaque ; le chlorate de potasse doit être ajouté, par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'hydrofluosilicate de potasse. La dissolution, évaporée à une douce chaleur, laisse déposer le chlorate d'ammoniaque en aiguilles déliées, très-solubles dans l'eau et l'alcool ; il cristallise également sous forme de lames comme le sel de potasse. Le chlorate d'ammoniaque ne doit pas être conservé à l'état solide, car il est peu stable : un seul cristal donne lieu à une détonation d'une violence extrême : il se dégage du chlore, de l'azote, et de l'acide hypo-azotique. Le chlorate d'ammoniaque, conservé pendant quelques jours, jaunit, puis dégage un gaz qui irrite les yeux et les narines, et détone ensuite spontanément soit qu'on le conserve dans un vase ouvert, ou dans un vase hermétiquement fermé. La cause de ce phénomène semble tenir à ce que l'hydrogène de l'ammoniaque s'unit à l'oxygène de l'acide pour former de l'eau, pendant que l'azote et le chlore donnent naissance à du chlorure d'azote ; en même temps une autre portion de l'acide chlorique devient libre et se décompose aussitôt avec dégagement de lumière en raison de la tendance du chlorure d'azote à faire explosion. Le chlorate d'ammoniaque en dissolution se décompose, par l'ébullition, en dégageant du chlore et de l'azote.

(WONFOR.)

PERCHLORATE D'AMMONIAQUE AzH^3,HO,ClO^7 .

Le perchlorate d'ammoniaque cristallise en prismes droits, transparents, terminés par des sommets dièdres. Il exige 5 parties d'eau pour se

dissoudre; l'alcool le dissout aussi, mais en petite quantité. L'acide perchlorique précipite le perchlorate d'ammoniaque de sa dissolution, parce que celui-ci est peu soluble dans une liqueur acide. On l'obtient en saturant l'acide perchlorique par le carbonate d'ammoniaque. (BERZELIUS.)

CHLORITE ET HYPOCHLORITE D'AMMONIAQUE.

Ces deux sels se préparent en saturant les acides chloreux et hypochloreux par l'ammoniaque. Leurs solutions blanchissent les couleurs végétales, même lorsque l'ammoniaque est en excès. Il n'a pas encore été possible d'obtenir ces deux sels à l'état solide sans altération.

BROMATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,BrO^5 .

Ce sel cristallise en petits cristaux incolores, qui paraissent appartenir au système régulier; ce sel possède une saveur piquante. Par la plus petite élévation de température, le bromate d'ammoniaque détone violemment.

Le bromate d'ammoniaque s'obtient en saturant l'acide bromique par le carbonate d'ammoniaque, ou en précipitant le bromate de baryte par le carbonate d'ammoniaque.

IODATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HO,I O^5$.

L'iodate d'ammoniaque cristallise en petits cubes brillants, anhydres, peu solubles dans l'eau. Ce sel exige pour se dissoudre 38 p. 1/2 d'eau à 15°; mais il se dissout dans 60 p. 100 d'eau. Exposé à une température de 150°, il se décompose en eau, iode, azote et oxygène.

PERIODATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HO,I O^7,4HO$.

Une dissolution d'acide periodique, versée dans de l'ammoniaque liquide, donne immédiatement naissance à un précipité soluble dans une grande quantité d'eau. La liqueur qui en résulte abandonne, par une évaporation ménagée, des cristaux bien déterminés dont la forme est celle d'un prisme rhomboïdal. Ils rougissent le papier de tournesol et se dissolvent facilement dans l'eau aiguisée d'acide azotique. L'azotate d'argent produit dans cette dissolution un précipité jaune orangé, entièrement soluble dans l'acide azotique. Le periodate d'ammoniaque, chauffé dans un tube de verre, se décompose avec explosion. (M. LANGLOIS.)

SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,SO^3 .

AzH ³	212,50	25,75
HO.....	112,50	13,63
SO ³	500,00	60,62
	<u>825,00</u>	<u>100,00</u>

On rencontre le sulfate d'ammoniaque en petite quantité dans l'acide borique naturel et dans quelques schistes alumineux.

Ce sel est incolore, d'une saveur amère et très-piquante, 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. Il est insoluble dans l'alcool.

Il forme un grand nombre de sels doubles isomorphes avec les sels de potasse correspondants : dans ces sels, 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau, ou bien 1 équivalent d'oxyde d'ammonium AzH^4O , remplace à la manière ordinaire 1 équivalent de potasse.

Le sulfate d'ammoniaque fond à 140° et résiste à toute décomposition jusqu'à 180° ; au delà de ce terme, il abandonne de l'ammoniaque, et se transforme en bisulfate ; ce dernier sel se détruit à son tour, et produit de l'azote de l'eau et du sulfite acide d'ammoniaque qui se sublime.

Le sulfate d'ammoniaque forme un grand nombre de sels doubles dont les plus importants sont indiqués dans le tableau suivant :

Sulfate d'ammoniaque et d'alumine.....	[AzH ³ ,HO,SO ³],[Al ² O ³ ,(SO ³) ³],24HO ;
— et de magnésie.....	(AzH ³ ,HO,SO ³),(MgO,SO ³),7HO ;
— et de sesqui-oxyde de fer.	[AzH ³ ,HO,SO ³],[Fe ² O ³ ,(SO ³) ³],24HO ;
— et de protoxyde de fer....	(AzH ³ ,HO,SO ³),(FeO,SO ³),7HO ;
— et de sesqui-oxyde de man-	
ganèse.....	[AzH ³ ,HO,SO ³],[Mn ² O ³ ,(SO ³) ³],24HO ;
— et de protoxyde de manganèse.....	(AzH ³ ,HO,SO ³),(MnO,SO ³),7HO ;
— et de zinc.....	(AzH ³ ,HO,SO ³),(ZnO,SO ³),7HO ;
— et de nickel.....	(AzH ³ ,HO,SO ³),(NiO,SO ³),7HO ;
— et de cuivre.....	(AzH ³ ,HO,SO ³),(CuO,SO ³),7HO.

Le sulfate d'ammoniaque s'unit aussi avec un grand nombre d'oxydes métalliques.

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

On prépare le sulfate d'ammoniaque dans les arts, en décomposant le sulfate de chaux ou le sulfate de fer par le carbonate d'ammoniaque impur provenant de la distillation de matières animales : le liquide brun qui se forme est évaporé à siccité ; le produit de cette évaporation est légèrement grillé et repris par l'eau, qui laisse les matières organiques

décomposées par le grillage, et dissout le sulfate d'ammoniaque qui se dépose ensuite par l'évaporation en cristaux incolores.

Les urines putréfiées, les eaux vannes, les eaux de condensation du gaz d'éclairage, servent aussi à la préparation du sulfate d'ammoniaque.

USAGES. — Le principal usage du sulfate d'ammoniaque consiste dans la fabrication de l'alun ammoniacal. On s'en sert aussi comme engrais.

BISULFATE D'AMMONIAQUE, $AzH^3,HO,(SO^2)^2,HO$.

Ce sel est déliquescent, facilement cristallisable, soluble dans l'alcool. Lorsqu'on sature par les alcalis l'excès d'acide qu'il renferme, on obtient des sels doubles qui sont très-stables et cristallisent aisément.

On prépare le bisulfate d'ammoniaque en unissant 1 équivalent d'acide sulfurique à 1 équivalent de sulfate neutre d'ammoniaque ou à 1/2 équivalent d'ammoniaque.

SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE. $AzH^3,HO,SO^3,NaO,SO^3,4HO$.

On l'obtient en évaporant la dissolution des deux sels jusqu'à cristallisation. Les cristaux qui se forment dérivent du prisme droit rhomboïdal.
(M. MITSCHERLICH.)

SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE LITHINE.

Ce sel double cristallise en tables et laisse, après la calcination, du sulfate de lithine pur.

SULFITES D'AMMONIAQUE.

L'acide sulfureux forme deux combinaisons avec l'ammoniaque. Le sulfite neutre AzH^3,HO,SO^2,HO , se prépare en faisant arriver du gaz acide sulfureux dans de l'ammoniaque caustique, presque jusqu'à saturation, en ayant soin de placer la liqueur dans un mélange réfrigérant, pour éviter une trop grande élévation de température. Par le refroidissement, le sel cristallise en prismes à six pans à sommet hexaèdre, solubles dans 1 p. d'eau froide et possédant une saveur à la fois âcre, salée et sulfureuse. Exposé à l'action de la chaleur, il décrépité, perd de l'ammoniaque et se transforme en bisulfite qui se sublime. Abandonné au contact de l'air, il se change peu à peu en sulfate.

Le bisulfite d'ammoniaque $AzH^3,HO,(SO^2)^2$, se forme soit en soumettant le sel précédent à l'action de la chaleur, soit en ajoutant 1 équivalent d'acide sulfureux à la dissolution de ce sel. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool.

HYPOSULFATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,S^2O^3,HO .

L'hyposulfate d'ammoniaque se présente sous la forme de cristaux prismatiques, inaltérables à l'air et solubles dans l'eau. On l'obtient en décomposant le sulfate de manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque.

HYPOSULFITE D'AMMONIAQUE. AzH^3HO, S^2O^2 .

L'hyposulfite d'ammoniaque se prépare en précipitant l'hyposulfite de chaux par le carbonate d'ammoniaque. La liqueur résultant de cette double décomposition donne, par l'évaporation, des écailles rhomboïdales. Ces cristaux sont déliquescents. Soumis à la distillation, ils donnent de l'ammoniaque, de l'eau, du soufre et un sublimé cristallin qui est formé de sulfate, de sulfite et d'hyposulfite d'ammoniaque.

SÉLÉNITES D'AMMONIAQUE.

Le *sélénite neutre d'ammoniaque*, AzH^3HO, SeO^2 , est obtenu en dissolvant l'acide sélénieux dans un léger excès d'ammoniaque concentrée, et exposant la dissolution, dans un vase ouvert, à un endroit chaud. Cette dissolution dépose peu à peu des cristaux très-déliquescents.

Le *bisélénite d'ammoniaque*, $AzH^3HO, (SeO^2)^2$, se forme lorsque la dissolution saline est abandonnée à elle-même; de l'ammoniaque se volatilise, et il se dépose une masse cristalline rayonnée. Si l'on expose le sel précédent à l'action de la chaleur, il se forme du *quadrisélénite d'ammoniaque*, $AzH^3HO, (SeO^2)^4$, sel très-déliquescent. Le sélénite d'ammoniaque, chauffé dans une cornue de verre, se décompose avec effervescence; il se dégage de l'hydrogène qui réduit l'acide sélénieux, puis de l'azote et de l'eau qui entraîne une petite quantité de quadrisélénite d'ammoniaque.

TELLURATES D'AMMONIAQUE.

L'acide tellurique se combine en trois proportions avec l'ammoniaque.

Le *tellurate neutre d'ammoniaque*, AzH^3HO, TeO^3 , s'obtient en arrosant de l'acide tellurique pulvérisé avec de l'ammoniaque; il se forme une masse blanche que l'on dissout, à chaud, dans l'ammoniaque. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer le sel neutre en flocons blancs non cristallins.

Ce sel desséché est blanc et d'un aspect terreux; il est soluble dans l'eau. Il peut être obtenu cristallisé en le précipitant de sa dissolution ammoniacale concentrée par une addition de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le *bitellurate d'ammoniaque*, $AzH^3HO, (TeO^3)^2$, est préparé en mêlant une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque avec une dissolution de bitellurate de potasse; ce sel se précipite sous la forme d'une masse visqueuse.

Le *quadritellurate d'ammoniaque*, $AzH^3HO, (TeO^3)^4$, est obtenu en précipitant une dissolution concentrée de quadritellurate de soude par du chlorhydrate d'ammoniaque.

Il se dépose en flocons que l'eau dissout difficilement et qui sont complètement insolubles dans l'alcool. Chauffé, il fond, se boursoufle, laisse dégager de l'eau, mais reste incolore.

TELLURITE D'AMMONIAQUE.

L'acide tellureux ne se combine pas directement avec l'ammoniaque ; on obtient un quadritellurite d'ammoniaque $AzH^3,HO,(TeO^2)^4,5HO$, en dissolvant à chaud du chlorure de tellure dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque et ajoutant à la liqueur encore chaude du chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme ainsi un précipité lourd, grenu et amorphe qui se décompose sous l'influence de la chaleur en ammoniaque, en eau et en acide tellureux. (BERZELIUS.)

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE CARBONIQUE.

L'acide carbonique forme, avec l'ammoniaque et l'eau, des combinaisons nombreuses qui ont été examinées avec soin par M. H. Rose.

Avant les expériences de cet habile chimiste, on croyait qu'il n'existait que trois carbonates d'ammoniaque, correspondant par leur composition aux trois carbonates de potasse ou de soude.

M. H. Rose a démontré que le carbonate neutre d'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque anhydre AzH^3,CO^2 s'unissent en un grand nombre de proportions avec le bicarbonate d'ammoniaque ; il paraît même que ces composés peuvent se combiner avec un quadricarbonate d'ammoniaque.

Les carbonates d'ammoniaque sont décomposés par la chaux comme les carbonates de potasse et de soude ; la liqueur retient en dissolution une certaine quantité de chaux. (PELOUZE.)

CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,CO^2 .

Le carbonate neutre d'ammoniaque n'est pas connu jusqu'à présent à l'état de liberté, mais il peut être obtenu en dissolution dans l'eau et dans l'alcool, et surtout en combinaison avec le bicarbonate d'ammoniaque.

Cependant, il paraît qu'une dissolution alcoolique de sesquicarbonate d'ammoniaque, soumise à l'ébullition, donne, par le refroidissement, du carbonate neutre d'ammoniaque presque pur. (M. HUMFELD.)

CARBONATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE. AzH^3,CO^2 .

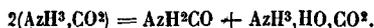
Le gaz ammoniac et l'acide carbonique gazeux s'unissent avec lenteur, et produisent une poudre blanche, cristalline, d'une densité égale à 0,902, formée de 2 volumes d'ammoniaque et de 1 volume d'acide carbonique. Ce corps peut donc être représenté par AzH^3,CO^2 . On voit qu'il diffère du carbonate neutre d'ammoniaque par 1 équivalent d'eau ; il appartient sans doute à la classe des amides.

Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se dissout et se transforme en un mélange d'ammoniaque libre et de bicarbonate d'ammoniaque.

Son odeur est ammoniacale : lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se sublime sans altération. 1 volume de ce composé est formé de 1/3 de volume d'acide carbonique et de 2/3 de volume de gaz ammoniac.

(M. H. ROSE, M. BINEAU.)

Quelques chimistes considèrent le composé AzH^3,CO^2 , comme une combinaison de carbonamide AzH^2,CO avec le carbonate neutre d'ammoniaque. En effet :



SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3)^2,(HO)^2,(CO^2)^3$.

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 de 1 partie de carbonate de chaux et de 2 parties de sel ammoniac ; on l'introduit dans une cornue de grès que l'on remplit aux trois quarts et qu'on chauffe modérément ; bientôt les deux sels se décomposent réciproquement ; il se dégage de l'eau, du gaz ammoniac et du sesquicarbonat 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 avec des linges mouillés. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on détache le sesquicarbonat du récipient. Ce sel est conservé dans des flacons bien bouchés. Lorsqu'on s'est servi de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque impurs, on obtient un produit coloré qu'il faut soumettre à une nouvelle sublimation. 1 kilogramme de sel ammoniac donne 700 à 800 grammes de sesquicarbonat d'ammoniaque.

On se sert également, pour fabriquer ce sel, d'une marmite en fer A

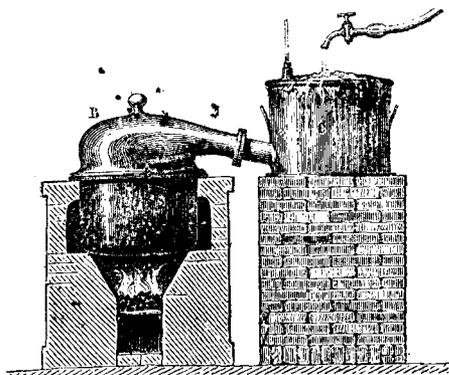


Fig. 117.

(fig. 117), surmontée d'un chapiteau en plomb B qui communique avec un récipient cylindrique du même métal C. C'est dans ce récipient, continuellement refroidi par un courant d'eau froide, que vient se condenser le sel ammoniacal.

Il est facile de se rendre compte du dégagement de l'ammoniaque dans l'opération précédente, en se rappelant que les sels employés

pour la préparation du sesquicarbonat d'ammoniaque sont neutres,

tandis que ce dernier sel contient 1 équivalent 1/2 d'acide carbonique pour un seul équivalent d'ammoniaque.

Le sesquicarbonatè d'ammoniaque ayant pour formule :



peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre et de bicarbonate d'ammoniaque. En effet :



L'action de l'eau sur le sesquicarbonatè d'ammoniaque semble confirmer cette manière de voir. Lorsqu'on traite, en effet, ce sel par de petites quantités d'eau froide, le carbonate neutre se dissout, tandis qu'il reste, des cristaux grenus de bicarbonate d'ammoniaque. Le sesquicarbonatè d'ammoniaque conservé dans des vases mal fermés perd de l'ammoniaque et du carbonate neutre d'ammoniaque et se transforme lentement en bicarbonate.

La réaction du sesquicarbonatè d'ammoniaque est fortement alcaline ; sa saveur est caustique et piquante, son odeur ammoniacale très-prononcée. Il cristallise avec 5 équivalents d'eau à une température voisine de 0° ; on l'obtient sous la forme de gros octaèdres transparents à base rhombe. Il existe donc deux états d'hydratation du sesquicarbonatè d'ammoniaque ; nous avons vu, en effet, que le sel obtenu par voie sèche ne renferme que 2 équivalents d'eau.

La chaleur décompose le sesquicarbonatè d'ammoniaque en acide carbonique et en deux sels ammoniacaux de composition et de volatilité différentes.

(M. H. ROSE.)

Le carbonate le moins volatil ; celui qui s'est condensé le plus près du vase distillatoire, a pour composition :



Le second sel, qui est plus volatil que le précédent, a pour composition :



On peut le considérer comme formé de carbonate neutre d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque anhydre :



La décomposition du sesquicarbonatè d'ammoniaque par la chaleur s'opère dès le commencement de la distillation et avant même que le sel soit entré en fusion ; en continuant à le chauffer, il se liquéfie ; et si dans cet état on l'abandonne au refroidissement, il s'en dépose des cristaux qui sont identiques avec ceux que l'on obtient en faisant cristalliser le sesquicarbonatè dans l'eau et qui contiennent 5 équivalents d'eau.

L'eau mère d'où l'on a séparé ces cristaux renferme en dissolution du carbonate neutre d'ammoniaque.

Plusieurs autres carbonates se forment par la distillation du sel qui a pour formule :



ou bien en arrêtant la distillation et faisant cristalliser la masse saline en-fusion.

Ces sels ont pour composition :

- 1° $(\text{AzH}^3)^4, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^5, 8\text{HO}$;
- 2° $(\text{AzH}^3)^4, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^5, \text{HO}$;
- 3° $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^2, 2\text{HO}$;
- 4° $(\text{AzH}^3)^4, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^7, 8\text{HO}$.

Enfin, quand on fait évaporer dans le vide une dissolution de sesquicarbonatc d'ammoniaque à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique concentré, une partie de l'ammoniaque est absorbée par cet acide, et il reste un sel qui a pour composition $(\text{AzH}^3)^4, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^9, 5\text{HO}$, et qu'on peut considérer comme composé de 1 équivalent de quadricarbonatc = $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^4, 3\text{HO}$, de 2⁹ équivalents de bicarbonatc = $2(\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^2, \text{HO})$ et de 1 équivalent de carbonatc neutre = $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{CO}^2$.

(M. H. ROSE.)

Depuis, on a avancé qu'il existe seulement deux carbonates ammoniacaux qui doivent être admis comme espèces incontestables, ce sont :

$(\text{AzH}^3\text{O}), (\text{CO}^2)^3, 3\text{HO}$ prisme rhombique (analogue au natron).

• $(\text{AzH}^3\text{O}), (\text{CO}^2)^3, \text{HO}$, prisme rhombique (analogue au bicarbonatc de potasse).

Ces analogies existent pour la composition et non pour la forme cristalline. Il est donc probable que l'on trouvera plus tard que le bicarbonatc de potasse et le bicarbonatc d'ammoniaque sont tous deux dimorphes.

(M. H. DEVILLE.)

BICARBONATE D'AMMONIAQUE. $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^2, \text{HO}$.

Ce sel existe sous trois états d'hydratation :

1° Le sel ordinaire $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^2, \text{HO}$;

2° Le sel formé par la distillation de $(\text{AzH}^3)^4, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^5$, qui a pour composition, comme nous l'avons vu précédemment :



3° Enfin un troisième sel que l'on produit en dissolvant le sesquicarbonatc d'ammoniaque dans l'eau bouillante, et en fermant rapidement le vase qui contient la dissolution, pour que l'acide carbonique ne puisse se dégager. Ce composé cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en larges prismes transparents, dérivés d'un octaèdre à base rhombe, qui ont pour composition $(\text{AzH}^3)^2, (\text{HO})^2, (\text{CO}^2)^4, 3\text{HO}$.

Le bicarbonatc d'ammoniaque ordinaire se prépare en faisant arriver de l'acide carbonique en excès dans de l'ammoniaque liquide ou dans une dissolution concentrée de sesquicarbonatc d'ammoniaque du com-

merce. On l'obtient encore avec facilité en lavant le sesquicarbonatè d'ammoniaque, préalablement pulvérisé, avec de l'alcool à 90 centièmes, qui dissout le carbonatè neutre et laisse pour résidu le bicarbonatè. L'eau froide donnerait un résultat semblable au précédent, mais elle dissoudrait une quantité considérable de bicarbonatè.

Le bicarbonatè d'ammoniaque est isomorphe avec le bicarbonatè 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 : l'eau bouillante l'altère et en dégage de l'acide carbonique.

USAGES DES CARBONATES D'AMMONIAQUE. — Les carbonatès ammoniacaux sont employés comme réactifs dans les laboratoires ; en médecine on se sert du *sel volatil d'Angleterre* (sesquicarbonatè) comme d'un excitant très-énergique.

On emploie les carbonatès d'ammoniaque dans la fabrication des autres sels ammoniacaux.

MELLITATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,C^2O^3 .

Le mellitatè d'ammoniaque se présente sous la forme de gros cristaux transparents, qui prennent deux formes cristallines différentes dérivant l'une et l'autre d'un prisme droit rhomboidal. Sous les deux formes cristallines, le sel a une réaction acide, et il est au même degré de saturation ; alors, il renferme deux proportions d'eau différentes, ou présente un cas de dimorphisme, qu'on a remarqué dans plusieurs autres sels, suivant qu'ils cristallisent par le refroidissement ou par une évaporation lente à $+ 25^\circ$ et $+ 35^\circ$. L'un de ces sels se conserve longtemps à l'air sans altération ; il devient ensuite d'un blanc laiteux, opaque, mais sans perdre sa forme. L'autre, dès qu'on le retire de la liqueur, et même quelquefois pendant qu'il reste encore dans la liqueur, devient opaque, granuleux, soit qu'on le place sur un papier pour être desséché, soit qu'on le renferme dans un tube bouché ; et ce changement a lieu sans qu'il y ait élimination sensible d'eau. Quelquefois la moitié d'un cristal se conserve transparent et reste ensuite dans cet état. (BERZELIUS.)

En faisant l'étude de l'acide mellitique nous avons traité de la décomposition du mellitatè d'ammoniaque entre 100 et 160° .

BIMELLITATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HO,(C^2O^3)^2$.

Le bimellitatè d'ammoniaque se forme lorsque le mellitatè est soumis à une température de 100° . L'ébullition suffit pour décomposer le mellitatè et le transformer en bimellitatè qui est beaucoup plus soluble que le sel neutre ; aussi, une dissolution concentrée de bimellitatè d'ammoniaque, se prend en une masse cristalline de mellitatè d'ammoniaque neutre.

RHODIZONATE ET CROCONATE D'AMMONIAQUE.

Le rhodizonate d'ammoniaque offre la plus grande analogie avec le rhodizonate de potasse. Le croconate d'ammoniaque cristallise en petites tables mamelonnées, d'un rouge jaune, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

CYANATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HO, CyO .

Quand on fait arriver des vapeurs d'acide cyanique dans du gaz ammoniac sec, il se forme une matière blanche, cristalline, qui offre tous les caractères d'un cyanate d'ammoniaque. Ce composé est très-soluble dans l'eau, les acides en dégagent de l'acide cyanique et les alcalis de l'ammoniaque. On l'obtient également en décomposant le cyanate de plomb par l'ammoniaque ou le cyanate d'argent par le chlorhydrate d'ammoniaque. Sa dissolution, abandonnée pendant quelques jours, laisse déposer un corps cristallin, l'urée, qui possède la même composition que le cyanate d'ammoniaque, mais ne présente nullement les caractères ni des sels ammoniacaux, ni des cyanates. La transformation du cyanate d'ammoniaque en urée est effectuée immédiatement en soumettant une dissolution de cyanate d'ammoniaque à l'ébullition. (M. WÖHLER.)

CYANURATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3, HO, Cy^3O^3, 4HO$.

L'acide cyanurique forme avec l'ammoniaque un sel acide qui cristallise en prismes blancs brillants et efflorescents. Il est peu soluble dans l'eau froide; toutefois, celle-ci lui enlève assez d'ammoniaque pour acquérir une odeur sensible. Le cyanurate d'ammoniaque est obtenu en saturant, à chaud, l'ammoniaque par l'acide cyanurique.

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3)^2, (HO)^2, HO, PhO^5$.

Le phosphate neutre d'ammoniaque est incolore, inodore. Il verdit le sirop de violettes. Il cristallise en prismes à quatre pans; il se décompose sous l'influence de la chaleur, perd toute l'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. Il est insoluble dans l'alcool.

PRÉPARATION. — On prépare le phosphate neutre d'ammoniaque 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.

BIPHOSPHATE D'AMMONIAQUE, $AzH^3,HO,(HO)^2,PhO^5$.

On prépare ce sel soit en faisant bouillir une dissolution étendue de phosphate neutre d'ammoniaque, et en la concentrant jusqu'à la faire cristalliser, soit directement en unissant l'acide phosphorique à l'ammoniaque et en laissant la liqueur fortement acide.

Le biphosphate d'ammoniaque se dépose en gros cristaux transparents, inaltérables à l'air, solubles dans 5 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante.

SOUS-PHOSPHATE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3)^3,3HO,PhO^5$.

Ce sel se forme quand on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution concentrée de phosphate neutre d'ammoniaque. Il se dépose une masse épaisse dans laquelle on distingue de petits cristaux qui ne peuvent être desséchés sans perdre de l'ammoniaque.

USAGES DES PHOSPHATES D'AMMONIAQUE. — Ces sels servent à préparer l'acide métaphosphorique. Pour obtenir cet acide, il suffit de maintenir pendant quelque temps au rouge le phosphate neutre ou le biphosphate d'ammoniaque. Comme le résidu de cette calcination retient toujours de l'ammoniaque, on y ajoute un peu d'acide azotique, et on le calcine de nouveau.

Gay-Lussac a proposé d'imprégner les étoffes de dissolutions de phosphates ammoniacaux pour les rendre moins combustibles. 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. Le tissu se carbonise, mais sans donner de flamme, et ne peut par conséquent propager l'incendie. Le borate d'ammoniaque ou tous les sels solubles et facilement fusibles produisent des effets analogues.

PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE. $NaO,HO,AzH^3,HO,PhO^5,8HO$ (1).

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.

(1) On remarquera que ce sel double contient de l'eau sous trois formes différentes : le premier équivalent d'eau joue le rôle de base ; le second équivalent d'eau est celui qui se trouve dans tout sel ammoniacal formé par un oxacide, et les 8 équivalents d'eau qui se trouvent placés après l'acide phosphorique représentent de l'eau de cristallisation.

Lorsqu'on chauffe ce sel jusqu'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.

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

On le prépare en faisant dissoudre dans 2 parties d'eau, 6 ou 7 parties de phosphate de soude cristallisé et 1 partie de sel ammoniac; la dissolution étant faite à chaud, il se dépose par le refroidissement de gros cristaux transparents de phosphate ammoniaco-sodique; 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.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE LITHINE.

Ce sel se précipite sous forme de grains cristallins, quand on évapore une dissolution de phosphate de lithine et de phosphate d'ammoniaque. Il ressemble par son aspect au phosphate d'ammoniaque et de soude, entre facilement en fusion et perd alors son ammoniaque. (BERZELIUS.)

PHOSPHITE D'AMMONIAQUE. $(\text{AzH}^3, \text{HO})^2, \text{PhO}^3$.

Le phosphite d'ammoniaque se présente sous la forme de gros prismes quadrilatères à sommet tétraèdre; il est soluble et même déliquescent; soumis à la distillation, il dégage de l'ammoniaque et laisse de l'acide phosphoreux aqueux; cet acide finit par se décomposer en phosphure d'hydrogène qui s'échappe et en acide phosphorique hydraté.

HYPOPHOSPHITE D'AMMONIAQUE. $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{PhO}$.

L'hypophosphite d'ammoniaque est soluble dans l'eau et l'alcool anhydre, déliquescent. Ce sel, exposé à une douce chaleur, dégage de l'ammoniaque et laisse de l'acide hypophosphoreux qui, par une plus grande élévation de température, se décompose en hydrogène phosphoré et en acide phosphoreux.

ARSÉNATES D'AMMONIAQUE.

L'arséniate neutre d'ammoniaque $(\text{AzH}^3, \text{HO})^2, \text{AsO}^5, 2\text{HO}$, se présente sous la forme de beaux cristaux prismatiques à base rhombe. Ces cristaux, abandonnés au contact de l'air, s'effleurissent en se transformant en bi-arséniate; l'arséniate d'ammoniaque est soluble dans l'eau, sa dissolution a une réaction alcaline. On obtient ce sel en ajoutant de l'ammoniaque dans une dissolution concentrée d'acide arsénique jusqu'à formation de précipité. Le bi-arséniate d'ammoniaque $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AsO}^5, 2\text{HO}$ s'obtient en sursaturant une dissolution du sel précédent par de l'acide arsénique; par l'évaporation spontanée, la liqueur laisse déposer de gros

cristaux réguliers dérivant de l'octaèdre à base carrée, inaltérables à l'air et peu solubles dans l'eau. Les arséniates d'ammoniaque sont décomposés par l'action de la chaleur. L'arséniate neutre, chauffé dans une cornue de verre, dégage de l'ammoniaque, de l'eau, de l'azote et de l'arsenic réduit; tandis que l'arséniate acide ne fournit pas d'ammoniaque à la distillation sèche, mais donne de l'acide arsénieux.

ARSÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE. $(\text{AzH}^3, \text{HO})^2, (\text{NaO})^2, (\text{AsO}^5)^2$.

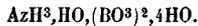
L'arséniate d'ammoniaque et de soude présente les mêmes propriétés que le phosphate d'ammoniaque et de soude et se prépare comme ce sel. Il se transforme par l'évaporation en bi-arséniate de soude.

ARSÉNITE D'AMMONIAQUE.

L'arsénite d'ammoniaque ne peut exister qu'à l'état de dissolution, qu'on obtient en dissolvant de l'acide arsénieux dans l'ammoniaque caustique. Lorsqu'on veut évaporer cette dissolution, l'ammoniaque se volatilise, et l'acide arsénieux cristallise, sans retenir une trace d'ammoniaque.

BORATES D'AMMONIAQUE.

Le baborate d'ammoniaque a pour formule :



Ce sel n'existe pas dans la nature; on l'obtient directement en dissolvant l'acide borique dans un grand excès d'ammoniaque faible, et en faisant évaporer la liqueur. Il cristallise en octaèdres rhomboïdaux qui renferment 4 équivalents d'eau de cristallisation, et s'effleurissent à l'air.

(SOUBEIRAN.)

Exposé à une chaleur rouge, il perd toute son ammoniaque et laisse un résidu d'acide borique.

On connaît encore deux borates d'ammoniaque, le quadriborate $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{BO}^3)^4$ et le sexborate $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{BO}^3)^6$. On obtient le premier en dissolvant à chaud, dans de l'ammoniaque caustique, assez d'acide borique pour que la réaction alcaline disparaisse presque complètement; il se dépose, par le refroidissement, des prismes hexagonaux de borate acide d'ammoniaque, qui contiennent 6 équivalents d'eau. (M. L. GMELIN.)

Le second se prépare en dissolvant le quadriborate dans l'eau bouillante et faisant bouillir la dissolution jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'ammoniaque. La dissolution refroidie laisse déposer une masse granuleuse, inaltérable à l'air. Ces deux sels exposés à l'action de la chaleur se comportent comme le baborate d'ammoniaque.

Le borate neutre d'ammoniaque n'a pas encore pu être obtenu; ainsi lorsque l'on met de l'acide borique cristallisé $\text{BO}^3, 3\text{HO}$ en contact avec le gaz ammoniac jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus absorbé, on obtient un sel où 3 équivalents d'ammoniaque sont unis à 4 équivalents d'acide borique : $(\text{AzH}^3, \text{HO})^3, (\text{BO}^3)^4$.

Un sel de même composition se forme lorsque l'on traite la dissolution d'un des borates précédents par l'ammoniaque. Ce borate exposé au contact de l'air perd de l'ammoniaque et se transforme en biborate.

Le borate acide d'ammoniaque existe en petite quantité dans les fissures des petits cratères d'où se dégagent les vapeurs qui entraînent l'acide borique. On lui a donné, dans ce cas, le nom de *larderellite*.

COMBINAISONS DES ACIDES ANHYDRES AVEC L'AMMONIAQUE.

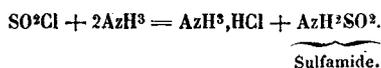
AMIDES.

Nous ferons connaître maintenant les principales propriétés des corps qui résultent de l'union des acides anhydres avec l'ammoniaque, et de ceux qui sont représentés dans leur composition par des sels ammoniacaux moins de l'eau. Ces composés sont compris sous la dénomination générique d'*amides*.

SULFAMIDE. AzH^3,SO^2 .

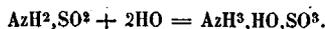
L'acide chlorosulfurique SO^2Cl (voy. *Acide sulfureux*), convenablement refroidi, et mis en contact avec le gaz ammoniac sec, se transforme en une poudre blanche, amorphe, qui est un mélange de sel ammoniac et de sulfamide AzH^3SO^2 . (M. REGNAULT.)

Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



Le sel ammoniac et la sulfamide étant à peu près également solubles dans l'eau et dans l'alcool, on ne peut séparer qu'incomplètement ces deux substances l'une de l'autre.

La sulfamide est très-avide d'eau, et se liquéfie avec rapidité au contact de l'air humide. Sa dissolution aqueuse ne précipite ni les sels de baryte ni les sels de platine, et se conserve sans altération, en présence de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum. Toutefois, à la température de l'ébullition, et surtout sous l'influence des acides énergiques, la sulfamide se change lentement en sulfate d'ammoniaque ; en effet, la sulfamide peut être représentée par du sulfate neutre d'ammoniaque moins 2 équivalents d'eau :



Les alcalis transforment aussi la sulfamide en sulfate d'ammoniaque qu'ils décomposent ensuite en dégageant de l'ammoniaque.

SULFATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE. AzH^3,SO^3 .

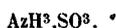
PARASULFATE-AMMON ET SULFATE-AMMON.

Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sec dans un flacon contenant de l'acide sulfurique anhydre maintenu à une basse température, on peut

former deux composés isomériques qui ont été nommés *parasulfate-ammon* et *sulfate-ammon*.

(M. H. ROSE.)

Le *parasulfate-ammon* s'obtient en saturant incomplètement de gaz ammoniac l'acide sulfurique anhydre. Il se forme une masse gommeuse, dure, très-acide, qu'on dissout lentement dans l'eau, ou plutôt qu'on laisse s'humecter dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, afin d'éviter une élévation de température qui produirait du sulfate d'ammoniaque; la liqueur ainsi obtenue est traitée par du carbonate de baryte, qui sature et précipite l'excès d'acide; on la soumet ensuite à l'évaporation: il se dépose alors des cristaux volumineux et transparents, dont la forme dérive d'un octaèdre droit à base carrée. La composition de ces cristaux correspond à la formule :



Le *parasulfate-ammon* est insoluble dans l'alcool; sa dissolution aqueuse a une saveur amère; elle ne précipite pas les sels de baryte, et ne se transforme en sulfate d'ammoniaque que par une ébullition prolongée: l'acide tartrique n'y forme un précipité de tartrate d'ammoniaque qu'après un temps assez long.

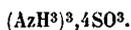
Le *sulfate-ammon* se prépare en faisant arriver un grand excès d'ammoniaque sur de l'acide sulfurique anhydre. Il est isomère avec le *parasulfate-ammon*; sa composition est aussi représentée par la formule $\text{AzH}^3, \text{SO}^3$. Mais il diffère de ce composé par plusieurs caractères: il se présente en petites masses blanches, qui ne paraissent pas cristallines; sa dissolution précipite presque immédiatement le chlorure de baryum; l'acide tartrique le décompose rapidement en tartrate d'ammoniaque et en acide sulfurique.

Du reste, les alcalis fixes transforment le sulfate-ammon et le *parasulfate-ammon* en sulfate d'ammoniaque, qui se décompose ensuite sous l'influence d'un excès d'alcali.

SULFATE D'AMMONIAQUE ACIDE ET ANHYDRE. $(\text{AzH}^3)^2, 4\text{SO}^3$.

Cette combinaison, découverte par M. H. Rose, a été obtenue pure et cristallisée par M. Jacquelin, qui en a fait connaître la composition. On la prépare en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique dans de l'ammoniaque maintenue toujours en excès et en chauffant jusqu'à fusion dans un courant d'ammoniaque le produit solide que donne cette réaction. En reprenant la masse par l'eau, on obtient par l'évaporation de beaux cristaux incolores de sulfate d'ammoniaque acide et anhydre.

Ce composé a pour formule :



Il présente quelques-unes des propriétés du sulfate neutre anhydre d'ammoniaque, mais il se transforme plus difficilement en sulfate d'ammoniaque ordinaire; sa réaction est acide. Le chlorure de baryum ne trouble pas à froid, même après un mois de contact, une dissolution de

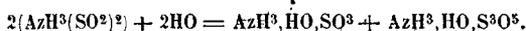
sulfate d'ammoniaque acide et anhydre. Toutefois l'intervention du chlore ou de l'acide chlorhydrique, ou bien une ébullition prolongée, le transforment en sulfate acide d'ammoniaque. Il produit avec l'eau de baryte ou avec une dissolution de chlorure de baryum ammoniacal, un composé cristallin qui a pour formule : $AzH^3, (BaO)^2, (SO^3)^3$.

SULFITES D'AMMONIAQUE ANHYDRES. $AzH^3, SO^2 - AzH^3, (SO^2)^2$.

On obtient le sulfite d'ammoniaque anhydre et neutre, AzH^3, SO^2 , en mettant de l'acide sulfureux sec en présence d'un excès de gaz ammoniac également desséché. Ces deux gaz s'unissent dans le rapport de 1 volume d'acide sulfureux à 2 volumes d'ammoniaque. Il se forme une masse amorphe, jaune, déliquescente, qui se décompose peu à peu au contact de l'eau.

Les propriétés de ce sulfite d'ammoniaque anhydre ont été peu étudiées.

Lorsqu'on fait rendre dans un ballon bien sec du gaz ammoniac et de l'acide sulfureux en excès, les deux gaz se combinent à volumes égaux pour former un composé jaune cristallin, qui est du bisulfite d'ammoniaque anhydre, $AzH^3, (SO^2)^2$. Ce dernier corps se décompose au contact de l'eau en sulfate et en trithionate d'ammoniaque :



Cette transformation s'opère très-rapidement en présence d'un acide ou d'une base énergique.

CARBAMIDE. AzH^2CO .

Cette combinaison a été découverte par M. Regnault en faisant arriver du gaz ammoniac sec et en excès dans des flacons pleins de gaz chloroxy-carbonique (voy. *Oxyde de carbone*). Le produit de cette réaction est un mélange de sel ammoniac et de *carbamide*, combinaison qui est représentée par du carbonate d'ammoniaque moins 2 équivalents d'eau :



La séparation de ces deux corps présente des difficultés qui jusqu'à présent n'ont pas été surmontées ; mais la présence du sel ammoniac n'empêche pas d'étudier les principales propriétés de la carbamide.

La carbamide est soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, insoluble dans l'éther ; elle ne trouble pas les eaux de chaux et de baryte. Sa dissolution, versée dans une dissolution de chlorure de baryum, ne la précipite que lentement. Les acides étendus ne produisent pas d'effervescence quand on les met en contact avec la carbamide en dissolution dans l'eau, ce qui semble prouver que l'acide carbonique n'existe pas tout formé dans la liqueur. Les acides concentrés décomposent au contraire la carbamide avec effervescence, en déterminant l'action des éléments de l'eau qui changent la carbamide en carbonate d'ammoniaque.

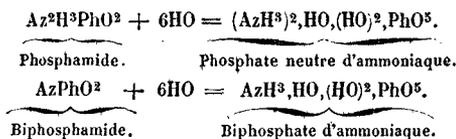
La carbamide est isomérique avec l'urée, dont elle diffère par plusieurs propriétés essentielles : elle ne donne pas de précipité avec l'acide azotique, tandis que l'urée forme avec cet acide un précipité blanc cristallin d'azotate d'urée; l'équivalent de la carbamide paraît être représenté par AzH^2CO , tandis que l'équivalent de l'urée correspond à la formule :



PHOSPHAMIDE. $Az^2H^3PhO^2$. — BIPHOSPHAMIDE. $AzPhO^2$. —
PHOSPHAM. Az^2HPh .

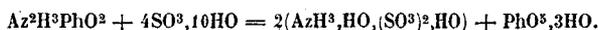
Il existe plusieurs composés ammoniacaux, qui peuvent être représentés dans leur composition par de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque moins les éléments d'un ou plusieurs équivalents d'eau, et qui régénèrent des sels ammoniacaux dans les circonstances qui déterminent leur hydratation.

Ainsi on a signalé l'existence de deux composés, nommés *phosphamide* et *biphosphamide*, qui seraient représentés dans leur composition par des phosphates d'ammoniaque moins de l'eau :



(GERHARDT.)

La phosphamide se dissout dans l'acide sulfurique étendu sans dégager de gaz ; cette dissolution laisse déposer des cristaux de bisulfate d'ammoniaque, et de l'acide phosphorique libre reste dans la liqueur :



La phosphamide, la biphosphamide, ainsi que le *phospham*, forment une même classe de composés ; ils prennent naissance par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de phosphore en présence de l'eau, et se transforment en phosphates d'ammoniaque sous l'influence des acides ou des alcalis concentrés.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SELS.

Un grand nombre de sels peuvent se combiner avec l'ammoniaque. Nous donnerons à ces composés le nom de *sels ammoniés*, pour les distinguer des sels ammoniacaux, dans lesquels l'ammoniaque est unie aux acides à la manière des autres bases.

Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sur des sels métalliques anhydres, on observe souvent que ce gaz est absorbé en proportion considérable.

Les sels ammoniés sont en général décomposés par l'eau : l'ammoniaque se sépare, agit alors sur le sel comme les bases solubles et en précipite l'oxyde métallique.

Quand un sel ammonié est soumis à l'action de la chaleur, le métal qu'il contient est ordinairement réduit ou ramené à un degré inférieur de chloruration ou d'oxydation. C'est ainsi que le chlorure de nickel ammonié $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{AzH}_3$ est décomposé par la chaleur et donne de l'ammoniaque, du sel ammoniac, de l'azote, de l'hydrogène et un résidu de nickel métallique :



Le chlorure de cuivre ammonié $\text{CuCl}_2(\text{AzH}_3)_3$ produit, quand on le chauffe, du protochlorure de cuivre :



Le sulfate de cuivre ammonié donne, par la calcination, de l'ammoniaque, de l'eau, du sulfite d'ammoniaque, et un mélange de protoxyde de cuivre et de cuivre métallique.

Nous n'examinerons pas ici les propriétés des sels ammoniés. Cette étude sera faite en traitant des sels métalliques qui les produisent. Nous dirons seulement que, dans certains cas, l'ammoniaque, en se combinant avec les sels métalliques, semble jouer en quelque sorte un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation; mais, dans d'autres cas, elle paraît s'unir à la base du sel, et constituer alors une sorte de base double contenant à la fois les éléments de la base métallique et ceux de l'ammoniaque; les sels de chrome, de cobalt, de mercure et de platine offriront des exemples intéressants de combinaisons de cette espèce.

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC DIFFÉRENTS COMPOSÉS BINAIRES.

On vient de voir que l'ammoniaque peut se combiner avec les sels métalliques pour former des corps que nous avons appelés *sels ammoniés*; il nous reste à parler des corps qui sont formés par la combinaison de l'ammoniaque avec quelques composés métalloïdiques binaires.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL. $(\text{AzH}_3)_2, \text{S}^2\text{Cl}$.

Ce corps s'obtient en saturant le protochlorure de soufre S^2Cl de gaz ammoniac bien sec; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur.

Le protochlorure de soufre ammoniacal est un corps solide, d'une couleur jaune; il est décomposé par l'eau; on obtient ainsi du soufre, du sel ammoniac et de l'hyposulfite d'ammoniaque.

Il se dissout dans l'alcool anhydre sans se décomposer.

Lorsqu'on verse du protochlorure de soufre dans une dissolution d'ammoniaque étendue et froide, on obtient un composé rougeâtre qui est peu stable, et se décompose rapidement en ammoniaque, en chlorhydrate et en hyposulfite d'ammoniaque. (SOUBEIRAN.)

PERCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL. AzH^3, SCl .

Ce corps a été découvert par M. H. Rose. On l'obtient en faisant arriver du gaz ammoniac sec dans du perchlorure de soufre préalablement refroidi ; il est d'un jaune rougeâtre ; il rougit le tournesol ; l'eau le dissout et le décompose ensuite rapidement ; il est soluble sans décomposition dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on soumet le perchlorure de soufre ammoniacal à l'action de la chaleur, il se forme 3 équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque, et un nouveau composé qui peut être représenté par AzS^3, SCl .

(SOUBEIRAN.)

Quand on fait agir sur le perchlorure de soufre ammoniacal un grand excès de gaz ammoniac sec, on obtient un composé $(AzH^3)^2, SCl$ qui produit sous l'influence de la chaleur, ou par l'action de l'eau, du sulfure d'azote AzS^3 .

PERCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL. $(AzH^3)^5, PhCl^3$.

M. H. Rose a découvert cette combinaison en soumettant le perchlorure de phosphore à l'action du gaz ammoniac sec. On obtient ainsi un corps blanc, pulvérulent, décomposable par l'eau. (Voy. *Azoture de phosphore.*)

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL. $(AzH^3)^5, PhCl^3$.

Ce composé se prépare en faisant arriver du gaz ammoniac en excès dans du protochlorure de phosphore : comme dans l'action de ces deux corps l'un sur l'autre il se produit une élévation considérable de température, on doit refroidir continuellement le vase qui contient le protochlorure de phosphore.

Le composé ainsi obtenu est décomposé par l'eau bouillante en ammoniaque, en chlorhydrate, phosphate et phosphite d'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique, il se décompose, dégage de l'hydrogène, des vapeurs de sel ammoniac et de phosphore, et laisse pour résidu un corps blanc, pulvérulent, fixe, qui est l'azoture de phosphore.

Les autres composés binaires métalloïdiques se combinent aussi avec le gaz ammoniac, et forment des corps dont nous nous contenterons de donner ici les formules :

Bromure de phosphore ammoniacal.....	$(AzH^3)^5, PhBr^3$;
Chlorure de bore ammoniacal.....	$(AzH^3)^3, BoCl^3$;
Chlorure de silicium ammoniacal.....	$(AzH^3)^4, SiCl^3$;
Chlorure d'arsenic ammoniacal.....	$(AzH^3)^2, AsCl^3$;
Fluorure de silicium ammoniacal.....	$(AzH^3)^3, 2SiF^3$;
Fluorures de bore ammoniacaux.....	AzH^3, BoF^3 ;
	$(AzH^3)^2, BoF^3$;
	$(AzH^3)^3, BoF^3$

BARYUM.

ÉQUIVALENT : Ba = 858,00.

Le baryum fut découvert en 1807 par Davy en décomposant la baryte (protoxyde de baryum) par la pile.

Davy isola le baryum en se servant d'une petite capsule *e* (fig. 118) faite avec de la baryte hydratée et contenant un globule de mercure ; cette

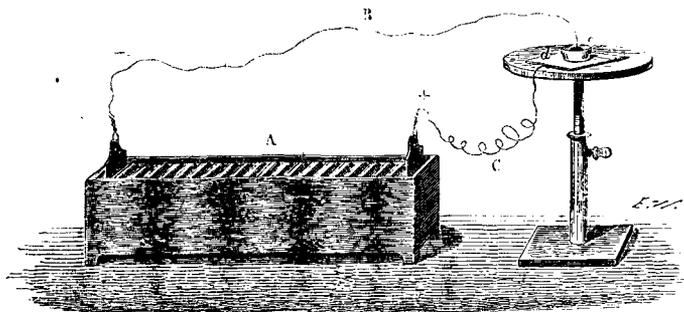


Fig. 118.

capsule fut mise sur une lame métallique *d* communiquant avec le pôle positif C d'une pile à auges A ; le pôle négatif B 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.

On peut aussi préparer le baryum en décomposant la baryte anhydre par le potassium en vapeur. On obtient ainsi un mélange de sous-oxyde de potassium et de baryum que l'on traite par le mercure ; on isole le baryum en soumettant l'amalgame ainsi obtenu à la distillation.

Quand on traite une dissolution très-concentrée de chlorure de baryum par un amalgame de sodium, il se dégage un peu d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par le sodium, qui décompose aussi le chlorure de baryum ; le baryum mis en liberté s'unit au mercure que l'on élimine ensuite par distillation. Le baryum produit par cette réaction peut retenir du sodium.

(M. BÖTTGER.)

Le baryum est d'un blanc d'argent ; 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. La densité du baryum est supérieure à 4,5.

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.

On peut obtenir du baryum en dirigeant, à l'aide d'un fil de platine amalgamé, un courant électrique d'une intensité constante dans une bouillie de chlorure de baryum acidulée. Le fil de platine se recouvre d'un amalgame de baryum, solide, d'une couleur blanche semblable à celle du chlorure d'argent, très-cristallin et s'échauffant à l'air humide en formant de l'hydrate de baryte. Si l'on place cet amalgame dans une nacelle de charbon, et qu'on le distille dans un courant d'hydrogène, le mercure se volatilise et le baryum reste sous la forme d'une masse métallique, dont les cavités offrent souvent le brillant de l'argent.

(M. BUNSEN.)

PROTOXYDE DE BARYUM (BARYTE). BaO.

Ba.	858,00		89,56
O.	100,00	10,44
	958,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — La baryte, découverte par Schéele en 1774, se présente à l'état anhydre 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.

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 fragment 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°.

La baryte forme avec l'esprit de bois une combinaison correspondant à la formule $BaO, C^2H^4O^2$ (MM. DUMAS ET PÉLIGOT), et avec l'alcool un composé analogue représenté par $BaO, C^4H^6O^2$. (M. BERTHELOT.)

Lorsqu'on fait dissoudre de la baryte dans de 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.

On a obtenu récemment un hydrate de baryte cristallisé ayant pour formule : $BaO, 8HO$. (M. FILHOI.)

D'après M. Vogel l'eau de baryte est saturée lorsqu'elle contient 1 p. de baryte pour 35,8 pp. d'eau.

Le chlore décompose la baryte de la même manière que la potasse et la soude, met l'oxygène en liberté et produit du chlorure de baryum.

Le soufre réagit sur la baryte sous l'influence de la chaleur et forme, suivant la température, du sulfate ou de l'hyposulfite de baryte et du trisulfure de baryum de couleur verte.

La baryte, chauffée au rouge dans la vapeur de phosphore, produit un mélange de phosphate de baryte et de phosphure de baryum.

L'acide sulfurique monohydraté, versé sur la baryte caustique, se combine avec cette base et la porte à l'incandescence. La strontiane, qui, par ses propriétés physiques, pourrait être confondue avec la baryte, ne produit pas de dégagement de lumière au contact de l'acide sulfurique.

La baryte agit sur les matières organiques comme la potasse et la soude, et les désorganise rapidement.

PRÉPARATION. — On prépare en général la baryte au moyen du sulfate de baryte (spath pesant) qui est un sel très-abondant dans la nature.

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; la dissolution filtrée est soumise ensuite à l'action d'un léger excès d'acide azotique étendu, qui transforme le sulfure de baryum en azotate de baryte et en acide sulfhydrique qui se dégage.

La dissolution évaporée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'azotate de baryte qu'on purifie par deux cristallisations successives; lorsque la dissolution contient de l'azotate de sesqui-oxyde de fer, on la traite par l'eau de baryte qui précipite le fer à l'état de peroxyde de fer hydraté.

L'azotate de baryte, ainsi préparé, étant un sel anhydre et décomposable par la chaleur, il ne reste plus qu'à le calciner pour en retirer de la 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 teinte brune très-foncée.

L'azotate de baryte commence par entrer en fusion et se boursoufle beaucoup au moment où il se décompose; il faut toujours employer une

très-grande cornue de porcelaine et élever 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.

Il est impossible d'éviter, dans cette préparation, que la baryte n'attaque la porcelaine; aussi la baryte contient-elle toujours de petites quantités de silice et d'alumine.

Quand on se propose de préparer de la baryte hydratée, au lieu d'employer une cornue de porcelaine dont le prix est assez élevé, on peut décomposer l'azotate de baryte dans un creuset de terre ordinaire brasqué avec du sulfate de baryte; après l'opération la masse est reprise par l'eau bouillante, qui ne dissout que la baryte.

Dans la préparation en grand de la baryte, on peut diriger dans les chambres de plomb les vapeurs d'acide hypo-azotique qui se dégagent pour effectuer la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

(M. KULMANN).

On peut encore obtenir de la baryte en chauffant pendant une heure, au feu de forge, un mélange de 100 parties de carbonate de baryte et de 7 à 8 parties de charbon; l'acide carbonique du carbonate de baryte est décomposé par le charbon et se transforme en oxyde de carbone qui se dégage, et il reste de la baryte mêlée avec du charbon; on sépare la baryte au moyen de l'eau bouillante.

On prépare quelquefois l'hydrate de baryte en décomposant le sulfate de baryte par le charbon et dissolvant dans l'eau le sulfure de baryum ainsi produit; on fait bouillir le sulfure de baryum avec un excès d'oxyde de cuivre: il se forme du sulfure de cuivre et de la baryte qui reste en dissolution.

USAGES. — Jusqu'à présent le prix élevé de la baryte et de ses sels avait restreint son emploi dans les laboratoires. Mais, dans ces derniers temps, cette base a acquis une certaine importance.

On transforme le sulfate de baryte naturel en chlorure de baryum au moyen du chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlore.

Le chlorure de baryum, ainsi obtenu, sert à préparer, en le décomposant par l'acide sulfurique, le sulfate de baryte artificiel dont on fait actuellement usage dans la peinture.

Le chlorure de baryum, traité par l'azotate de soude, donne l'azotate de baryte qui recevra probablement des applications pyrotechniques et qui sert déjà à la préparation de la baryte caustique.

La baryte à l'état de carbonate peut être employée pour la fabrication des acides acétique, tartrique, citrique, ou pour l'extraction du sucre incristallisable, comme l'a déjà tenté avec succès M. Dubrunfaut; soit enfin pour la préparation de tous les acides qui sont obtenus combinés avec la chaux ou l'oxyde de plomb et isolés ensuite au moyen de l'hydrogène.

sulfuré ou de l'acide sulfurique. La baryte est donc appelée à rendre des services dans l'industrie, son emploi étant devenu assez économique depuis les perfectionnements apportés récemment à son extraction.

Le chlorure de manganèse qui est la base de cette nouvelle industrie ne fera jamais défaut, car les résidus des fabriques de chlorure de chaux représentent les deux tiers de l'acide chlorhydrique employé pour la production du chlore : en France seulement, plus de la moitié de l'acide chlorhydrique, fournit par la décomposition des 60 millions de kilogrammes de chlorure de sodium employés à la fabrication de la soude, sert à la fabrication du chlorure de chaux. (M. KUHLMANN.)

BI-OXYDE DE BARYUM. BaO².

Ba.....	858,00	81,09
O ²	200,00	18,91
	<hr/>		<hr/>
	1058,00		100,00

Le bi-oxyde 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, et forme un hydrate qui a pour formule : BaO²,6HO.

(MM. LIEBIG ET WÖHLER.)

Chauffé à la température d'un rouge vif, le bi-oxyde de baryum perd son oxygène et se transforme en baryte, qui peut de nouveau absorber l'oxygène au rouge sombre. Nous avons vu que cette propriété peut être appliquée à la préparation de l'oxygène.

On doit considérer le bi-oxyde de baryum comme un oxydant énergique ; si on le chauffe dans du gaz hydrogène, il absorbe ce gaz, devient incandescent et se change en baryte hydratée.

Le charbon, sous l'influence de la chaleur, le transforme en un mélange de baryte et de carbonate de baryte. Introduit dans certaines dissolutions métalliques, telles que celles de manganèse, de zinc, de cuivre, de nickel, il élimine l'oxyde métallique et le fait passer au maximum d'oxydation.

Le bi-oxyde de baryum, que l'on nomme quelquefois *baryte oxygénée*, produit en présence des hydracides ou des oxacides des phénomènes que nous avons décrits en traitant de l'eau oxygénée : tantôt les acides dégagent la moitié de l'oxygène du bi-oxyde de baryum et forment des sels de baryte, tantôt l'oxygène éliminé s'unit à l'eau pour donner naissance à du bi-oxyde d'hydrogène.

PRÉPARATION. — On peut obtenir le bi-oxyde de baryum hydraté, en versant de l'eau oxygénée dans de l'eau de baryte ; il se précipite alors sous la forme de 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 pur et sec; l'oxygène est absorbé complètement, et si le gaz arrive avec rapidité sur la baryte, il la rend incandescente: l'opération est terminée lorsque l'oxygène commence à se dégager à l'extrémité du tube. Cette suroxydation de la baryte peut encore être opérée dans un ballon recouvert d'un lut argileux et placé dans un bain de sable dont on élève la température jusqu'au rouge sombre.

Voici la description de l'appareil employé par M. Boussingault pour préparer le bi-oxyde de baryum avec l'air atmosphérique dans le but d'en retirer l'oxygène. AA, A'A' (fig. 119) tubes en porcelaine contenant la

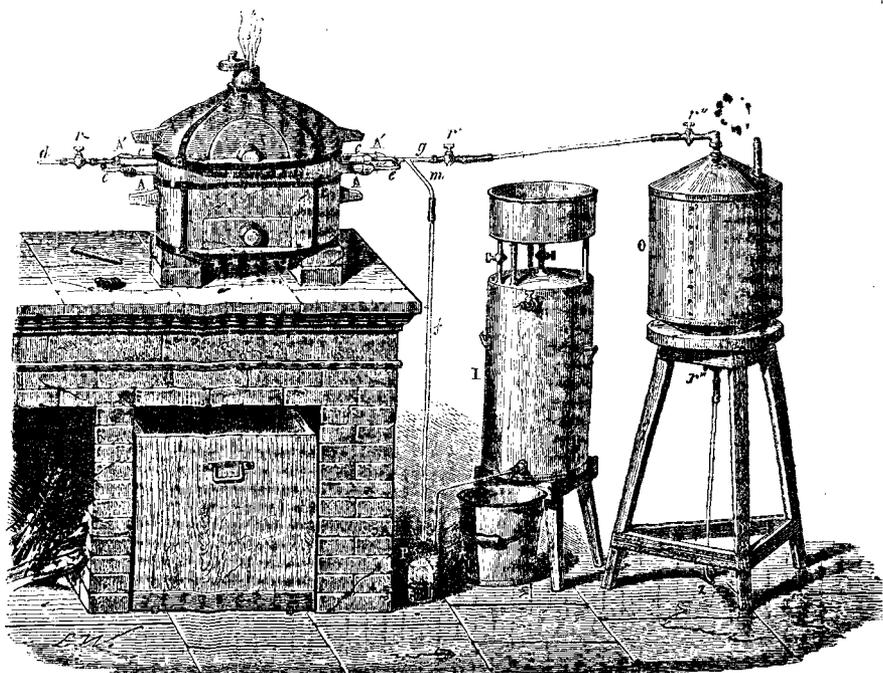


Fig. 119.

baryte. Ces tubes sont fermés par des bouchons de liège, on garnit leurs extrémités avec du lut de farine de graine de lin, ou avec des manchons de caoutchouc; *c, c'* tube en porcelaine dans lequel est la baryte destinée à retenir la plus grande partie de l'acide carbonique de l'air qui entre dans l'appareil par le tube *d* auquel est adapté le robinet *r*. Les tubes AA et A'A' sont mis en communication par de petits tubes de verre *e, e'*. Le bouchon du tube A' est traversé par un embranchement, auquel sont ajustés: d'une part le tube *g* portant un robinet en *r'* et communiquant

avec l'aspirateur O ; d'autre part le tube *mf* qui plonge au fond d'un flacon à deux tubulures P, rempli à moitié de mercure ; en cas d'absorption dans les tubes AA et A'A', le mercure s'élève dans le tube *f*. De la seconde tubulure du flacon P part un tube qui s'engage dans le gazomètre I, où se rend l'oxygène qui se dégage. L'eau déplacée se déverse dans un seau installé au-dessous du gazomètre. Lorsque, tous les robinets étant ouverts, l'eau de l'aspirateur s'écoule en *z*, l'air pénètre dans l'appareil par le tube *d* pendant tout le temps que dure l'oxydation ; on maintient alors la porte du cendrier presque toujours fermée. La cheminée doit également être à peu près close, afin d'entretenir les tubes AA, A'A' au rouge sombre. Lorsqu'au contraire, la baryte est oxydée, et que l'on veut expulser l'oxygène, on ferme tous les robinets, on enlève la porte du cendrier et on laisse la cheminée complètement ouverte : la température s'élève alors très-rapidement, et le gaz se rend par le tube *mf* dans le gazomètre I.

Dix kilogrammes de baryte, en s'oxydant complètement, peuvent prendre et rendre ensuite 70 litres de gaz oxygène ; c'est le chiffre déduit de la théorie. Mais en admettant même, que pour la célérité du travail il ne faille compter que sur 60 litres, on aurait en agissant sur 100 kilogrammes de matière, répartis dans huit à dix cylindres, établis dans un fourneau, un dégagement à chaque désoxydation, de 6,000 litres de gaz oxygène ; et comme on exécuterait quatre ou cinq opérations en vingt-quatre heures, un tel système, qui occuperait peu de place, fournirait 24,000 à 30,000 litres de gaz.

SELS DE BARYTE.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sels de baryte sont incolores. Ils sont vénéneux.

Ils présentent avec les différents réactifs les caractères suivants :

Potasse. — 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 ; le précipité ne se colore pas par l'acide sulfhydrique.

Chromates de potasse. — Précipité jaune, soluble dans un excès d'acide.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc cristallin.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de baryte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Iodate de soude. — Précipité blanc.

Arséniate de soude. — Précipité blanc d'arséniate de baryte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Acide arsénieux. — Pas de précipité dans les dissolutions concentrées; cependant, en ajoutant de l'ammoniaque, il se produit un précipité au bout de 24 heures.

Acide perchlorique. — Pas de précipité.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité, si les dissolutions sont étendues; mais il se forme un précipité blanc qui cristallise au bout de quelque temps dans les liqueurs concentrées.

Cynoferride de potassium. — Pas de précipité.

Succinate neutre d'ammoniaque. — Précipité instantané dans les dissolutions neutres et concentrées; le précipité ne se produit qu'au bout de quelque temps dans les liqueurs étendues; il est soluble dans les acides.

Au chalumeau, les sels de baryte se reconnaissent à la coloration jaune verdâtre qu'ils communiquent à la flamme extérieure. Le chlorure de baryum fondu à l'extrémité d'un fil de platine dans la flamme intérieure, communique à la flamme extérieure une couleur verte qui n'est en commençant que d'un vert pâle, mais qui, plus tard, devient d'un jaune verdâtre très-intense. La coloration est plus belle lorsque l'essai est fait avec une très-petite quantité de matière. Le carbonate et le sulfate de baryte, chauffés fortement à l'extrémité de la flamme intérieure, colorent en jaune verdâtre la flamme intérieure, mais avec moins d'intensité que le chlorure de baryum. La présence de la potasse ne masque pas la réaction de la baryte.

(M. PLATTNER.)

La baryte, examinée par la méthode de MM. Bunsen et Kirchhoff, donne naissance à un spectre très-compiqué; celui-ci se distingue par deux belles raies vertes accompagnées de plusieurs autres de même couleur. D'après une détermination analogue à celle qui a été faite pour le sodium, on peut conclure que la réaction se produit encore avec $\frac{1}{1000}$ de milligramme de chlorate de baryte. Le carbonate et le sulfate de baryte donnent aussi bien les raies que le chlorure, le bromure et l'iode de baryum. Les silicates sont fondus avec une petite quantité de carbonate de soude qui ne gêne point la réaction. Quand on a à traiter un mélange dans lequel la chaux prédomine, on le transforme en azotate et on en extrait l'azotate de chaux par l'alcool. Le baryte et la strontiane se reconnaissent facilement l'une à côté de l'autre dans le résidu épuisé par l'alcool. S'il s'agissait de distinguer des traces de baryte et de strontiane, on transformerait ce résidu en chlorures en le calcinant avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et on extrairait le chlorure de strontium par l'alcool.

DOSAGE. — La baryte est ordinairement dosée à l'état de sulfate de baryte; cependant, lorsque l'acide sulfurique ne doit pas être ajouté à la dissolution, on la précipite à l'état de carbonate ou d'hydrofluosilicate s'il

se trouve de la strontiane dans la substance à analyser. Le sel à essayer est dissous dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique ; la dissolution est additionnée d'acide sulfurique jusqu'à cessation complète de précipité. Le précipité est du sulfate de baryte, entièrement insoluble dans l'eau et dans presque tous les acides à la température ordinaire.

C'est seulement dans une liqueur qui contient une quantité considérable d'acide chlorhydrique, d'acide azotique ou d'eau régale, ou dans un liquide qui contient des sels ammoniacaux, qu'il peut rester en dissolution de très-petites quantités de sulfate de baryte. La tendance que possède le sulfate de baryte à se combiner avec de petites quantités de certains sels de baryte solubles est telle qu'on ne peut que difficilement les séparer du sulfate de baryte, par l'action prolongée de l'eau chaude ; cette réaction a moins d'influence sur la détermination de la baryte à l'aide de l'acide sulfurique que sur le dosage de l'acide sulfurique par un sel de baryte ; la détermination de la baryte par l'acide sulfurique peut, par conséquent, être opérée avec une plus grande exactitude que celle de l'acide sulfurique par la baryte. (M. H. ROSE).

La ténuité extrême du précipité de sulfate de baryte exige quelques précautions pour le recueillir et le laver, car il passe aisément à travers les pores du filtre.

Il faut, lorsque le précipité est bien rassemblé, décanté le liquide sur un filtre en ayant soin de ne pas remuer le précipité. Dès que le liquide est filtré, on verse de l'eau bouillante sur le sulfate, on l'agite et on le jette sur le filtre, puis on le lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum. Le précipité est ensuite desséché, calciné et pesé ; le poids du sulfate multiplié par 0,6571 donne celui de la baryte.

Quand le volume de la dissolution n'est pas considérable et que la baryte ne se trouve en présence d'aucune autre substance fixe, on peut doser cette substance d'une manière fort simple. Il suffit d'ajouter à la dissolution un léger excès d'acide sulfurique, de l'évaporer à siccité dans une capsule de platine tarée, de chasser par la chaleur l'excès d'acide et de calciner le résidu. (M. CHANCEL.)

Pour déterminer la quantité de baryte contenue dans le sulfate de baryte, il faut faire bouillir le sulfate de baryte en poudre fine avec une dissolution de carbonate de potasse. Après que l'on a maintenu le tout en ébullition pendant environ un quart d'heure en ayant soin d'agiter fréquemment et de renouveler l'eau évaporée, on laisse reposer la liqueur, on la décante et on fait bouillir le résidu avec une nouvelle dissolution de carbonate de potasse. Le sulfate de baryte est ainsi entièrement transformé en carbonate de baryte qui doit être recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau bouillante, puis avec de l'eau contenant une petite quantité de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre.

Il est important de dissoudre le carbonate de baryte dans un acide et de chercher dans la dissolution, si, outre la baryte, il existe encore de

petites quantités d'autres bases qui étaient mélangées au sulfate de baryte et le rendaient impur. (M. H. ROSE).

Pour doser la baryte à l'état de carbonate on la précipite de sa dissolution, préalablement additionnée d'ammoniaque, avec un excès de carbonate d'ammoniaque, et on expose la liqueur à une douce chaleur.

Le précipité, recueilli sur un filtre, est ensuite lavé avec de l'eau ammoniacale, desséché et calciné.

Séparation de la baryte, de la potasse, de la soude et de la lithine. — Lorsque la baryte est mélangée à de la potasse, de la soude ou de la lithine, on dissout le composé à analyser dans de l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte à l'état de sulfate et on dose les alcalis par les méthodes qui ont été indiquées précédemment pour chacun d'eux.

CHLORURE DE BARYUM. BaCl.

Ba.	858,00	65,94
Cl.	443,00	34,06
	<u>1301,20</u>	<u>100,00</u>

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 anhydre n'en dissout que $\frac{1}{100}$ de son poids. Le chlorure de baryum est complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique un peu concentré.

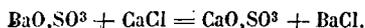
Le chlorure de baryum cristallise en tables carrées ; cette forme permet de le distinguer facilement du chlorure de strontium, qui cristallise en longues aiguilles.

Les cristaux de chlorure de baryum contiennent 2 équivalents d'eau. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, ils 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.

PRÉPARATION. — On peut préparer le chlorure de baryum en dissolvant le carbonate de baryte ou le sulfure de baryum dans l'acide chlorhydrique.

Ce chlorure s'obtient encore en chauffant, pendant une heure environ, à une température d'un rouge vif, un mélange à équivalents égaux de sulfate de baryte et de chlorure de calcium ; il se fait une double décomposition, et le chlorure de calcium se change en chlorure de baryum :



Sous l'influence de la chaleur, il se produit donc une réaction inverse

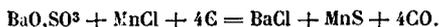
de celle qui s'opère par voie humide; lorsqu'on verse en effet une dissolution de sulfate de chaux dans une dissolution de chlorure de baryum, il se forme du chlorure de calcium et du sulfate de baryte :



Pour séparer le chlorure de baryum qui a pris naissance dans la réaction précédente, il faut pulvériser la masse provenant de la calcination, et la reprendre par l'eau bouillante, en opérant avec rapidité; sinon le sulfate de chaux en présence du chlorure de baryum et de l'eau, régénérerait bientôt du sulfate de baryte et du chlorure de calcium.

Pour obtenir plus facilement le chlorure de baryum, on peut ajouter de la limaille de fer et du charbon au mélange de sulfate de baryte et de chlorure de calcium; on obtient, par la fusion, du sulfure de fer et un composé insoluble formé de sulfure de calcium et de chaux (oxysulfure de calcium); on sépare ensuite le chlorure de baryum en reprenant la masse par l'eau bouillante.

On a indiqué un procédé industriel qui consiste à faire un mélange, en proportions convenables, de sulfate de baryte naturel, de chlorure de manganèse et de charbon, qui se transforme, sous l'influence d'une température élevée en sulfure de manganèse insoluble et en chlorure de baryum facile à séparer du mélange par le lessivage. La réaction peut être exprimée de la manière suivante :



Quant au chlorure de fer qui accompagne constamment le chlorure de manganèse, il donne naissance à une réaction analogue.

Le charbon intervient toujours comme moyen de désoxydation et se convertit en oxyde de carbone.

Voici le mode d'opération pratique. Les récipients où s'opère la transformation du sulfate de baryte en chlorure de baryum sont de grands fours semblables aux fours à décomposer le sel marin, dont la sole est divisée en deux compartiments séparés par une digue peu élevée.

Lorsque ces fours ont été chauffés pendant quelques temps, on introduit, dans le compartiment le plus éloigné du foyer, un mélange finement pulvérisé de sulfate de baryte naturel et de houille; on fait couler par-dessus le résidu brut de la fabrication du chlore, après en avoir saturé l'excès d'acide avec un peu de craie ou du carbonate de baryte naturel.

L'action de la chaleur sur ce mélange bien brassé l'épaissit peu à peu. Amené à l'état de pâte ferme, il est poussé, au moyen d'instruments de fer, dans le compartiment le plus rapproché du foyer. La masse se boursoufle, et laisse bientôt échapper des flammes d'oxyde de carbone, semblables à celles que l'on remarque dans les fours à soude, mais qui empruntent à la baryte une légère coloration verte.

Après une heure de calcination au rouge, on défourne une pâte de la consistance de la soude, brute, et qui donne, par le refroidissement, une masse noire formée de chlorure de baryum, d'hyposulfite de baryte, de sulfures de manganèse et de fer.

Au bout de quelques jours d'exposition à l'air, le chlorure de baryum se désagrège; l'hyposulfite qui se trouve dans la masse passe à l'état de sulfate.

On en opère alors le lessivage à chaud dans les mêmes appareils qui servent habituellement au lessivage de la soude brute. Le produit de ce lessivage consiste en une dissolution parfaitement claire de chlorure de baryum à peu près pur. S'il s'y trouve cependant un petit excès de sulfure de baryum, qui lui donne une coloration jaune, on ajoute jusqu'à décoloration complète, une dissolution de chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlore dont on a séparé tout le chlorure de fer par une digestion préalable avec du carbonate de baryte naturel pulvérisé.

Si, au contraire, dans ce produit du lessivage, on constate un faible excès de sel de manganèse, on le sépare avec un peu de sulfure de baryum. On arrive ainsi, sans la moindre difficulté, à obtenir du chlorure de baryum d'une grande pureté.

On a remarqué, en faisant restaurer un four à chlorure de baryum, que, dans la partie de ce four où le sulfate de baryte était le plus rapproché du foyer et en contact avec la brique, il s'était développé en abondance une matière verte et bleue, ne contenant ni soude, ni manganèse, ni cobalt et qui paraît être un *outremer* où la baryte remplace la soude.

(M. KUHLMANN.)

BROMURE DE BARYUM. BaBr.

Ce sel est très soluble dans l'eau et cristallise difficilement; ses cristaux contiennent 2 équivalents d'eau. Il se dissout dans l'alcool concentré, ce qui permet de le séparer du chlorure de baryum, qui est très-peu soluble dans ce liquide.

(M. HUNEFELD.)

IODURE DE BARYUM. BaI.

L'iodure de baryum est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise en fines aiguilles qui se décomposent par l'action de l'air en formant du carbonate de baryte et en prenant une coloration brune due à une certaine quantité d'iode mise en liberté.

On obtient aisément l'iodure de baryum en traitant du sulfure de baryum pulvérisé par une dissolution alcoolique d'iode; la liqueur, filtrée et évaporée dans le vide, donne des cristaux d'iodure de baryum.

FLUORURE DE BARYUM. BaFl.

Ce composé est blanc, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les acides azotique, chlorhydrique et fluorhydrique; il est indécomposable par la chaleur rouge. Il se présente sous la forme d'un précipité flocon-

neux, quand on traite l'eau de baryte ou le carbonate de baryte par l'acide fluorhydrique ou un sel soluble de baryte par un fluorure alcalin.

Il se combine avec le chlorure de baryum pour former un sel peu soluble qui se dépose en cristaux grenus ; il est décomposable en partie par l'eau.

HYDROFLUOBORATE DE BARYTE. $BaFl, BFl^3, 2HO$.

L'hydrofluoborate de baryte se présente sous la forme de longues aiguilles quand il y cristallise à une basse température ; mais à une température plus élevée il cristallise en prismes plats, rectangulaires, à quatre pans. Ce sel a une réaction acide ; toutefois sa saveur est, comme celle des sels de baryte, à la fois salée et amère. Exposé à une température de 40° , il s'effleurit et perd sa transparence. Il est soluble dans l'eau sans décomposition ; au contraire dans l'alcool il se dédouble en un sel acide qui reste en dissolution et en un composé blanc pulvérulent. L'hydrofluoborate de baryte, soumis à l'action d'une chaleur rouge, dégage du fluorure de bore et laisse un résidu de fluorure de baryum.

L'hydrofluoborate de baryte est obtenu en saturant de l'acide hydrofluoborique par du carbonate de baryte.

HYDROFLUOSILICATE DE BARYTE. $3BaFl, 2SiFl^3$.

L'acide hydrofluosilicique versé dans une dissolution de chlorure de baryum produit, au bout de quelque temps, de l'hydrofluosilicate de baryte qui se précipite sous forme de cristaux microscopiques. Ce sel est presque insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, le laisse cristalliser en fines aiguilles. Chauffé au rouge, il se décompose en fluorure de silicium et en fluorure de baryum.

SULFURE DE BARYUM. BaS .

Ba.....	858,00	81,09
S.....	200,00	18,91
	<u>1058,00</u>	<u>100,00</u>

Le monosulfure de baryum est soluble dans l'eau, et cristallise en lames blanches et soyeuses ; il a une saveur hépatique ; sa réaction est alcaline ; il s'oxyde assez difficilement à l'air ; il cristallise avec 6 équivalents d'eau.

Le sulfure de baryum ne peut être dissous dans l'eau sans qu'une partie de ce composé se transforme en sulfhydrate de sulfure de baryum, en baryte et en oxysulfure de baryum. Une dissolution saturée de sulfure de baryum laisse souvent cristalliser de belles tables hexagonales, qui ont pour composition : $(BaS)^3, BaO, 28HO$. (M. H. ROSE.)

Le sulfhydrate de sulfure de baryum, BaS, HS , cristallise en prismes

incolores à quatre pans, très-peu solubles dans l'alcool. Au contact de l'air, ce sel s'effleurit et se transforme en hyposulfite et en sulfite de baryte. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'acide sulfhydrique et laisse un résidu de sulfure de baryum.

PRÉPARATION. — On prépare le sulfure de baryum en calcinant au rouge blanc dans un creuset de petits cylindres faits avec un mélange de 5 parties de sulfate de baryte, 1 partie de charbon et de la colle de farine.

Le sulfure de baryum ainsi préparé, et exposé pendant quelque temps à l'insolation, jouit de la propriété d'être phosphorescent dans l'obscurité; on lui donne le nom de *phosphore de Bologne*.

Lorsque la décomposition du sulfate de baryte par le charbon s'est faite à une température qui n'a pas atteint le rouge vif, le produit de la calcination, repris par l'eau, donne une liqueur qui contient beaucoup d'hydrate de baryte et de polysulfure de baryum.

On obtient aussi du sulfure de baryum en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur de la baryte ou même sur du sulfate de baryte qu'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine. On peut encore faire agir, à une température élevée, le sulfure de carbone sur la baryte ou sur le carbonate de baryte.

Il existe plusieurs combinaisons de baryum et de soufre plus sulfurées que le monosulfure, mais elles n'ont pas été examinées jusqu'à présent d'une manière complète; on a signalé l'existence d'un pentasulfure de baryum BaS^5 .

On connaît, en outre, plusieurs oxysulfures de baryum.

SULFOCARBONATE DE BARYTE. BaS,CS^2 .

Le sulfure de baryum se combine facilement au sulfure de carbone pour former un sel jaune citrin, déliquescent, dont la dissolution, évaporée dans le vide, donne des cristaux transparents d'un jaune pâle.

SULFARSENATES DE BARYTE.

Le pentasulfure d'arsenic, AsS^5 , se combine en trois proportions différentes avec le sulfure de baryum. Le sulfarséniate neutre de baryte $(BaS)^2,AsS^5$ est très-soluble dans l'eau; sa dissolution laisse par l'évaporation une masse fendillée d'un jaune-citron qui, soumise à l'action de la chaleur rouge, dégage du soufre et du trisulfure d'arsenic en se transformant en sulfarséniate tribasique $(BaS)^3,AsS^5$, très-soluble dans l'eau. Le troisième composé de sulfure d'arsenic et de sulfure de baryum, le bisulfarséniate de baryte BaS,AsS^5 , se présente sous la forme d'une poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et qui, traitée par les acides, dégage de l'hydrogène sulfuré.

SULFARSÉNITE DE BARYTE. $(BaS)_2, AsS^3$.

Le trisulfure d'arsenic, AsS^3 , forme avec la baryte un composé rouge brunâtre d'un aspect gommeux ; l'eau le dissout sans se colorer ; l'alcool précipite de cette dissolution un composé contenant moins de sulfure d'arsenic que le sulfarsénite.

SÉLÉNIURE DE BARYUM.

Ce composé s'obtient en mêlant du sélénite de baryte sec avec le cinquième de son poids de noir de fumée préalablement calciné, et en chauffant le mélange au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Le sélénure qui reste est coloré par l'excès de charbon. Il se dissout dans l'eau chaude en subissant une altération analogue à celle du sulfure de baryum. Le sélénite de baryte, réduit par l'hydrogène, donne de l'hydrate de baryte et un sélénure contenant plus de sélénium que le précédent ; il se dissout dans l'eau avec une coloration rouge jaunâtre ; traité par les acides, il laisse dégager de l'acide sélénhydrique. (BERZELIUS.)

SULFOTELLURITE DE BARYTE. $(BaS), TeS^2$.

Le sulfotellurite de baryte cristallise en prismes plats, quadrilatères, tronqués obliquement, qui sont volumineux, translucides et d'une couleur jaune pâle. Ils se dissolvent très-lentement dans l'eau et se conservent assez longtemps à l'air. On prépare ce composé en faisant bouillir le sulfure de baryum avec le sulfure de tellure et évaporant la dissolution dans le vide. (BERZELIUS.)

PHOSPHURE DE BARYUM.

On prépare le phosphure de baryum en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la baryte chauffée au rouge. Il se produit un mélange de phosphate de baryte et de phosphure de baryum que l'on nomme souvent *phosphure de baryte*.

Le phosphure de baryum est d'un brun rougeâtre, à reflets métalliques. Il est décomposé par l'eau et donne de l'hypophosphite de baryte, et un mélange d'hydrogène et de phosphures d'hydrogène gazeux et liquide.

CYANURE DE BARYUM.

La baryte, calcinée en présence du charbon et de l'air atmosphérique, se combine très-facilement au carbone et à l'azote pour former du cyanure de baryum. Le cyanure de baryum se décompose à la température de 300° environ sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau et dégage la totalité de l'azote qu'il renferme sous la forme d'ammoniaque. Les conséquences industrielles de ces deux réactions sont : la fabrication des cyanures de baryum, de potassium, du bleu de Prusse, etc., de l'ammoniaque et enfin de l'acide azotique et des azotates.

(MM. MARGUERITE ET DE SOURDEVAL.)

AZOTATE DE BARYTE. BaO, AzO^5 .

BaO ⁵	958,00	58,66
AzO ⁵	675,00	41,34
	<hr/>		<hr/>
	1633,00		100,00

L'azotate de baryte cristallise en octaèdres réguliers, inaltérables à l'air et toujours anhydres; il est peu soluble dans l'eau : 400 parties d'eau en dissolvent 5 parties à 0° et 35,48 à 401°,65. L'azotate de baryte est complètement insoluble dans l'acide azotique concentré. Il est également insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il décrépité et se transforme en azotite de baryte, qu'une température plus élevée décompose d'abord en bi-oxyde de baryum et en dernier lieu en baryte : il se dégage pendant la calcination de l'oxygène et des vapeurs nitreuses.

PRÉPARATION. — 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.

On peut aussi préparer l'azotate de baryte en mêlant le sulfure de baryum avec une dissolution concentrée d'azotate de soude et portant le mélange à l'ébullition ; il se sépare par le refroidissement des cristaux d'azotate de baryte, et il reste dans l'eau mère du sulfure de sodium.

L'azotate de baryte peut encore être obtenu en décomposant le chlorure de baryum par une dissolution saturée d'azotate de soude. Les trois quarts de l'azotate de baryte correspondants à l'azotate de soude employé se déposent immédiatement à l'état de petits cristaux. De nouvelles quantités peuvent être obtenues par la concentration des eaux mères et la cristallisation; enfin les dernières traces de baryte sont séparées à l'état de sulfate artificiel, au moyen d'une addition d'acide sulfurique ou de sulfate de soude; le liquide qui surnage contient du chlorure de sodium facile à purifier. (M. KUELMANN.)

USAGES. — L'azotate de baryte sert à préparer la baryte. On l'emploie dans les laboratoires de chimie pour précipiter l'acide sulfurique libre ou les sulfates.

L'azotate de baryte peut servir également à fabriquer le sulfate de baryte, en produisant de l'acide azotique à 10 ou 11°. Si l'on voulait obtenir immédiatement un acide d'un degré plus élevé, le sulfate de baryte aurait un aspect cristallin. La concentration de l'acide azotique peut avoir lieu par la seule ébullition, sans grande perte, jusqu'à 25°; seulement, pour effectuer cette concentration, il faut avoir recours à des vases en verre, en grès ou en porcelaine.

AZOTITE DE BARYTE. BaO, AzO^3 .

L'azotite de baryte forme des cristaux très-solubles, inaltérables à l'air, que l'on obtient en calcinant doucement l'azotate de baryte jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène; la masse est traitée par l'eau, et le liquide est soumis à l'évaporation, jusqu'à ce qu'il commence à cristalliser. (M. MITSCHERLICH.)

PERCHLORATE DE BARYTE. BaO, ClO^7 .

Le perchlorate de baryte se présente sous la forme de longs prismes, solubles dans l'eau et l'alcool, déliquescents. On obtient ce sel, soit en saturant l'acide perchlorique, soit en décomposant le perchlorate de zinc par l'eau de baryte.

CHLORATE DE BARYTE. $\text{BaO}, \text{ClO}^5, \text{HO}$.

Le chlorate de baryte cristallise en prismes quadrilatères, solubles dans 4 fois son poids d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante. Le chlorate de baryte se prépare en saturant l'acide chlorique par l'hydrate de baryte, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation.

CHLORITE DE BARYTE. BaO, ClO^3 .

Le chlorite de baryte est obtenu en saturant l'acide chloreux par l'hydrate de baryte : la liqueur doit être évaporée jusqu'à pellicule, et abandonnée ensuite, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique pour que le sel cristallise. Ce sel est anhydre, et se décompose, à la température de 255° , en chlorate de baryte et en chlorure de baryum. (M. MILLON.)

BROMATE DE BARYTE. $\text{BaO}, \text{BrO}^5, \text{HO}$.

Le bromate de baryte cristallise en petits prismes rectangulaires à quatre pans, peu solubles dans l'eau; en effet, ce sel exige pour se dissoudre 130 parties d'eau froide et 24 parties d'eau bouillante. On l'obtient en mélangeant deux dissolutions bouillantes : l'une de bromate de potasse, et l'autre d'acétate de baryte.

Le bromate de baryte, moins soluble que l'acétate de potasse, cristallise par le refroidissement.

PERIODATES DE BARYTE.

Il existe trois periodates de baryte : le premier a pour formule $(\text{BaO})^5, \text{IO}^7$. Sa composition correspond à celle de l'acide periodique cristallisé. Les 5 équivalents d'eau que contient cet acide sont rem-

placés par 5 équivalents de base. On l'obtient en calcinant l'iodate de baryte dans une cornue. Le second a aussi une constitution assez remarquable; la baryte s'y trouve seulement substituée à la moitié de l'eau contenue dans l'acide; sa composition correspond à $(\text{BaO},\text{HO})^5,(\text{IO}^7)^2$.

(M. RAMMELSBERG.)

Le troisième periodate $(\text{BaO})^2,(\text{HO})^3,\text{IO}^7$ se présente sous la forme d'un précipité blanc que l'on obtient en traitant par l'eau de baryte une dissolution de periodate de soude basique, aiguisée d'acide azotique. Ce periodate, soumis à l'action d'une température rouge, dégage de l'eau, de l'oxygène, de l'iode, et donne pour résidu un periodate à 5 équivalents de base :

IODATE DE BARYTE. Ba,IO^5 .

L'iodate de baryte se présente sous la forme d'une poudre blanche, très-peu soluble. Il exige, pour se dissoudre, 1746 parties d'eau à 15°, et 600 parties d'eau bouillante. Mis sur les charbons incandescents, il ne fond pas, mais il projette une lumière phosphorescente. Soumis à la distillation, il donne de l'oxygène et de l'iode, en laissant un résidu d'iodate de baryte quadribasique.

Le meilleur procédé pour obtenir ce sel consiste à traiter l'iodate de potasse par l'azotate de baryte ou le chlorure de baryum. On chauffe dans un ballon 80 parties d'iode, 75 parties de chlorate de potasse, et 400 parties d'eau; dès que le dégagement du chlore commence à devenir violent, on retire la cornue du feu et on l'abandonne à elle-même. L'iode se convertit, au bout de quelques instants, en acide iodique. La liqueur refroidie est ensuite mélangée avec une dissolution renfermant 90 parties d'azotate de baryte, ou 70 parties de chlorure de baryum: l'iodate de baryte se précipite; on le lave deux ou trois fois avec de l'eau froide.

SULFATE DE BARYTE. BaO,SO^3 .

BaO.....	958,00	65,71
SO ³	500,00	34,29
	<u>1458,00</u>		<u>100,00</u>

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 $\frac{1^0}{200000}$ d'un sel de baryte en dissolution. L'acide sulfurique concentré et bouillant dissout sensiblement le sulfate de baryte; lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution, il est complètement précipité.

Le sulfate de baryte n'est pas absolument insoluble dans les acides, comme on l'a cru pendant longtemps. Voici la solubilité de ce sel dans les liqueurs acides que l'on rencontre le plus fréquemment dans les analyses :

1 p. de sulfate de baryte se dissout dans :

23072 pp. d'acide chlorhydrique froid, de 1,03 de densité ;

4887 pp. d'acide chlorhydrique chaud, de 1,02 ;

9273 pp. d'acide azotique, de 1,02 ;

40800 pp. d'acide acétique, de 1,02 de densité.

Le sulfate de baryte, précipité par le chlorure de baryum, retient toujours une certaine quantité de ce dernier sel, qu'on ne peut enlever par le lavage. Cette quantité s'élève à $\frac{1}{500}$ du poids du sulfate de baryte, quand le lavage a été poussé aussi loin que possible. (M. SIEGLE.)

Le sulfate de baryte se dissout également dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. (M. ERDMANN.)

L'acide sulfurique bouillant qui tient du sulfate de baryte en dissolution laisse déposer, par le refroidissement, un sel cristallisé en aiguilles brillantes, qui a été considéré comme un bisulfate de baryte $\text{BaO}, (\text{SO}^3)^2, \text{HO}$. (BERZELIUS.)

Ce sel est décomposé par l'eau en sulfate neutre et en acide sulfurique.

Certains composés du baryum, tels que l'oxyde, le sulfure, le chlorure, le chlorate, l'iodate, l'azotate, le phosphate, le borate, le chromate, le carbonate et plusieurs autres sels à acides organiques, se dissolvent dans l'acide sulfurique monohydraté, en donnant naissance à du bisulfate de baryte qui se précipite, du jour au lendemain, sous forme d'aiguilles radiées, groupées en houppes soyeuses. (MM. LIÈS-BODART ET JACQUEMIN.)

Le sulfate de baryte récemment précipité et chauffé dans un tube fermé, à la température de 250°, avec une dissolution de bicarbonate de soude, ou avec de l'acide chlorhydrique concentré, se dissout en quantité notable, et cristallise comme le sulfate naturel.

(M. DE SÉNARMONT.)

Le sulfate de baryte entre en fusion à une température élevée. Il est complètement indécomposable par la chaleur.

Le sulfate de baryte peut se combiner par voie sèche avec le sulfate de soude. (M. BERTHIER.)

En chauffant au rouge un mélange intime de limaille de fer et de sulfate de baryte, on obtient de l'oxyde de fer et du sulfure de baryum qu'on peut séparer au moyen de l'eau. (M. D'HEUREUSE.)

Le sulfate de baryte forme avec le sulfate d'ammoniaque une combinaison qui cristallise en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'acide chlorhydrique. On l'obtient en mêlant une dissolution de sulfate d'ammoniaque saturée d'ammoniaque, avec une dissolution de chlorure de baryum, puis on ajoute de l'eau de baryte à la liqueur. (M. JACQUELAIN.)

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de baryte est désigné en minéralogie sous les noms de *baryte sulfatée*, de *spath pesant*, de *barytine*. Il est très-abon-

dant 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 sert de gangue aux minerais: il est rare de trouver des filons riches en sulfate de baryte sans minerais métalliques. A Felsobanya, en Hongrie, l'une des localités les plus célèbres pour la beauté des cristaux de sulfate de baryte, cette substance accompagne des minerais de tellure argentifère.

Le sulfate de baryte se rencontre, tantôt en cristaux nets et transparents, tantôt en rayons, en stalactites, en masses fibreuses, lamellaires, grenues ou compactes. Ses cristaux possèdent trois clivages faciles, et dérivent d'un prisme droit rhomboïdal de $101^{\circ} 4'$.

La densité du sulfate de baryte naturel est 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*.

Voici la composition des différentes variétés de sulfate de baryte naturel :

	SULFATE de baryte lamelleux de Wulfeld.	SULFATE de baryte fibreux de Kongsberg (Norvège.)	SULFATE de baryte saccharoïde de Ptery (Sicile).	SULFATE de baryte fibreux de Belgique.	SULFATE de baryte lamellaire du Haïti.	SULFATE de baryte concrésciond de Clausthal.	SULFATE de baryte compacte de Carban (Basses-Alpes).	SULFATE de baryte du Berghaire.	SULFATE de baryte de Frisco.
Sulfate de baryte.	99,37	98,20	97,80	94,10	97,50	92,60	86,50	51,50	88,48
Sulfate de strontiane	»	»	»	»	0,85	»	»	»	15,12
Sulfate de chaux.	»	»	1,40	3,4	0,80	5,40	8,60	48,50	0,89
Oxyde de fer, alumine et silice.	0,05	0,60	0,1	2,5	0,15	1,50	3,20	»	0,51
Eau	0,07	»	»	»	0,70	0,50	»	»	»
Matières bitumineuses	»	1,20	0,60	»	»	»	1,40	traces d'un fluorure.	»

La *dréelite* est un minéral qui se présente en petits cristaux rhomboïdaux blancs, nacrés, d'une apparence mate à l'extérieur, et présentant un éclat assez vif dans la cassure; ce minéral possède un clivage triple, suivant les faces du rhombèdre, lequel est indiqué seulement par des lignes de fracture qui se croisent parallèlement aux faces. Sa pesanteur spécifique est de 3,2 à 3,4. Au chalumeau, la dréelite donne un verre blanc, qui se colore en bleu par l'azotate de potasse. La dréelite a été recueillie sur les halles de la mine de plomb abandonnée de la Nuisière, située près de Beaujeau (Saône-et-Loire).

L'analyse a donné pour la composition de ce minéral :

BARYUM.

Sulfate de baryte.....	61,731
Sulfate de chaux.....	14,274
Carbonate de chaux.....	8,050
Silice.....	9,712
Alumine.....	2,404
Chaux.....	1,521
Eau.....	2,308

100,000

(DUFRÉNOY.)

La *leedsite* est un minéral analogue qui a été rencontré à Harrowgate dans le Yorkshire. (THOMSON.)

PRÉPARATION. — 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 ainsi préparé peut se combiner avec une petite quantité des sels qui ont servi à le préparer.

Voici le procédé suivi pour obtenir industriellement le sulfate de baryte artificiel. La dissolution du chlorure de baryum, obtenue par le lessivage du chlorure de baryum brut (voy. CHLORURE DE BARYUM), a une densité de 24 à 25° de l'aréomètre Beaumé. Lorsque ce sel a été purifié et qu'il ne contient plus de trace de sulfure de baryum ou de chlorure de manganèse, on l'introduit dans de grandes cuves, et on ajoute de l'acide sulfurique des chambres de plomb, affaibli par son mélange avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne marque plus à l'aréomètre de Baumé que 30°. Cette addition a lieu jusqu'à ce qu'il ne se forme plus dans le liquide de précipité blanc. A ce moment, on brasse le tout, et on laisse reposer. Le sulfate de baryte se sépare promptement, ce qui permet de siphonner le liquide surnageant, qui consiste en acide chlorhydrique, marquant 6° B.

Cet acide peut directement s'appliquer à divers usages, tels que l'acidification des os, la révivification du noir animal, et la production de quelques chlorures. Obtenu à 6° B., il peut d'ailleurs être concentré à l'air libre jusqu'à 14°, sans perte sensible. A ce degré, la dissolution du gaz chlorhydrique présente un maximum de fixité; elle bout à 100°.

Le sulfate de baryte artificiel ainsi obtenu est soumis à un lavage méthodique, pour lui enlever jusqu'aux dernières traces d'acide libre; puis il est transformé en une pâte ferme, au moyen d'un filtre à sac. L'expulsion de l'eau est rendue plus rapide et plus complète par la pression ou par la force centrifuge. Lorsque la pâte est raffermie, elle est renfermée dans des tonneaux pour être livrée au commerce. Elle contient dans cet état 30 à 32 pour 100 d'eau. Sa dessiccation et sa mise en pains peut avoir lieu par les procédés usités pour la céruse; mais dans la plupart de ses emplois, ce produit sera conservé avec avantage à l'état de pâte, parce qu'il est à remarquer qu'après une dessiccation avancée, il reprend difficilement l'état de division qu'il possède au moment de sa précipitation. (M. KUHLMANN.)

USAGES. — 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.

Le sulfate de baryte artificiel sert, sous le nom de *blanc fixe* ou *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.

SULFITE DE BARYTE. BaO,SO^2 .

Le sulfite de baryte est insoluble dans l'eau; il se dissout dans un excès d'acide sulfureux, et cristallise ensuite, par une évaporation lente, soit en prismes hexagonaux, soit en petits tétraèdres à angles obtus. Le sel est anhydre et inaltérable à l'air. Il décrépité par la chaleur.

HYPOSULFATE DE BARYTE. BaO,S^2O^3 .

L'hyposulfate de baryte se présente sous la forme de prismes à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces contenant 4 équivalents d'eau, lorsqu'il a cristallisé dans une dissolution soumise à l'évaporation spontanée; mais, quand il cristallise par le refroidissement d'une liqueur concentrée, il affecte la forme de prismes quadrilatères presque droits, contenant seulement 2 équivalents d'eau. Les premiers cristaux sont efflorescents, tandis que les seconds sont inaltérables. L'hyposulfite de baryte, soumis à l'action de la chaleur, décrépité, dégage de l'eau et abandonne un résidu de sulfate de baryte, s'élevant à 70 p. 100 du poids de l'hyposulfate employé.

(M. HEEREN.)

Ce sel est obtenu en traitant une dissolution d'hyposulfate de manganèse par la baryte.

HYPOSULFITE DE BARYTE. BaO,S^2O^3 .

L'hyposulfite de baryte est un sel peu soluble, qui cristallise en aiguilles transparentes renfermant un équivalent d'eau, (M. H. ROSE.) Soumis à l'action de la chaleur, il ne perd pas toute son eau à 170°; mais au-dessus de cette température, il dégage de l'eau, du soufre, et laisse un résidu de sulfure de baryum, de sulfate et de sulfite de baryte.

(M. RAMMELSBERG.)

Ce sel se prépare en ajoutant de l'acide sulfureux à une dissolution de sulfure de baryum, ou bien en exposant une dissolution de ce dernier composé à l'action oxygénante de l'air. Mais il est préférable de traiter une dissolution d'hyposulfite de soude par l'acétate de baryte; le sel se dépose; on verse ensuite de l'alcool dans la liqueur, pour précipiter com-

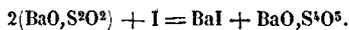
plètement l'hyposulfite de baryte, tandis que l'acétate de soude reste en dissolution.

TRITHIONATE DE BARYTE. $\text{BaO}, \text{S}^3\text{O}^5$

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche que l'on obtient en saturant l'acide trithionique par la baryte.

TÉTRATHIONATE DE BARYTE. $\text{BaO}, \text{S}^4\text{O}^5$.

Le tétrathionate de baryte affecte la forme de cristaux réguliers, très-solubles, qui, soumis à l'action de la chaleur, se décomposent en donnant de l'eau, du soufre, de l'acide sulfureux et du sulfate de baryte. Nous avons vu, en traitant de l'acide tétrathionique, que le tétrathionate de baryte s'obtient en traitant une dissolution d'hyposulfite de baryte par l'iode :



Le tétrathionate de baryte est séparé de l'iodure de baryum par cristallisation. Ce sel sert à préparer l'acide tétrathionique et les autres tétrathionates.

SÉLÉNATE DE BARYTE. BaO, SeO^3 .

Le séléniate de baryte est tout aussi insoluble dans l'eau que le sulfate; il est incomplètement décomposé par l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique le transforme, à l'aide de l'ébullition, en sélénite de baryte décomposable par l'acide sulfurique. Chauffé dans un courant rapide d'hydrogène, il se transforme, avec ignition, en séléniure de baryum.

(BERZELIUS.)

SÉLÉNITES DE BARYTE.

Le *sélénite de baryte neutre*, BaO, SeO^2 , est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, neutre au papier de tournesol rougi, soluble dans les acides sélénieux, chlorhydrique et azotique.

Le *sélénite de baryte acide*, $\text{BaO}, (\text{SeO}^2)^2$, se prépare en saturant l'acide sélénieux par du carbonate de baryte. La dissolution évaporée donne de petits grains ronds, composés de rayons concentriques dont la surface est quelquefois polie.

(BERZELIUS.)

TELLURATES DE BARYTE.

Le *tellurate de baryte neutre*, BaO, TeO^3 , se présente sous la forme d'une poudre blanche, pesante, légèrement soluble dans l'eau, qui se produit lorsqu'on verse une dissolution de chlorure de baryum dans une liqueur renfermant un tellurate alcalin neutre. Le *bitellurate de baryte*, $\text{BaO}, (\text{TeO}^3)^2$, se prépare en précipitant un bitellurate alcalin par du chlorure de baryum; il est plus soluble et plus léger que le tellurate neutre. L'eau finit par le décomposer en quadritellurate et tellurate neutre. Le

quadritellurate de baryte, $\text{BaO}, (\text{TeO}_3)^4$, est beaucoup plus soluble et plus léger que les deux sels précédents. Il est jaune à chaud, et blanc à froid.

TELLURITES DE BARYTE.

Le *tellurite neutre*, BaO, TeO_2 , est une masse cristalline, peu soluble, que l'on obtient en faisant fondre, à une température rouge, de l'acide tellureux et du carbonate de baryte.

Le tellurite neutre, traité par l'acide azotique, donne un *quadritellurite de baryte*, $\text{BaO}, (\text{TeO}_2)^4$, qui fond à une chaleur rouge, et se prend, par le refroidissement, en un verre limpide et incolore. (BERZELIUS.)

PHOSPHATES DE BARYTE.

Le *phosphate neutre de baryte* $(\text{BaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$, est un précipité blanc, cristallin, soluble dans 20500 parties d'eau, et très-soluble dans les acides chlorhydrique et azotique étendus. On prépare ce phosphate en précipitant un sel de baryte soluble par le phosphate neutre de soude.

Quand on fait digérer une dissolution concentrée d'acide phosphorique avec du phosphate neutre de baryte, on obtient, par l'évaporation, un sel cristallin, décomposable par l'eau, et représenté par la formule $\text{BaO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5$.

Si l'on ajoute de l'alcool à la dissolution acide de ce sel, on obtient un précipité blanc, volumineux, de *phosphate sesquibasique de baryte*: $(\text{BaO})^3, (\text{PhO}^5)^2$.

Le phosphate de baryte tribasique $(\text{BaO})^3, \text{PhO}^5$ est un précipité insoluble qu'on obtient en versant une dissolution de phosphate tribasique de soude dans une autre dissolution de chlorure de baryum.

On se fonde souvent, dans les analyses, sur la solubilité du phosphate neutre de baryte dans l'acide azotique, pour séparer ce sel d'avec le sulfate de baryte qui est complètement insoluble dans cet acide.

Le phosphate de baryte forme avec l'azotate de baryte un sel double qui se précipite sous forme gélatineuse, lorsqu'on mélange une dissolution de phosphate d'ammoniaque avec une autre d'azotate de baryte.

PHOSPHITES DE BARYTE.

Le phosphite neutre, $(\text{BaO})^2, \text{PhO}^3, 2\text{HO}$, se précipite au bout de quelques jours dans une liqueur formée par le mélange de deux dissolutions: l'une de phosphite de soude, et l'autre de chlorure de baryum. Ce sel a une apparence cristalline, s'effleurit à l'air, et se transforme en phosphate neutre par la calcination. (BERZELIUS.)

Le biphosphite de baryte, $\text{BaO}, \text{PhO}^3, 5\text{HO}$, se prépare en dissolvant le phosphite neutre dans l'acide phosphoreux. En évaporant doucement la liqueur, il reste une masse sirupeuse qui, dans le vide, produit des cristaux grenus très-désagréables. Lorsqu'on chauffe une dissolution de biphosphite de baryte, ce sel se décompose en sel neutre qui se dépose

sous la forme de cristaux lamellaires très-brillants, et en sel acide qui reste en dissolution.

HYPOPHOSPHITE DE BARYTE. $BaO, PhO, 3HO.$

L'hypophosphite de baryte cristallise en prismes brillants, flexibles et inaltérables à l'air. Ce sel peut être obtenu en très-beaux cristaux, en ajoutant de l'alcool à sa dissolution aqueuse, jusqu'à ce qu'elle commence à perdre sa transparence; abandonnée au repos, elle cristallise peu à peu. Une dissolution d'hyposulfite de baryte, chauffée avec de la potasse caustique, donne naissance à de l'hydrogène et à du phosphate de baryte. Le même sel, soumis à l'action de la chaleur dans une cornue, produit de l'hydrogène phosphoré qui se dégage, et un résidu de phosphate de baryte.

ARSÉNIATES ET ARSÉNITE DE BARYTE.

L'arséniate de baryte neutre, $(BaO)^2, AsO^5$, s'obtient en versant goutte à goutte une dissolution d'arséniate de soude cristallisé dans une dissolution de chlorure de baryum. Il se forme un précipité qui disparaît au premier moment, puis, après quelques instants, la liqueur laisse déposer une masse cristalline, peu soluble et qui se décompose en sel acide, BaO, AsO^5 , et en sous-sel, $(BaO)^3, AsO^5$. Le sel acide se prépare également en saturant la baryte par l'acide arsénique jusqu'à l'apparition d'un précipité. Ce sel est soluble et peut être obtenu cristallisé.

L'arséniate de baryte se combine avec l'ammoniaque pour former un sel pulvérulent, cristallin qui, vu au microscope, a l'aspect de prismes déliés. Ce composé s'obtient en dissolvant l'arséniate de baryte dans l'acide azotique, précipitant par l'ammoniaque et laissant le précipité dans la liqueur jusqu'à ce qu'il soit transformé en poudre cristalline. (BAUMANN).

L'arsénite de baryte est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

CARBONATE DE BARYTE. $BaO, CO^2.$

BaO.....	958,00	77,69
CO ²	275,00	22,31
	<u>1233,00</u>		<u>100,00</u>

Ce sel existe dans la nature; il accompagne presque toujours les mines 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*.

Le carbonate de baryte naturel a été trouvé pour la première fois dans la mine de plomb de Snailback, en Angleterre, dans le Shropshire, par le docteur Withering, ce qui lui a fait donner le nom de *withérite* par Werner. Ce minéral a été rencontré depuis dans plusieurs autres localités, notamment à Alston-Moor, dans le Cumberland, et dans la mine de Stein-Bauer, dans la haute Styrie. (DUFRENOY.)

Le carbonate de baryte naturel renferme souvent du sulfate de baryte et du carbonate de chaux, ainsi que l'indique l'analyse d'un échantillon de la mine de Brownley-Hill (Cumberland), auquel on a même donné le nom de *sulfato-carbonate de baryte* :

Carbonate de baryte.....	64,72
Sulfate de baryte.....	34,70
Carbonate de chaux.....	0,18
Eau.....	0,40
	100,00

(THOMSON.)

Le carbonate de baryte est incolore ; il cristallise en prismes rhomboïdaux de $118^{\circ} 57'$. Sa densité est 4,29. Il est presque insoluble dans l'eau qui n'en dissout que $\frac{1}{4000}$; il est un peu plus soluble dans une eau chargée d'acide carbonique. On peut préparer le carbonate de baryte par double décomposition en traitant un sel de baryte par un carbonate soluble.

On avait pendant longtemps considéré ce sel comme indécomposable par la chaleur ; mais lorsqu'on le chauffe au feu de forge, il perd son acide carbonique et se transforme en baryte. (M. ABICH.) Cette décomposition devient beaucoup plus facile lorsque le sel est mélangé avec du charbon.

Le carbonate de baryte est facilement décomposé par la vapeur d'eau, à la température rouge, quand il est mêlé avec son poids de carbonate de chaux ou de chaux hydratée. La présence du charbon ne paraît pas utile à la réaction ; le courant de vapeur d'eau doit être modéré. Le mélange de chaux et de baryte ainsi obtenu peut servir à préparer l'oxygène par une série d'oxydations et de désoxydations ; on peut aussi le traiter par l'eau et en retirer de la baryte hydratée. (M. JACQUELAIN.)

La préparation industrielle de la baryte à l'aide de ce procédé pourrait s'exécuter dans des cornues en terre réfractaire, de forme et de dimension analogues à celles des usines à gaz. Le mélange du carbonate de baryte avec de la craie ou de la chaux se pratiquerait dans des tonneaux mus autour d'un axe horizontal. On ferait le chargement et le déchargement des cornues à la manière ordinaire. La vapeur d'eau serait fournie par un bouilleur placé dans le voisinage du foyer et distribuée à toutes les cornues par de larges tubes aboutissant au couvercle de chaque cornue.

Le carbonate de baryte naturel n'est décomposé que très-lentement par l'acide sulfurique ; mais si l'on ajoute 3 ou 4 centièmes d'acide chlorhydrique au mélange d'eau et d'acide sulfurique et qu'on le maintienne à une douce ébullition, les morceaux de carbonate de baryte, quelque gros qu'ils soient, disparaissent peu à peu en se changeant complètement en une belle poudre blanche, de la plus grande ténuité et entièrement formée de sulfate de baryte. Cette expérience peut être faite dans un

cours d'une manière très-intéressante : on porte à l'ébullition de l'acide sulfurique étendu d'eau dans deux matras au fond desquels on a mis quelques fragments de carbonate de baryte. On introduit quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans l'un des matras avec l'extrémité d'une baguette de verre. Aussitôt on voit se détacher des fragments de carbonate une poudre blanche dont la quantité augmente en même temps qu'il se produit une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. Dans le second matras, rien de semblable ne se manifeste. C'est à peine si la liqueur est troublée par une trace presque insignifiante de sulfate de baryte.

Un certain nombre de fabricants préparent le sulfate de baryte ou blanc de baryte, en traitant le carbonate de baryte naturel par l'acide chlorhydrique et en précipitant la dissolution qui en résulte par l'acide sulfurique ; ils régénèrent l'acide chlorhydrique qui sert à de nouvelles opérations. Ce sulfate de baryte, malgré son prix plus élevé que celui préparé par d'autres procédés moins coûteux, est employé de préférence tant pour la peinture des appartements que pour les papiers de tenture. La réaction précédente peut être appliquée à cette fabrication, car le sulfate de baryte qui en résulte possède les qualités qu'exigent les peintres. (PELOUZE.)

Le carbonate de baryte peut se combiner par voie sèche avec le chlorure de sodium, le chlorure de baryum et le sulfate de soude.

(M. BERTHIER.)

Il existe un bicarbonate de baryte, $BaO, (CO_2)^2$, que l'on obtient en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension du carbonate de baryte.

On admet l'existence d'un sesquicarbonate de baryte, $(BaO)^2, 3CO_2$, qui se forme en précipitant un sel de baryte soluble par un sesquicarbonate de potasse ou de soude.

RHODIZONATE DE BARYTE.

Le rhodizonate de baryte est insoluble dans l'eau ; il se prépare en versant une dissolution alcoolique d'acide rhodizonique dans une dissolution alcoolique de chlorure de baryum. Au bout de quelque temps il se dépose une poudre d'un rouge vif qui, desséchée, prend un éclat métallique vert.

CROCONATE DE BARYTE. BaO_2, C^5O^4 .

Le croconate de baryte se précipite sous la forme d'une poudre jaune lorsqu'on mélange une dissolution de chlorure de baryum avec celle d'un croconate alcalin.

MELLITATE DE BARYTE. BaO, C^6O^3 .

Le mellitate de baryte constitue une poudre blanche qui se précipite quand on mélange une dissolution d'acétate de baryte avec une dissolu-

tion d'acide mellitique. Il se dissout dans un excès d'acide mellitique et peut être obtenu cristallisé dans cette liqueur. (BERZELIUS.)

CYANATE DE BARYTE. BaO, CyO .

Le cyanate de baryte se présente en petits cristaux prismatiques. Sa dissolution est décomposée par la chaleur en carbonate de baryte et en ammoniaque. On l'obtient en faisant arriver un courant de cyanogène dans de l'eau de baryte; il se forme du cyanure de baryum que l'on décompose en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur; on filtre celle-ci, on la concentre par l'évaporation et on ajoute de l'alcool qui précipite le cyanate de baryte. Il est préférable, pour obtenir ce sel, de fondre, dans une cornue, du cyanurate de baryte : la masse fondue est du cyanate de baryte.

CYANURATE DE BARYTE.

Ce sel se précipite sous la forme de petits prismes nacrés lorsqu'on sature imparfaitement une dissolution bouillante d'acide cyanurique par la baryte. (M. WÖHLER.)

BORATES DE BARYTE.

Les différents borates alcalins traités par le chlorure de baryum donnent des composés correspondants, pulvérulents, blancs, peu solubles, fusibles à la chaleur rouge. Ces sels se dissolvent plus facilement dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque ou une dissolution de chlorure de baryum que dans l'eau pure.

SILICATES DE BARYTE.

L'acide silicique forme avec la baryte des combinaisons qui fondent difficilement et sont opaques après le refroidissement. Lorsque la baryte constitue plus des deux tiers du composé, l'acide silicique est déplacé par l'acide chlorhydrique. (BERZELIUS.)

Les silicates de baryte n'ont pas été suffisamment étudiés jusqu'à présent.

.STRONTIUM

ÉQUIVALENT : St = 548,00.

On a isolé d'abord le strontium comme le baryum, en décomposant la strontiane (protoxyde de strontium) par une pile énergique.

On peut également préparer ce métal en décomposant le chlorure de strontium par la pile. La meilleure méthode pour préparer ce métal est la suivante :

Un creuset, dans lequel on place un petit vase poreux, est rempli de chlorure de strontium mélangé avec du sel ammoniac, de telle manière que le niveau du chlorure fondu soit plus élevé dans le petit vase que dans le creuset. Le pôle négatif, placé dans le vase poreux, est un fil de fer très-fin, entouré autour d'un fil de fer plus gros, qu'on engage dans un tuyau de pipe, de manière que le fil conducteur ne dépasse que de 2 millimètres l'extrémité inférieure de ce tuyau. Le pôle positif est un cylindre de fer placé dans le creuset lui-même et entourant le vase poreux. Il est facile de régler la chaleur, pendant l'opération, de telle manière qu'il se forme une croûte à la surface du chlorure fondu dans le vase poreux. Le métal se rassemble autour de cette croûte. (M. MATTHIESSEN.)

Le strontium a un éclat métallique assez faible; sa densité est de 2,542; il absorbe facilement l'oxygène de l'air et se transforme en strontiane. Il décompose l'eau comme le baryum.

PROTOXYDE DE STRONTIUM (STRONTIANE). StO.

St.....	548,00	84,57
O.....	100,00	15,43
	648,00	100,00

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 retient 10 équivalents d'eau; 1 partie d'hydrate de strontiane cristallisé se dissout dans 52 parties d'eau à 15° et dans 2,4 parties d'eau bouillante. Lorsqu'on maintient cet hydrate à 100°, on lui fait perdre 9 équivalents d'eau et on le transforme en StO,HO, qui est indécomposable à la température la plus élevée.

La strontiane ne paraît pas être vénéneuse comme la baryte.

PRÉPARATION. — On prépare la strontiane anhydre en décomposant l'azotate de strontiane par la chaleur dans une cornue de porcelaine.

Quand on se propose d'obtenir de la strontiane hydratée, on chauffe

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 charbon et de strontiane, que l'on peut facilement séparer au moyen de l'eau.

BI-OXYDE DE STRONTIUM. SiO^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 un corps blanc cristallin, qui est le bi-oxyde de strontium hydraté. (THENARD.)

La strontiane anhydre n'absorbe pas directement l'oxygène et se distingue en cela de la baryte.

SELS DE STRONTIANE.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — *Potasse*. — Précipité abondant de strontiane hydratée; qui se dissout dans un excès d'eau.

Ammoniaque. — Pas de précipité, si l'ammoniaque est complètement exempte d'acide carbonique.

Baryte. — Précipité d'hydrate de strontiane, qui se forme au bout de quelque temps dans les dissolutions concentrées.

Acide arsénieux. — Pas de précipité; par une addition d'ammoniaque, il se produit, au bout de 24 heures, un précipité très-faible.

Acide sulfurique et sulfates. — Précipité blanc, à peine soluble dans l'eau et dans les acides. Ce précipité n'apparaît qu'au bout d'un certain temps, lorsque la liqueur contient des acides libres. Le sulfate de strontiane étant soluble dans 4000 parties d'eau environ, la dissolution de ce sel se trouble sensiblement lorsqu'on la traite par un sel soluble de baryte. Les sels de strontiane, dissous dans une grande quantité d'eau, cessent d'être précipités par l'acide sulfurique et les sulfates.

Chlorate de potasse. — Pas de précipité, à moins que la dissolution ne soit concentrée.

Carbonates alcalins. — Précipité de carbonate de strontiane.

Acide hydrofluosilicique, acide perchlorique. — Pas de précipité.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Pas de précipité, même dans les dissolutions concentrées.

Sulfures solubles. — Pas de précipité.

Acide oxalique et bi-oxalate de potasse. — Les dissolutions étendues sont troublées au bout de quelque temps; en présence de l'ammoniaque, le précipité d'oxalate de strontiane est immédiat.

Oxalate de baryte. — Précipité immédiat dans les dissolutions concentrées.

Carbonate de baryte. — Il ne précipite pas la strontiane de ses sels.

Les sels de strontiane colorent la flamme de l'alcool et la flamme extérieure du chalumeau 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 emploie 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 ne change pas sensiblement de teinte par la présence des sels de baryte.

Le strontium a donné, à MM. Kirchhoff et Bunsen, un spectre renfermant huit raies remarquables, dont six rouges, une orange, et une bleue. La sensibilité de la réaction peut être évaluée à $\frac{6}{100000}$ de milligramme pour le chlorure de strontium. L'hydrate, le carbonate et surtout le sulfate de strontiane donnent une réaction moins intense. Il faut les transformer en chlorures en humectant la perle par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il s'agit du sulfate, on l'expose d'abord à la flamme réductrice avant de l'humecter par l'acide chlorhydrique. Quant, aux silicates renfermant des acides fixes, on les fond avec du carbonate de soude et on reprend par l'eau, qui laisse la strontiane à l'état de carbonate insoluble. Ces opérations peuvent s'exécuter sur de très-petites quantités de matières.

DOSAGE. — La strontiane est dosée à l'état de sulfate ou à l'état de carbonate. Tous les sels de strontiane, à l'exception du sulfate, sont solubles dans l'acide chlorhydrique dilué; quant au sulfate, il est facilement désagrégé par la fusion avec du carbonate de soude.

Le dosage de la strontiane, sous la forme de sulfate, n'est pas d'une exactitude parfaite, le sulfate de strontiane étant légèrement soluble dans l'eau; cependant, une addition suffisante d'alcool rend la précipitation complète. Il est nécessaire d'ajouter à la dissolution un volume égal d'alcool concentré. Ce procédé ne pourrait pas convenir dans le cas où la dissolution contiendrait des sels insolubles dans l'alcool. Il est préférable, pour obtenir un résultat exact, de précipiter la strontiane à l'état de carbonate, à l'aide d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque renfermant de l'ammoniaque libre; on laisse reposer la liqueur pendant un certain temps, et on chauffe légèrement. On lave le précipité avec une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque libre, et on calcine ce précipité. Si, pour opérer la calcination du carbonate de strontiane, on chauffe au moyen d'une lampe, ce carbonate ne perd pas son acide carbonique.

(M. F. ROSE.)

On a fréquemment à analyser des minéraux qui contiennent à la fois de la baryte et de la strontiane. Lorsque ces substances ont été désagrégées par les méthodes ordinaires, la baryte et la strontiane peuvent être séparées quantitativement par les deux procédés suivants.

Le premier consiste à mélanger la dissolution neutre, ou légèrement

acide des deux bases, avec de l'acide hydrofluosilicique; la liqueur est ensuite additionnée de son volume d'alcool et abandonnée au repos pendant 12 heures, car ce n'est qu'au bout de ce temps que le précipité cristallin d'hydrofluosilicate de baryte est complètement formé. Ce précipité, recueilli sur un filtre, préalablement lavé et pesé, est lavé avec un mélange à volumes égaux, d'eau et d'alcool; dès que la liqueur ne présente plus une réaction acide, on cesse les lavages. Le poids de ce précipité, desséché à 100°, fait connaître celui de la baryte. On détermine la quantité de strontiane contenue dans l'échantillon soumis à l'analyse, en dosant cette base à l'état de sulfate. (BERZELIUS.)

Le second procédé repose sur l'insolubilité du chromate de baryte; mais il ne peut être employé que lorsque la baryte et la strontiane existent à l'état de sels neutres dans la dissolution. On étend la liqueur d'une grande quantité d'eau, et on y ajoute une dissolution très-étendue de chromate neutre de potasse, exempt de sulfate; la baryte est ainsi précipitée à l'état de chromate de baryte; après avoir desséché et calciné ce précipité, on détermine son poids: on obtient ainsi un peu plus de chromate de baryte qu'on ne devrait en obtenir. Dans la dissolution filtrée, on peut précipiter la strontiane par le carbonate d'ammoniaque.

(M. SMITH.)

On sépare quantitativement la strontiane d'avec la potasse, la soude et la lithine, en la précipitant au moyen du carbonate d'ammoniaque. Le précipité est, comme précédemment, recueilli, lavé, séché, légèrement calciné et pesé.

CHLORURE DE STRONTIUM. StCl.

St.....	518,00	55,29
Cl.....	443,20	44,71
	991,20	100,00

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 1 fois 1/2 son poids d'eau à 15°, et dans les 4/5 de son poids d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool; 1 partie de chlorure de strontium se dissout dans 24 parties d'alcool à la température de 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.

Le chlorure de strontium desséché absorbe 4 équivalents ou 46 pour 100 de gaz ammoniac.

PRÉPARATION. — On prépare le chlorure de strontium en soumettant la strontiane à l'action du chlore, ou bien 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.

BROMURE DE STRONTIUM. SrBr .

Ce corps cristallise en aiguilles qui contiennent 6 équivalents d'eau; il se dissout dans son poids d'eau froide; il est peu soluble dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne toute l'eau qu'il contient, et éprouve la fusion ignée.

Le bromure de strontium anhydre absorbe le gaz ammoniac.

IODURE ET FLUORURE DE STRONTIUM.

L'iodure de strontium, SrI , est très-soluble dans l'eau, et décomposable, par la calcination au contact de l'air, en strontiane et en iode qui se volatilise.

Le fluorure de strontium, SrF , est insoluble dans l'acide fluorhydrique, ce qui le distingue du fluorure de baryum.

HYDROFLUOSILICATE DE STRONTIANE. $(\text{SrF})^2, (\text{SiF})^2$.

L'hydrofluosilicate de strontiane cristallise en prismes courts, quadrilatères, terminés par des sommets dièdres. On obtient ce sel en saturant l'acide hydrofluosilicique par le carbonate de strontiane. L'hydrofluosilicate de strontiane est peu soluble dans l'eau; il est soluble dans un excès d'acide, ce qui permet de le séparer de l'hydrofluosilicate de baryte qui est complètement insoluble dans l'acide.

SULFURES DE STRONTIUM.

Les sulfures de strontium se préparent comme les sulfures de baryum.

Le monosulfure de strontium est décomposé par l'eau, comme le sulfure de baryum, et donne de la strontiane, un polysulfure de strontium, et du sulphydrate de sulfure de strontium. (M. H. ROSE.)

Lorsqu'on fait bouillir du monosulfure de strontium avec du soufre en excès, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux prismatiques jaunes de bisulfure de strontium, SrS^2 . L'eau mère paraît retenir en dissolution un sulfure plus sulfuré. (GAY-LUSSAC.)

Le *sulphydrate de sulfure de strontium*, obtenu en saturant l'hydrate de strontiane par l'acide sulphydrique, se décompose par l'ébullition en hydrogène sulfuré et en monosulfure de strontium.

Le *sulfocarbonate de strontiane*, StS,CS^2 , est jaune clair, cristallin, soluble; humecté, il se colore en rouge brun, mais cette teinte se dissipe à mesure qu'il se dessèche.

Le *sulfotellurite de strontiane*, $(\text{StS})^2, \text{TeS}^2$, s'obtient en faisant bouillir une dissolution de sulfure de strontium avec du sulfure de tellure. Ce composé est jaune clair, soluble; sa dissolution, soumise à l'évaporation, laisse une masse amorphe.

Le *sulfarséniate de strontiane*, $(\text{StS})^2, \text{AsS}^5$, présente une grande analogie avec le composé de baryte correspondant. Il est soluble dans l'eau; sa dissolution, mélangée avec l'alcool, laisse déposer un sous-sel très-soluble dans l'eau et présentant les mêmes propriétés que le sel neutre.
(BERZELIUS.)

SULFOCYANURE DE STRONTIUM, $\text{StC}_7\text{S}^2, 3\text{HO}$.

Les cristaux de sulfocyanure de strontium, obtenus par le refroidissement d'une dissolution concentrée, ont la forme de prismes longs, minces et entrelacés; tandis qu'une dissolution de ce sel, soumise à une évaporation lente, laisse le sulfocyanure de strontium en cristaux mamelonnés. Ce composé est soluble dans l'eau et l'alcool; il attire promptement l'humidité de l'air; il ne perd son eau de cristallisation qu'au moment de sa décomposition à 156° .

AZOTATE DE STRONTIANE. StO, AzO^5 .

StO.....	648,00	48,98
AzO ⁵	675,00	51,02
	<hr/>		<hr/>
	1323,00	100,00

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 ordinairement avec 5 équivalents d'eau; mais lorsque ses 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.

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 est décomposable par la chaleur; il sert à préparer la strontiane anhydre.

L'azotate de strontiane, ainsi que nous l'avons dit précédemment, mélangé à différents corps combustibles, est employé par les artificiers pour faire des feux rouges.

L'*azotite de strontiane*, StO, AzO^3 est un sel cristallisé, inaltérable à l'air.

PERCHLORATÉ DE STRONTIANE. SrO, ClO_7 .

L'acide perchlorique, saturé par le carbonate de strontiane, donne des cristaux prismatiques déliquescents de perchlorate de strontiane. L'alcool dissout facilement le perchlorate de strontiane.

CHLORATE DE STRONTIANE. SrO, ClO_5 .

Le chlorate de strontiane se prépare en saturant l'acide chlorique par de l'hydrate ou du carbonate de strontiane.

Ce sel est déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool. Une dissolution, évaporée lentement, laisse cristalliser le chlorate de strontiane en grosses pyramides qui ne contiennent pas d'eau et décrépitent par la chaleur.

(M. WECHESTER.)

CHLORITE DE STRONTIANE. SrO, ClO_3 .

Le chlorite de strontiane est cristallin, déliquescent ; une température de 200° le décompose en un mélange de chlorure de strontium et de chlorate de strontiane. On l'obtient en neutralisant l'acide chloreux par de l'hydrate de strontiane.

(M. MILLON.)

BROMATE DE STRONTIANE. $\text{SrO}, \text{BrO}_5, 2\text{HO}$.

Le bromate de strontiane se présente sous la forme de cristaux prismatiques rhomboïdaux à arêtes latérales tronquées, peu solubles, inaltérables à l'air ; soumis à une température de 120° , le bromate de strontiane perd son eau de cristallisation.

IODATE DE STRONTIANE. $\text{SrO}, \text{IO}_5, 6\text{HO}$.

L'iodate de strontiane cristallise en petits octaèdres très-peu solubles qu'on obtient en mélangeant à froid des dissolutions d'iodate de soude et de chlorure de strontium. Quand les deux dissolutions sont mélangées à chaud, l'iodate de strontiane a un aspect pulvérulent. L'iodate de strontiane, soumis à la calcination, abandonne un periodate de strontiane basique, $(\text{SrO})^5, \text{IO}_7$, qui constitue les deux cinquièmes de l'iodate employé.

SULFATE DE STRONTIANE. SrO, SO_3 .

SrO.....	648,00	56,44
SO ₃	500,00	43,56
	<hr/>		<hr/>
	1148,00		100,00

Ce corps se nomme, en minéralogie, *strontiane sulfatée*.

Le sulfate de strontiane cristallise en prismes rhomboïdaux. Sa den-

sité est 3,89. Il est blanc, insipide, soluble dans 3 000 à 4 000 parties d'eau pure et dans 4 parties d'eau contenant 4,8 p. 100 d'acide sulfurique, dans 474 d'eau contenant 8,5 p. 100 d'acide chlorhydrique (M. FRESSENIUS); cette dissolution précipite très-sensiblement par les sels solubles de baryte, ce qui démontre que le sulfate de baryte est moins soluble dans l'eau que le sulfate de strontiane.

Le sulfate de strontiane existe sous la forme de beaux cristaux transparents dans les solfatares de la Sicile : il accompagne le soufre natif.

On le trouve en masses arrondies 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.

L'analyse du sulfate de strontiane de Sicile donne :

Sulfate de strontiane.....	99,43
Oxydes de fer et d'alumine.....	0,03
Eau.....	0,18

On rencontre en Pensylvanie une variété de sulfate de strontiane d'une texture fibreuse et d'une couleur bleuâtre qui lui avait fait donner le nom de *célestine*.

SULFITE DE STRONTIANE. SrO, SO_2 .

Le sulfite de strontiane est à peine soluble dans l'eau ; il se dissout dans une dissolution d'acide sulfureux, d'où il se dépose en grains cristallins qui, exposés à l'air, se transforment peu à peu en sulfate.

HYPOSULFATE DE STRONTIANE. $\text{SrO}, \text{S}^2\text{O}_5, 4\text{HO}$.

L'hyposulfate de strontiane est soluble dans 1 partie 1/2 d'eau à 100° et dans 4 parties d'eau froide, il cristallise de sa dissolution en cristaux lamellaires à six pans.

HYPOSULFITE DE STRONTIANE. $\text{SrO}, \text{S}^2\text{O}_3$.

L'hyposulfite de strontiane cristallise en rhomboèdres transparents, solubles dans l'eau ; une dissolution de ce sel est précipitée, par l'alcool, en petits cristaux aiguillés d'un aspect soyeux. Soumis dans une cornue à l'action de la chaleur, il laisse dégager du soufre et forme un résidu pulvérulent de sulfate de strontiane et de sulfure de strontium. L'hyposulfite de strontiane est obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfu-

reux dans une dissolution de sulfure de strontium jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée.

SÉLÉNITES DE STRONTIANE.

Le *bisélénite de strontiane*, $(\text{StO}, \text{SeO}^2)^2$, présente l'aspect d'une masse amorphe, blanche, brillante, peu soluble, même dans l'eau bouillante. Soumis à une calcination prolongée, il se transforme en *sélénite de strontiane neutre*, StO, SeO^2 , sel pulvérulent et complètement insoluble.

On obtient le bisélénite de strontiane en ajoutant du carbonate de strontiane à de l'acide sélénieux jusqu'à ce que l'effervescence ait cessé.

TELLURATE ET TELLURITE DE STRONTIANE.

Le *tellurate de strontiane*, StO, TeO^3 , s'obtient en versant une dissolution de chlorure de strontium dans une liqueur renfermant du tellurate de soude. Il se précipite une poudre blanche et floconneuse qui ne s'affaisse pas, et se dissout dans une plus grande quantité d'eau.

Le *tellurite de strontiane*, StO, TeO^2 , offre une grande analogie avec le tellurite de baryte.

ARSÉNIATE ET ARSÉNITE DE STRONTIANE.

L'*arséniate de strontiane* ressemble également à l'arséniate de baryte. Il forme, avec l'ammoniaque, un sel ammoniacal, $(\text{StO})^2, \text{AsO}^5, \text{AzH}^3$, que l'on obtient en traitant, par l'ammoniaque, une dissolution d'arséniate de strontiane dans l'acide azotique. Il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline formée de prismes rhomboïdaux. (BAUMANN.)

L'*arsénite de strontiane* est un sel soluble dans l'eau, que l'on prépare en décomposant le carbonate de strontiane par l'acide arsénieux.

PHOSPHATE DE STRONTIANE. $(\text{StO})^2, \text{PhO}^5$.

Le phosphate de strontiane est insoluble, pulvérulent, indécomposable par les alcalis; chauffé au chalumeau, il fond, et devient en même temps phosphorescent.

PHOSPHITE DE STRONTIANE. $(\text{StO})^2, \text{PhO}^3$.

L'acide phosphoreux, saturé par du carbonate de strontiane, donne un sel cristallisé que l'eau décompose : il se précipite un sous-sel, et il reste dans la liqueur un sel acide incristallisable.

HYPOPHOSPHITE DE STRONTIANE. StO, PhO .

L'hypophosphite de strontiane prend naissance, lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec de l'hydrate de strontiane. Ce sel est déliquescant : il est très-difficile de l'obtenir cristallisé.

CARBONATE DE STRONTIANE. SiO_3CO_2 .

SiO.....	618,00	70,20
CO ²	275,00	29,80
	<u>923,00</u>		<u>100,00</u>

Ce sel existe dans la nature, et porte le nom de *strontiane carbonatée* ou *strontianite* (du nom du cap Strontian, en Écosse, où on l'a d'abord trouvé).

En 1790, Crawford et Cruikshank furent les premiers qui soupçonnèrent que la strontianite, que l'on confondait jusqu'alors avec la withérite (carbonate de baryte), renfermait une base particulière, la strontiane; ce qui fut confirmé en 1793, par Klaproth et Hope.

On rencontre aussi le carbonate de strontiane dans les eaux de quelques sources où il est dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

Le carbonate de strontiane cristallise en prismes droits. Il est incolore et d'une densité de 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.

Le carbonate de strontiane est une substance de filon; au cap Strontian et à Lead-Hills (Écosse), ce sel est associé à du plomb sulfuré; à Braunsdorf, il accompagne la pyrite. La strontianite d'Écosse a fourni à l'analyse :

Strontiane.....	65,602
Chaux.....	3,741
Acide carbonique.....	30,310
Oxyde de manganèse.....	0,068
Eau.....	0,075
	(M. STROMEYER.)

La *stromnité* ou *barystrontianite* est une variété de carbonate de strontiane qui a été trouvée à Stromness, dans les îles Orcades et qui renferme :

Carbonate de strontiane.....	68,6
Sulfate de baryte.....	27,5
Carbonate de chaux.....	2,6
Oxyde de fer.....	0,1
	(M. TROIL.)

On trouve également en Amérique, dans l'État de New-York, à Schohane, un minéral, appelé *calstron-baryte*, composé de sulfate de baryte

et de carbonates de chaux et de strontiane, dans les proportions suivantes :

Sulfate de baryte	65,55
Carbonate de strontiane	22,30
— de chaux	12,50
	(M. SHEPARD.)

L'*emmonite* ou *emmonsite* est un minéral que l'on rencontre dans le comté de Schoharie, aux États-Unis, et qui contient du carbonate de strontiane, du carbonate de chaux, du peroxyde de fer, de la silice et de l'alumine. (THOMSON.)

RHODIZONATE DE STRONTIANE.

Le rhodizonate de strontiane est, de tous les rhodizonates, celui qui présente la plus belle couleur rouge; il devient vert par la dessiccation. On l'obtient soit en traitant, par le chlorure de strontium, une dissolution alcoolique d'acide rhodizonique; soit en mélangeant une dissolution de rhodizonate de potasse avec une dissolution de chlorure de strontium.

CROCONATE DE STRONTIANE.

Le croconate de strontiane cristallise en petites lames, peu solubles dans l'eau, que l'on obtient en saturant l'acide croconique par le carbonate de strontiane.

BORATE DE STRONTIANE. $\text{StO}_2(\text{BO})_2$.

Le boraté de strontiane est fort peu soluble dans l'eau; il faut 130 parties d'eau pour dissoudre 1 partie de borate de strontiane. Soumis à l'action d'une forte chaleur, le borate de strontiane fond et donne, par le refroidissement, une masse vitrifiée.

Il existe un borate correspondant à la formule $\text{StO}_2(\text{BO})_6$, qui est pulvérulent et fort peu soluble.

SILICATE DE STRONTIANE.

Le silicate de strontiane n'a pas été étudié. On obtient une masse décomposable par les acides, lorsqu'on fait fondre 1 p. d'acide silicique et 2 pp. de strontiane.

CALCIUM

ÉQUIVALENT : Ca = 250,00.

HISTORIQUE. — Le calcium a été isolé au moyen de la pile, par Davy. Une petite coupelle de chaux humide *e* (fig. 120) fut remplie de mercure ; le pôle positif C de la pile A fut mis en communication avec la lame

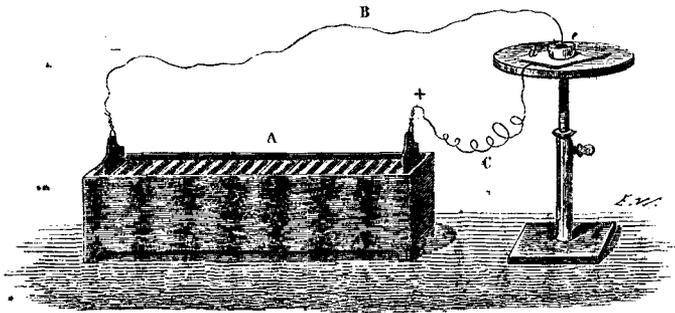


Fig. 120.

métallique *d* sur laquelle reposait la coupelle, et le pôle négatif B avec le mercure ; il se produisit ainsi un amalgame de calcium. Cet amalgame, soumis à la distillation donna du calcium pur.

PROPRIÉTÉS. — Le calcium est un métal solide à la température ordinaire, possédant une couleur jaune clair, analogue à celle du métal des cloches ou de l'or argentifère. Quand la surface est récemment découverte, cette couleur paraît plus claire ; mais lorsqu'on fait réfléchir la lumière successivement sur deux surfaces de calcium, la teinte passe au jaune intense. Récemment limé, le calcium possède un vif éclat ; sa cassure est irrégulière et un peu grenue ; sa dureté se rapproche de celle du spath calcaire. Il est extrêmement ductile, et peut être coupé, foré, limé, martelé et réduit en lamelles qui ne sont pas plus épaisses que le papier le plus fin ; un globule très-petit peut être aplati sous le marteau en une feuille de 10 à 15 millimètres de diamètre, et ne se fend qu'aux bords ; cependant les feuilles martelées ne peuvent être pliées sans se casser.

La densité du calcium est 1,564.

(M. BUNSEN.)

Le calcium se conserve plusieurs jours dans l'air complètement sec, sans perdre son éclat ; dans l'air humide, il se couvre bientôt d'une couche grisâtre et se convertit en hydrate de chaux. Chauffé sur une mince feuille

de platine, au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin, il fond au rouge, s'enflamme et brûle avec un éclat extraordinaire ; des fragments à peine visibles font apparaître en brûlant un globe de lumière de 3 à 4 centimètres de diamètre. De la limaille de calcium projetée dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin y brûle en formant de magnifiques étincelles étoilées.

Le chlore attaque le calcium faiblement à froid ; mais, lorsqu'on chauffe, le métal s'enflamme avec une vive incandescence ; il se comporte de même dans la vapeur de brome ou d'iode. Projeté sur du soufre fondu, il se combine à ce métalloïde avec un dégagement de chaleur et de lumière. La vapeur de phosphore le transforme à la température rouge en phosphure de calcium. Le mercure le dissout à chaud, en formant un amalgame blanc.

Le calcium décompose l'eau, à la température ordinaire, en s'échauffant considérablement et en dégageant du gaz hydrogène. Il se forme de l'hydrate de chaux.

Les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique étendus accélèrent la dissolution du calcium : souvent même ce métal s'enflamme lorsqu'on le projette sur l'acide azotique étendu. Le calcium se conserve dans l'acide azotique concentré avec sa surface polie et brillante, même à une température voisine de l'ébullition. Dès que l'acide bout, ce phénomène de passivité cesse et le métal s'oxyde vivement.

Le calcium se combine en deux proportions avec l'oxygène, pour former le protoxyde de calcium CaO et le bi-oxyde de calcium CaO^2 .

PRÉPARATION. — Voici un procédé pour obtenir le calcium par voie d'électrolyse : On fond dans un creuset de terre un mélange de 2 équivalents de chlorure de calcium avec 1 équivalent de chlorure de strontium et du sel ammoniac, jusqu'à ce que ce dernier se soit volatilisé. On place dans la masse fondue un cylindre de fer qui sert d'électrode positive. Dans ce cylindre on dispose un vase poreux, étroit et de la longueur du doigt environ. On le remplit avec le mélange des chlorures fondus et on plonge un fil de fer ou un bâton de charbon qui forme l'électrode négative. Si le niveau du liquide dans le vase poreux dépasse de 2 ou 3 centimètres celui du liquide extérieur, il est facile de régler la température du fourneau de telle manière qu'il ne se forme de croûte qu'à la surface du liquide contenu dans le vase poreux. C'est sous cette croûte que se rassemble le métal réduit. En opérant avec 6 éléments de Bunsen, on obtient au bout d'une heure une quantité notable de calcium.

(M. MATTHIESSEN.)

La propriété que possède l'iodure de calcium d'être décomposé au rouge par le sodium, donne une méthode pour préparer le calcium. Dans ce but on dispose, au fond d'un creuset cylindrique de fer dont le couvercle ferme à vis, 1 partie de sodium que l'on recouvre de 7 parties d'iodure de calcium. On visse le couvercle, puis on chauffe le creuset lentement, au rouge sombre, pendant une demi-heure ; la température

est ensuite portée jusqu'au rouge vif, et maintenue à cet état pendant une heure et demie, et même deux heures si l'on opère sur des quantités un peu notables, en évitant avec soin le rouge blanc, car, dans ce cas, la réaction inverse a lieu : le calcium chasse de nouveau le sodium. Pendant que le creuset est rouge, on lui imprime de temps à autre un léger mouvement giratoire à l'aide de pincés. Après le refroidissement complet, on dévisse le couvercle et l'on détache avec soin la matière qui s'y trouve. Souvent le calcium forme un seul culot recouvert d'une légère couche de sodium; ou bien le métal est disséminé dans la gangue sous forme de globules de toutes dimensions, très-brillants au moment où on les détache. (MM. LIÈS BODARD et JOBIN.)

Le procédé suivant a été publié récemment : On fait un mélange de 300 pp. de chlorure de calcium fondu et pulvérisé avec 400 pp. de zinc distillé en grenaille et 100 pp. de sodium en morceaux. Le tout est placé dans un creuset porté au rouge dans un fourneau ordinaire muni d'un cône. La réaction est très-faible, et au bout de quelque temps on voit apparaître des flammes de zinc qui sortent du creuset. Il convient à ce moment de modérer le feu et de laisser l'action se prolonger en empêchant la volatilisation du zinc, mais en donnant toutefois une température aussi élevée que possible; c'est la partie la plus délicate de l'opération. Lorsque le creuset est resté dans cet état pendant un quart d'heure environ, on le retire du feu. On trouve, au fond du creuset refroidi, un culot bien rassemblé, très-fragile, à cassure brillante, et quelquefois cristallisé en prismes dont les bases sont carrées; il contient généralement de 10 à 15 p. 100 de calcium. Cet alliage de zinc et de calcium est à peine attaqué par l'eau, surtout à la température ordinaire; les acides sulfurique et oxalique ont une action faible sur lui, à cause de l'insolubilité des sels produits; il est au contraire dissous rapidement par les acides chlorhydrique et azotique.

Pour retirer le calcium de cet alliage, il suffit de placer celui-ci dans un creuset de charbon de cornue et de chasser le zinc par la chaleur. Il est nécessaire que l'alliage soit en morceaux aussi gros que possible, sans quoi le calcium se rassemble difficilement.

L'alliage ne doit pas contenir de sodium, ce qui arrive lorsque l'opération a été mal conduite; autrement le creuset se fend, et l'on n'obtient que du calcium mal rassemblé et en petite quantité.

Lorsque ces précautions ont été bien observées, on trouve au fond du creuset un culot de calcium. (M. CARON.)

PROTOXYDE DE CALCIUM (CHAUX). CaO.

Ca.....	250,00	71,42
O.....	100,00	28,58
	<u>350,00</u>		<u>100,00</u>

La chaux est connue de toute antiquité; elle entrait dans les mortiers employés par les anciens.

Cette base est blanche ; sa densité est égale à 2,3 ; elle est infusible au feu, de forge et commence à entrer en fusion à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

La chaux a une saveur caustique, très-alkaline ; elle verdit le sirop de violettes ; 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 dans son contact avec l'eau est suffisante pour enflammer la poudre.

La chaux qui s'est *délimitée*, c'est-à-dire qui s'est réduite en poudre en absorbant de l'eau, représente sensiblement un monohydrate CaO,HO ; on lui donne souvent 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 en former une pâte liante : on lui donne alors le nom de *chaux grasse*.

La chaux provenant de la calcination de l'azotate de chaux ne s'hydrate au contact de l'eau qu'au bout de plusieurs heures. (M. JACQUELAIN.)

La solubilité de la chaux dans l'eau a été déterminée par Dalton : 1 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 laisse déposer de la chaux.

Le sucre se combine avec la chaux et la rend très-soluble dans l'eau. Cette dissolution, que l'on nomme *sucrate de chaux*, se prend en masse par l'action de la chaleur, et redevient liquide par le refroidissement.

La chaux est presque complètement insoluble dans une liqueur qui contient de la potasse ou de la soude libre. Quand on fait bouillir une dissolution de potasse avec de la chaux hydratée en grand excès, la liqueur retient moins de $\frac{1}{50000}$ de chaux. Si l'on ajoute de la potasse ou de la soude dans de l'eau de chaux, on obtient un abondant précipité de chaux hydratée. Mais la chaux se dissout en quantité très-notable dans l'ammoniaque. (PELOUZE.)

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 qu'on remplit ensuite entièrement d'eau distillée. 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 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 très-dure, et se transforme en une substance 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.

Quelques chimistes admettent que la chaux abandonnée à l'air se transforme en un-hydrocarbonate (CaO, CO^2), (CaO, HO), sur lequel l'acide carbonique n'a plus d'action.

L'action des différents métalloïdes sur la chaux est analogue à celle qu'ils exercent sur la potasse et la soude :

La chaux peut, dans certaines décompositions, agir par sa présence comme la mousse de platine. Ainsi le gaz ammoniac est facilement décomposé en ses deux éléments quand on le fait passer sur de la chaux portée au rouge sombre. On peut se servir de cette propriété pour préparer de l'hydrogène pur, dans le cas où la présence de l'azote ne nuit pas, par exemple pour la réduction des oxydes métalliques.

(M. BOUET-BONFILL.)

Nous rappellerons que, lorsqu'on fait passer un mélange d'ammoniac sur de la chaux portée à la température de 100° , il se forme de l'acide azotique.

(M. COLLARD DE MARTIGNY ; M. DUMAS.)

ÉTAT NATUREL. — La chaux absorbe promptement l'eau et l'acide carbonique de l'air ; aussi ne se trouve-t-elle jamais dans la nature à l'état de liberté ; mais on la rencontre combinée avec l'acide carbonique et constituant toutes les variétés de carbonate de chaux, qui portent les noms de *craie*, de *marbre*, de *spath d'Islande*, d'*aragonite*, etc.

La chaux unie à l'acide sulfurique constitue le *plâtre* ou *gypse*, corps abondamment répandu dans la nature. On la trouve, en outre, combinée en différentes proportions avec la silice, dans le règne minéral. Cette base entre aussi dans la composition des os des animaux à l'état de phosphate et de carbonate de chaux.

Les coquilles des mollusques sont presque entièrement formées de carbonate de chaux.

La plupart des végétaux contiennent de la chaux unie à des acides organiques.

EXTRACTION DE LA CHAUX. — 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. L'azotate de chaux pourrait servir à cette préparation ; mais ce sel n'étant pas abondant, c'est toujours le carbonate de chaux qu'on emploie pour fabriquer la chaux.

Les calcaires purs fournissent, par la calcination, de la *chaux grasse*.

Les calcaires impurs, et surtout les calcaires argileux, donnent des *chaux maigres*, qui foisonnent peu au contact de l'eau. Certaines chaux maigres durcissent par l'action de l'eau ; on leur donne le nom de *chaux hydrauliques*. (Voyez *Mortiers et chaux hydrauliques*.)

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, mais surtout la vapeur d'eau, exercent de l'influence sur la décomposition du carbonate de chaux. Lorsqu'on remplit un tube de porcelaine de fragments 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, un courant de gaz ou de vapeur d'eau, la décomposition du sel se détermine aussitôt. (GAY-LUSSAC.)

L'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition du carbonate de chaux est connue depuis longtemps des fabricants de chaux, qui savent que la 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. On fait, avec les plus gros morceaux

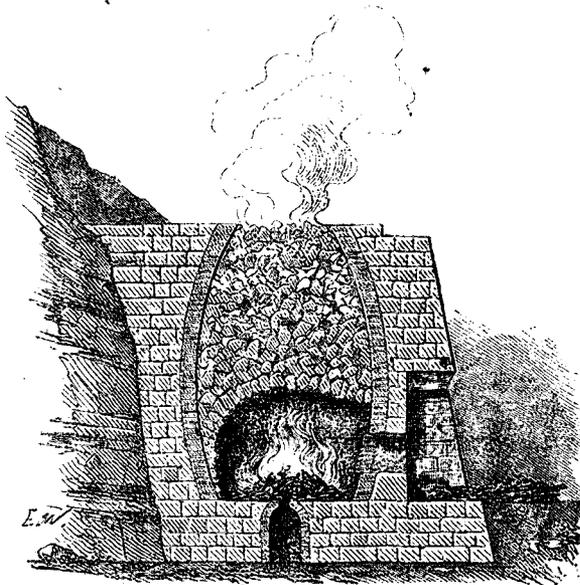


Fig. 121.

de pierre calcaire, une voûte surbaissée qu'on recouvre de fragments de plus en plus petits ; on remplit ainsi tout l'intérieur du four. Ce four est le plus souvent un trou (fig. 121) ovoïde ou conique, creusé dans le sol ou le flanc d'une colline, et doublé en briques si la terre n'est pas assez ferme. Le combustible est brûlé sous la voûte ;

quand la calcination est terminée, on laisse refroidir et l'on retire la chaux.

Dans quelques localités on construit, avec la pierre à chaux elle-même, un four qui présente de l'analogie avec celui que l'on emploie dans les forêts pour fabriquer le charbon. Ce four est entouré de gazon et de terre, et on laisse, dans l'intérieur, une cheminée centrale par laquelle se dégagent les gaz qui proviennent de la combustion et de la décomposition de la pierre calcaire. Ce mode de calcination présente tous les inconvénients des procédés intermittents.

On réalise une grande économie de main-d'œuvre et de combustible en se servant de fours dans lesquels la calcination est continue. Les fours continus sont appelés *fours couverts*. Ils sont de deux espèces. Tantôt on introduit dans le four un mélange de calcaire et de combustible (*fig. 122*); tantôt le combustible est brûlé dans des foyers séparés, et l'on fait arriver la flamme dans le four qui sert alors de cheminée de tirage. La première espèce de four est la plus employée; on y brûle généralement de la houille ou de l'antracite. Leur forme peut être celle d'un tronc de cône renversé, ou quelquefois d'un ellipsoïde.

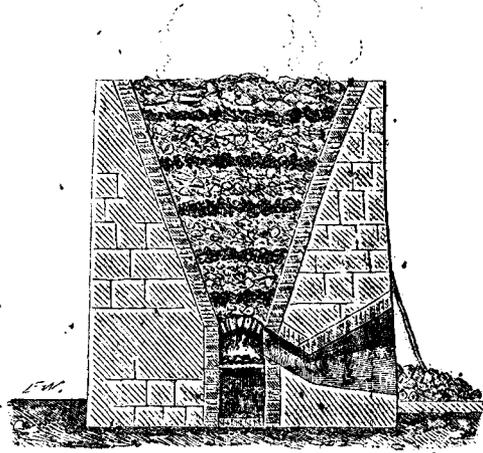


Fig. 122.

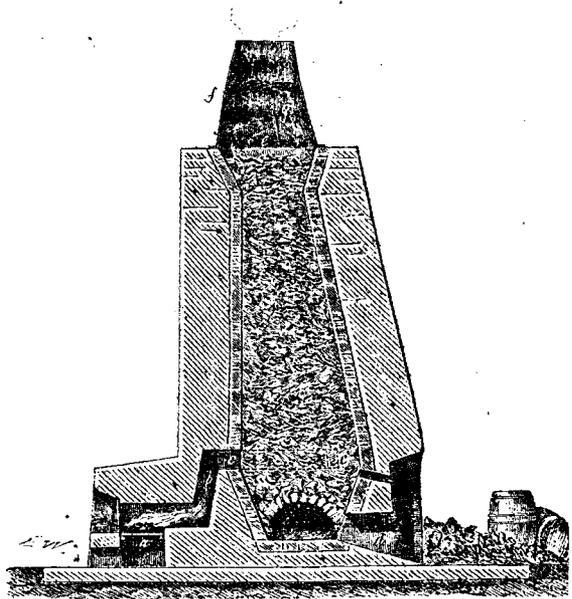


Fig. 123.

Les fours de la seconde espèce (*fig. 123*) ont une hauteur de 8 à 10 mètres; le combustible est brûlé sur une grille *a*. La flamme est entraînée

par un carneau vertical *b*, dans le four, par des ouvertures *c, c* placées à 2 mètres environ au-dessus du sol. Le défournement s'effectue par l'ouverture *d*. Afin d'activer et de régulariser le tirage on construit, au-dessus du gueulard *e*, une hotte en tôle *f*, où l'on ménage une ouverture *g* pour le chargement du four.

La cuisson de la chaux à la tourbe se fait dans des fours (*fig. 124*) où se trouve, au-dessous de la voûte de pierres, une grille à barreaux mobiles sur laquelle on brûle la tourbe. Sous la grille se trouve un cendrier afin que l'air ait un accès facile.

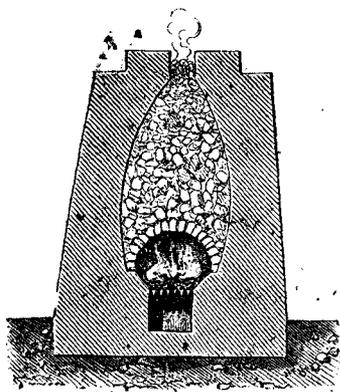


Fig. 124.

La pratique a démontré que la décomposition du carbonate de chaux est plus rapide lorsqu'on le réduit en petits morceaux, et que la qualité de la chaux est d'autant meilleure que la pierre employée est plus dense.

Dans ces derniers temps, M. Simonneau a construit un four à chaux (*fig. 125*) dont la cavité peut être considérée comme engendrée par la

révolution d'une ellipse autour de son grand axe. Cet ellipsoïde, tronqué inégalement à ses deux extrémités, offre une section horizontale supérieure qui correspond au gueulard et possède un diamètre d'ouverture de 3 mètres, tandis que la section horizontale inférieure, correspondant à la grille, n'a plus qu'une ouverture de 80 centimètres de diamètre.

Au niveau de cette grille, le four présente une ouverture destinée au défournement de la chaux et que l'on peut fermer au moyen d'une porte à registre en tôle épaisse.

Au-dessous de la grille se trouve le cendrier, revêtu à l'intérieur de briques réfractaires, et pourvu aussi d'une porte à registre en tôle très-forte. Une grande excavation voûtée, au bas du four, mène directement à ces deux orifices et permet à l'ouvrier d'opérer le défournement sans être incommodé par la chaleur.

D'autre part, à 3 mètres environ au-dessus de la grille viennent aboutir, dans le four et sur le même plan horizontal, quatre conduits, ou *chauffes*, opposés deux à deux et symétriquement dirigés de chaque côté du four. Entre les deux conduits, d'un même côté, s'élève un massif en maçonnerie pleine, revêtu de briques réfractaires et servant de point d'appui à la voûte des chauffes.

Vers le milieu de leur longueur, ces conduits sont pourvus d'une grille en fer à barreaux sur laquelle on dépose le combustible.

Les extrémités de ces conduits, qui sont extérieures au four, débouchent deux à deux dans deux chambres situées, l'une à droite, l'autre

à gauche du four; ces deux chambres servent de logement aux chauffourniers.

Directement au-dessous des quatre ouvertures antérieures des chauffes, on trouve les orifices des cendriers munis de leurs portes à registre, également en forte tôle, et qui, comme les chauffes, s'ouvrent dans les logements des chauffourniers.

Les portes de chauffe, par lesquelles on introduit le bois, fonctionnent surtout à la manière du registre d'un cendrier lorsqu'il s'agit d'augmenter régulièrement l'entrée de l'air dans le four, pour le chauffage à la tourbe, à la houille, ou à l'anthracite.

A l'intérieur, le four est revêtu d'une première enveloppe en briques réfractaires, puis d'une seconde couche sous-jacente en briques ordinaires, qui est consolidée à l'extérieur par un massif en maçonnerie dont l'épaisseur diminue surtout pour la partie du four adossée à un escarpement, et formant rampe pour monter à la tête du four.

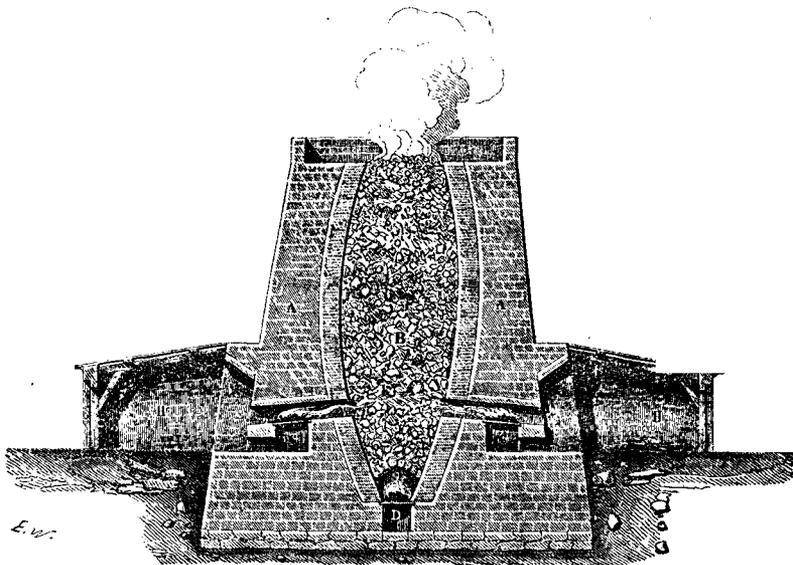


Fig. 125.

AA, massif en maçonnerie pleine. B, cavité du four. CC', cendriers des chauffes. D, ouverture de la porte à registre du grand cendrier central. HH, chambres des chauffourniers.

Le plus grand avantage de ce four est de permettre au chauffournier, selon l'urgence, de changer de combustible, d'activer ou de ralentir le feu à volonté au moyen des divers registres à coulisse; de suspendre le travail de la cuisson pendant trois à quatre mois sans être obligé de laisser refroidir le four, de le charger et de l'allumer à nouveau; enfin de fournir de la chaux très-blanche, bien décarbonatée, ainsi que des cendres d'une grande finesse, exemptes de mâchefer ou de laitier.

On emploie sur le littoral de la Bretagne, comme engrais, des sables calcaires formés de menus débris de madrépores affectant la forme de petits coraux; ces sables renferment, dans des proportions convenables, toutes les parties constitutives des chaux hydrauliques. On est parvenu à opérer leur cuisson en établissant dans le four un foyer intérieur où l'on allume un feu de bois sec et bien flambant. Au-dessus est disposé un grillage formé de barreaux mobiles, espacés seulement de 3 à 4 millimètres. Au centre du four se trouve un tuyau vertical percé, sur toute sa longueur, de petits trous semblables à ceux d'une pomme d'arrosoir. Ce tuyau est ouvert à sa partie inférieure et fermé à la partie supérieure; il est destiné à faire passer, dans toutes les couches de sable et de combustible, une quantité d'air suffisante pour permettre la combustion de la houille, qui ne pourrait pas s'opérer sans cette précaution à cause de la ténuité des matières calcaires. Pour transformer ces dernières en chaux, on recouvre le grillage d'une couche de houille qui s'allume au moyen de la flamme du foyer inférieur. Quand elle est embrasée, on répand dessus une couche de sable, puis une seconde couche de houille recouverte d'une nouvelle couche de calcaire, et ainsi de suite jusqu'à ce que les diverses couches soient toutes allumées, et que le four soit plein.

Quand la première couche est froide, ce qui indique que le combustible est entièrement consumé, on retire successivement les barreaux, et l'on fait tomber le sable cuit jusqu'à ce que le feu apparaisse. On remplit le four d'une nouvelle couche de combustible et de sable, et l'on continue ainsi indéfiniment. La chaux obtenue de cette manière jouit de propriétés hydrauliques: elle est maigre, ne fuse que plusieurs heures après l'extinction par aspersion, pèse environ 40 p. 100 de moins que le sable, et se réduit d'un cinquième du volume primitif. En la mêlant avec un volume de sable égal au sien et en mettant le mortier sous l'eau, on ne peut plus, au bout de douze heures, le faire céder à la pression du doigt. La cendre de houille qui se trouve mélangée avec la chaux augmente son hydraulicité et son énergie fertilisante pour les terres.

(M. HOSLIN.)

La chaux obtenue par les procédés précédents n'est jamais pure; quand on veut en avoir qui soit exempte de magnésie, d'oxyde de fer, d'alumine, on dissout le carbonate de chaux dans l'acide azotique pur jusqu'à saturation complète, puis on mêle la dissolution avec de l'eau de chaux limpide, ou avec un peu d'hydrate de chaux qui précipite les autres bases. La dissolution est ensuite filtrée, mêlée avec une goutte d'acide azotique, et évaporée à siccité; enfin le résidu est calciné dans un creuset, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé.

(BERZELIUS.)

USAGES DE LA CHAUX. — Les usages de la chaux sont nombreux et importants.

La chaux sert de base à la préparation des mortiers; on l'emploie dans

le tannage pour gonfler les peaux, dans l'épuration 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 pour enlever par voie humide 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 dans l'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, plus poreuse 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 .

On obtient le bi-oxyde de calcium en versant de l'eau oxygénée dans de l'eau de chaux; il se forme un précipité blanc, cristallin, de bi-oxyde de calcium hydraté. Ce corps est peu stable et se décompose, même sous l'eau, en chaux et en oxygène. (THENARD.)

SELS DE CHAUX.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sels de chaux sont incolores, d'une saveur amère et salée; ils se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :
Potasse et soude. — Précipité blanc, gélatineux, de chaux.

Ammoniaque. — Pas de précipité; à moins que la dissolution du sel de chaux ne soit très-concentrée: dans ce cas, il se produit une faible trace de précipité, et la liqueur exposée à l'air se recouvre d'une pellicule de carbonate de chaux.

Baryte. — Précipité blanc dans les dissolutions concentrées.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de chaux.

Carbonate de baryte. — Précipite partiellement la chaux par une longue ébullition.

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 étendue, et se forme immédiatement quand on y ajoute de l'alcool.

Acide sulfhydrique, sulfures alcalins, cyanoferrure de potassium, acide hydrofluosilicique, chromate neutre et bichromate de potasse. — Pas de précipité.

Iodate de soude. — Pas de précipité dans les dissolutions étendues; précipité cristallin dans les dissolutions concentrées.

Succinate neutre d'ammoniaque. — Pas de précipité dans les dissolutions concentrées; précipité cristallin qui se forme au bout d'un certain temps dans les dissolutions concentrées.

Au chalumeau. — Les sels de chaux, et principalement le carbonate, répandent une lumière éblouissante lorsqu'on les chauffe à l'extrémité du dard de la flamme. Le chlorure de calcium colore la flamme extérieure en rouge.

Lorsqu'on soumet les composés du calcium à la méthode analytique de MM. Kirchhoff et Bunsen, on remarque que le spectre produit est caractérisé par une raie verte très-intense, et par une raie rouge orange située plus près du rouge que celle du strontium. Il faut, pour produire les raies, environ $\frac{6}{100000}$ de milligramme de chlorure de calcium. Le sulfate et le carbonate de chaux ne donnent les raies que lorsqu'ils ont perdu dans la flamme une partie de leur acide. Quant aux silicates attaquables par l'acide chlorhydrique, il suffit de les traiter par ce réactif; quant aux autres, on les attaque par le fluorhydrate d'ammoniaque, et on traite le résidu par l'acide sulfurique. Si ce résidu renferme du potassium, du sodium et du lithium, les raies dues à la présence de ces corps apparaissent; celles du calcium et du strontium ne se montrent qu'un peu plus tard. Lorsque ces deux derniers métaux n'existent qu'en très-petite quantité, on n'aperçoit leurs raies qu'après avoir exposé leurs sulfates à la flamme de réduction, et après les avoir humectés d'une goutte d'acide chlorhydrique. La plupart des calcaires, outre les raies du calcium, montrent encore celles du potassium, du sodium, du lithium et du strontium, lorsqu'on chauffe ces calcaires, soit immédiatement, soit après les avoir transformés en chlorure de calcium.

DOSAGE. — La chaux est généralement dosée à l'état de sulfate ou de carbonate; on la précipite de ses dissolutions soit par l'acide sulfurique, soit par le carbonate d'ammoniaque, ou mieux encore par l'oxalate d'ammoniaque. Nous décrirons ces trois méthodes ainsi que les procédés pour séparer quantitativement la chaux d'avec les bases précédemment étudiées.

Pour précipiter la chaux à l'état de sulfate, on mélange la dissolution du sel à analyser avec un excès d'acide sulfurique dilué, puis avec un volume double d'alcool. La liqueur est abandonnée au repos pendant douze heures; le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé avec de l'alcool, desséché et calciné.

L'analyse à l'aide du carbonate d'ammoniaque se fait en mélangeant la dissolution du sel de chaux avec de l'ammoniaque, puis avec un léger excès de carbonate d'ammoniaque; on abandonne pendant un certain temps la liqueur au repos; on recueille le précipité sur un filtre, on lave avec de l'eau ammoniacale, et on calcine avec précaution. Il est utile

de remarquer que le carbonate de chaux est sensiblement soluble dans la dissolution d'un sel ammoniacal, aussi faut-il éviter de mettre du carbonate d'ammoniaque en trop grand excès.

La précipitation d'un sel de chaux par l'oxalate d'ammoniaque est la méthode la plus employée pour le dosage de cette base.

On sursature la dissolution chaude par l'ammoniaque, qui ne doit y produire aucun trouble, on ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque, puis on ferme le vase où s'effectue la réaction avec une plaque de verre jusqu'à ce que le précipité soit complètement rassemblé, ce qui exige au moins douze heures. L'oxalate de chaux passant très-facilement à travers les pores du papier, il est important de prendre beaucoup de précautions pour le recueillir. Il arrive quelquefois qu'une petite portion du précipité adhère avec force aux parois du vase, sans qu'il soit possible de l'enlever mécaniquement. Il faut dans ce cas dissoudre ces traces d'oxalate de chaux dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique très-étendu, verser le liquide dans un petit verre et précipiter de nouveau par l'oxalate d'ammoniaque. On joint ensuite cette petite quantité d'oxalate de chaux au précipité contenu dans le filtre. Le lavage est effectué à l'eau chaude et doit être continué jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'addition d'une dissolution de chlorure de calcium. Quand il est terminé, on dessèche le précipité sans le retirer de l'entonnoir, on le détache ensuite aussi complètement que possible du filtre que l'on incinère séparément, et on l'introduit dans un creuset de platine où on le convertit en carbonate de chaux par la calcination. Il ne faut chauffer que très-faiblement au début, et augmenter graduellement la chaleur de manière à ne faire rougir que le fond du creuset. On maintient cette température pendant un quart d'heure environ. La transformation de l'oxalate de chaux en carbonate est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone qui brûle avec une flamme bleue. Lorsque la calcination est terminée, on laisse refroidir le creuset et on le pèse. Le poids du carbonate de chaux trouvé sert à calculer celui de la chaux. Après la pesée, il faut toujours examiner si le carbonate de chaux n'a pas été en partie décomposé par une chaleur trop vive. Quand la calcination a été faite avec les précautions qui viennent d'être indiquées, cette décomposition n'est ordinairement pas à craindre. Le résidu doit être blanc ou à peine grisâtre et n'exercer aucune action sur les papiers réactifs quand il est humecté avec un peu d'eau. S'il possède une réaction alcaline, c'est un indice que le carbonate de chaux a été partiellement transformé en chaux vive. Il faut, dans ce cas, humecter uniformément le résidu avec quelques gouttes d'une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque pur, évaporer à sec au bain-marie ou à l'étuve et calciner modérément jusqu'à ce que le poids du creuset ne varie plus. (M. CHANCEL.)

Lorsque le précipité n'est pas assez abondant pour être aisément enlevé du filtre, il est préférable de le convertir en sulfate en introduisant le précipité avec le filtre dans un creuset de platine, préalablement

taré, incinérant et calcinant fortement. On dissout ensuite le résidu dans une petite quantité d'acide chlorhydrique très-étendu, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique faible, on évapore à sec d'abord à l'étuve, puis sur la lampe; on calcine ensuite avec précaution et on pèse le creuset après le refroidissement.

Pour précipiter la chaux, à l'état d'oxalate, en présence de certains acides avec lesquels elle forme des composés insolubles dans l'eau, on opère de la manière suivante : on dissout le composé dans l'acide chlorhydrique, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'un précipité apparaisse, et on redissout celui-ci à l'aide d'une goutte d'acide chlorhydrique. Dans cet état, la dissolution est d'abord mélangée avec un excès d'oxalate d'ammoniaque, puis avec de l'acétate de soude, et abandonnée au repos afin que le précipité se dépose. On recueille ce précipité et on le transforme en carbonate, comme il a été dit plus haut. En opérant ainsi la dissolution ne contient plus d'acide chlorhydrique libre, car l'addition de l'oxalate d'ammoniaque et de l'acétate de soude a pour effet de remplacer cet acide par une quantité équivalente d'acide acétique ou d'acide oxalique. L'oxalate de chaux est presque complètement insoluble dans ces deux derniers acides, qui ne se trouvent d'ailleurs dans la dissolution qu'en très-faible quantité. (M. FRESENIUS.)

La séparation de la chaux et de la baryte peut être effectuée en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution de ces deux bases et en précipitant la baryte par une dissolution, contenant $\frac{1}{300}$ d'acide sulfurique. Le sulfate de baryte est recueilli, lavé, desséché et pesé. La liqueur filtrée est neutralisée par de l'ammoniaque et traitée ensuite par de l'oxalate d'ammoniaque.

Un autre mode de séparation consiste à précipiter la baryte par l'acide hydrofluosilicique, à recueillir le précipité et à doser, sous la forme de sulfate, la chaux que contient la liqueur filtrée.

On sépare la chaux et la strontiane par un procédé basé sur l'insolubilité de l'azotate de strontiane dans l'alcool absolu. On sature la dissolution acide de ces deux bases par l'ammoniaque, et on les précipite par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité, bien lavé par décantation, doit être traité par l'acide azotique. Il faut avoir soin de chauffer légèrement pour que la dissolution s'effectue plus facilement, et n'ajouter l'acide que par portions, car il importe que la liqueur n'en contienne pas un excès. Quand tout est dissous, on verse la dissolution dans un ballon où on l'évapore à complète siccité; ensuite on bouche le ballon et on laisse refroidir. On verse alors sur le mélange un volume à peu près double d'alcool absolu, on ferme immédiatement et on laisse digérer à la température ordinaire en ayant soin d'agiter fréquemment. On attend que l'azotate de strontiane se soit bien déposé, puis on décante le liquide sur un filtre pesé, on verse un peu d'alcool absolu sur le précipité et on le recueille sur le filtre. Pendant la filtration, il faut couvrir l'entonnoir avec une plaque de verre. Le précipité, lavé à l'alcool absolu, doit être des-

séché à 100°; son poids sert à calculer celui de la strontiane. Pour doser la chaux on ajoute au liquide filtré un excès d'acide sulfurique, et on détermine le poids du sulfate de chaux précipité. (M. CHANCEL.)

Quand on veut doser un mélange de baryte, de strontiane et de chaux, on traite la dissolution de ces trois bases par une dissolution de sulfate et de carbonate de potasse. La baryte est ainsi précipitée à l'état de sulfate de baryte; la strontiane et la chaux, au contraire, sont précipitées à l'état de carbonates. On lave le précipité jusqu'à ce qu'on ne puisse plus retrouver d'acide sulfurique dans l'eau de lavage. On traite ensuite le résidu par de l'acide azotique étendu. Le sulfate de baryte reste comme résidu; tandis que les deux autres bases se dissolvent et peuvent être séparées par la méthode que nous avons indiquée plus haut. (M. H. ROSE.)

La séparation de la chaux d'avec les alcalis s'effectue en traitant la liqueur à analyser par l'oxalate d'ammoniaque; on recueille le précipité et on traite la liqueur filtrée par les méthodes indiquées pour le dosage de la potasse, de la soude et de la lithine.

Lorsque dans une liqueur, renfermant des alcalis et de la chaux, il se trouve, en outre, de la baryte et de la strontiane, il faut précipiter les bases alcalino-terreuses à l'état de carbonates, à l'aide d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque renfermant de l'ammoniaque libre. On obtient les oxydes alcalins par l'évaporation de la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité.

CHLORURE DE CALCIUM. CaCl.

Ca.....	250,00	36,06
Cl.....	443,20	63,94
	<hr/>		<hr/>
	693,20		100,00

Le chlorure de calcium est incolore; sa saveur est amère; il cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il retient alors 49,12 pour 100 d'eau ou 6 équivalents. Ces cristaux, desséchés dans le vide, perdent 4 équivalents d'eau.

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 contient 325 parties de ce composé pour 100 parties d'eau et n'entre en ébullition qu'à la température de 179°,5. La grande affinité du chlorure de calcium pour l'eau le fait employer pour dessécher les gaz et pour enlever à certains liquides l'eau qu'ils peuvent retenir. Toutefois, le chlorure de calcium ne dessèche pas les gaz d'une manière complète.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur 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. Mais le chlorure de calcium hydraté se dissout rapidement dans l'eau en abaissant la température du liquide. Un mélange de neige et de chlorure de calcium hydraté réduit 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 partiellement en chaux et en carbonate de chaux, et le résidu devient alcalin. Toutefois cette altération ne se produit 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 $1/2$ d'alcool ; dans ce composé, l'alcool joue un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation. (M. GRAHAM.)

Le chlorure de calcium se combine avec l'ammoniaque : 100 parties de chlorure de calcium anhydre peuvent absorber 119 parties d'ammoniaque ; il se forme ainsi un composé qui a pour formule : $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3$. Aussi ne peut-on pas se servir du chlorure de calcium pour dessécher le gaz ammoniac.

Le chlorure de calcium, chauffé au rouge, est complètement décomposé par la vapeur d'eau : cette réaction pourrait servir à la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique. (PELOUZE.)

ÉTAT NATUREL. — Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, de rivières, de fontaines et de puits ; on le trouve souvent aussi dans les matériaux salpêtrés.

PRÉPARATION. — On peut obtenir le chlorure de calcium en faisant passer du chlore sur de la chaux portée au rouge, ou mieux en dissolvant de la chaux ou du carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique.

Mais le procédé de préparation le plus simple consiste à traiter par l'eau les résidus de la préparation de l'ammoniaque. La liqueur, qui est toujours alcaline, est saturée par l'acide chlorhydrique et ensuite évaporée à sec.

OXYCHLORURE DE CALCIUM. $\text{CaCl}_2, 3\text{CaO}$.

On obtient ce composé en ajoutant de la chaux dans une dissolution bouillante et concentrée de chlorure de calcium. L'ébullition doit être maintenue pendant quelque temps, et il se dépose, par le refroidissement de la liqueur, de longs cristaux prismatiques dont la composition correspond à la formule $\text{CaCl}_2, (\text{CaO})^3, 15\text{HO}$. Ce composé n'est stable, que dans une eau chargée de chlorure de calcium. Il se décompose immédiatement en chlorure de calcium et en chaux sous l'influence de l'alcool ou de l'eau pure.

L'oxychlorure de calcium anhydre existe assez souvent dans les résidus de la préparation de l'ammoniaque. C'est ce composé qui rend alcalin le chlorure de calcium qui a été calciné au contact de l'air.

BROMURE ET IODURE DE CALCIUM.

Le bromure et l'iodure de calcium présentent une certaine analogie avec le chlorure de calcium ; ils sont blancs, solubles dans l'alcool, déliquescents ; leurs dissolutions aqueuses dissolvent facilement le brome et l'iode. Ils cristallisent en longues aiguilles prismatiques ; ils se décomposent en partie lorsqu'on les calcine au contact de l'air. Ces corps ont été jusqu'à présent peu étudiés.

Ces composés peuvent être obtenus en traitant des dissolutions de bromure ou d'iodure de fer par un lait de chaux. La liqueur filtrée donne par l'évaporation des cristaux de bromure ou d'iodure de calcium.

Le procédé suivant a été indiqué pour préparer l'iodure de calcium qui sert à la préparation de ce métal.

On prend 8 parties de plâtre calciné que l'on mélange intimement avec 3 parties de charbon. La matière est portée au rouge blanc pendant une heure environ dans un creuset de terre. Le sulfure ainsi obtenu est mis en suspension dans l'eau, où on projette peu à peu de l'iode en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le liquide, qui s'échauffe considérablement pendant l'opération, ne se décolore plus après une nouvelle addition d'iode. On ajoute alors un peu de chaux éteinte et on abandonne le liquide à lui-même pendant quelques heures. Les oxydes étrangers, provenant du sulfate de chaux ou du charbon, l'alumine, la silice, le fer, le manganèse, restent précipités. On filtre la liqueur, qui est incolore et un peu alcaline ; puis on évapore rapidement jusqu'à siccité complète. On retire du feu quand l'iode commence à se dégager. La croute d'iodure est détachée et mise dans un creuset de porcelaine ; on place ce creuset dans un second en terre, dont les vides sont remplis par du poussier de charbon. On chauffe pendant une demi-heure au moins. Après le refroidissement, on brise le creuset de porcelaine, et l'on détache l'iodure qui se présente sous forme de larges lames d'un éclat nacré et se laisse

facilement écraser sous le pilon. L'iodure de calcium diffère par conséquent du chlorure du même métal, ainsi que des iodures de strontium et de baryum, qui sont beaucoup plus résistants et indécomposables par le sodium.

(MM. LIÈS-BODART ET JOBIN.)

FLEURURE DE CALCIUM. CaFl.

Ca.....	250,00	51,29
Fl.....	237,50	48,71
	<u>487,50</u>		<u>100,00</u>

Ce composé se rencontre 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. On le rencontre dans quelques eaux minérales : l'eau de Carlsbaden, par exemple.

Le spath fluor est une substance essentiellement de filon ; il existe en grande abondance dans les filons d'époques assez modernes. Il s'y trouve associé avec les minerais de plomb et de zinc ; il accompagne également l'étain dans les mines de Cornouailles ; dans la Bohême, on le trouve dans les mêmes gisements que la topaze et l'émeraude. Les plus beaux échantillons de fluorure de calcium proviennent des mines de Gersdorf (Saxe) et de celles du comté de Durham (Angleterre). Il existe dans les roches qui bordent le lac de Muscalonge, dans l'État de New-York des cristaux cubiques de 3 décimètres de diamètre.

Le fluorure de calcium est rarement incolore, et présente ordinairement des teintes jaunes, verdâtres ou violettes. Sa forme dominante est celle du cube. Sa densité est égale à 3,1.

Lorsqu'on soumet le fluorure de calcium à l'action de la chaleur, il devient phosphorescent. Il existe une variété de spath fluor, trouvée à Nertschinsk en Sibérie et dans le Connecticut et désignée sous le nom de *chlorophane*, qui émet après la calcination une lumière verte.

De nombreuses expériences ont prouvé que la chlorophane, dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée par l'ammoniaque, possède la propriété de luire quand on la chauffe. Lorsque la chlorophane ne luit plus dans l'obscurité, on peut la rendre lumineuse en faisant passer une série d'étincelles électriques immédiatement au-dessus de sa surface.

(DE GROTHUSS.)

Le fluorure de calcium entre en fusion à une température élevée, et cristallise par le refroidissement.

Le fluorure de calcium est décomposé facilement par voie sèche sous l'influence des hydrates alcalins et par l'action des carbonates de potasse et de soude. La vapeur d'eau le décompose, sous l'influence d'une température élevée, en produisant de la chaux et de l'acide fluorhydrique.

Comme le fluorure de calcium est à peu près insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition en précipitant un fluorure soluble par un sel de chaux ; mais, dans ce cas, il n'est pas pur et retient

toujours une certaine quantité de sel de chaux ou de fluorure alcalin.

L'eau peut dissoudre environ $\frac{1}{26000}$ de son poids de spath fluor, à la température de 45°. (M. WILSON.) Le fluorure de calcium se dissout dans l'acide fluorhydrique et même dans l'acide chlorhydrique concentré; l'ammoniaque le précipite de cette dissolution sous la forme d'une gelée transparente.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de fluorure de calcium et de charbon chauffé au rouge vif, le fluorure est complètement décomposé: il se forme du sulfure de calcium et des composés fluorés qui sont volatils. Le fluorure de calcium est également décomposé à une température rouge par l'action du chlore.

(FREMY.)

Le fluorure de calcium sert à préparer l'acide fluorhydrique et les fluorures de silicium et de bore.

Pour obtenir, au moyen du spath fluor, de l'acide fluorhydrique qui ne contienne pas d'acide hydrofluosilicique, on calcine le spath fluor ordinaire avec du carbonate de potasse, et l'on reprend la masse par l'eau; il se forme de l'hydrofluosilicate de potasse insoluble que l'on sépare facilement, et il reste dans la liqueur du fluorure de potassium que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

Le fluorure de calcium présente souvent de belles teintes violettes ou jaunes: aussi l'emploie-t-on pour faire des objets d'art, 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.

HYDROFLUOBORATE DE CHAUX. $\text{CaFl}_2, \text{BF}_3$.

L'hydrofluoborate de chaux se présente sous l'aspect d'une poudre, qui rougit le tournesol et possède une saveur acide. Ce sel est décomposable par l'eau en un sel acide et en un sel insoluble renfermant un excès de fluorure de calcium; ce composé est obtenu en traitant le carbonate de chaux par un excès d'acide hydrofluoborique.

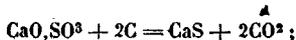
HYDROFLUOSILICATE DE CHAUX. $(\text{CaFl})_2, (\text{SiFl})_2$.

L'hydrofluosilicate de chaux cristallise en prismes quadrilatères très-réguliers; ces cristaux sont décomposés par l'eau, qui dissout un sel acide et laisse déposer du fluorure de calcium. L'évaporation de la liqueur donne des cristaux neutres. Ce sel se dissout sans décomposition dans l'acide chlorhydrique, et ce n'est que par une évaporation prolongée qu'il perd de l'acide hydrofluosilicique et se transforme en chlorure de calcium. On prépare l'hydrofluosilicate de chaux en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide hydrofluosilicique et évaporant la dissolution à une douce chaleur.

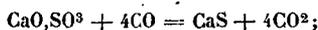
MONOSULFURE DE CALCIUM. CaS.

Ca.....	250,00	55,55
S.....	200,00	44,45
	<hr/>	<hr/>
	450,00	100,00

On peut préparer ce corps : 1° en calcinant du sulfate de chaux avec du charbon :



2° En décomposant à la chaleur rouge le sulfate de chaux par l'oxyde de carbone :



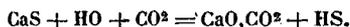
3° En soumettant la chaux à l'action de l'acide sulfhydrique gazeux.

Le sulfure obtenu par l'un de ces procédés est blanc, amorphe, d'une saveur hépatique et d'une réaction alcaline. L'eau ne le dissout qu'en proportion très-faible; il se décompose, par l'action de l'eau bouillante, en *sulfhydrate de sulfure de calcium* et en chaux hydratée. (M. H. ROSE.)

Lorsqu'on fait bouillir avec une grande quantité d'eau le sulfure de calcium obtenu en décomposant le sulfate de chaux par le charbon, on obtient une liqueur qui, filtrée et évaporée rapidement dans une cornue, dégage de l'acide sulfhydrique, laisse déposer par le refroidissement du sulfate de chaux et donne, par une nouvelle concentration, de l'*oxysulfure de calcium* en cristaux aiguillés d'un jaune d'or, dont la composition correspond à la formule :



Le sulfure de calcium, mêlé avec de l'eau, est facilement décomposé par l'acide carbonique. Il se forme du carbonate de chaux et de l'acide sulfhydrique :



Le monosulfure de calcium luit dans l'obscurité : on le nommait autrefois *phosphore de Canton*.

La dissolution de sulfhydrate de sulfure de calcium, évaporée dans le vide au-dessus de la potasse caustique, laisse du sulfure de calcium blanc, cristallin, probablement hydraté pendant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. (BERZELIUS.)

BISULFURE DE CALCIUM. CaS².

On obtient ce sulfure sous forme de cristaux jaunes en faisant bouillir pendant quelques instants un mélange de lait de chaux et de soufre en excès. Il se dépose, par le refroidissement de la liqueur filtrée, des cristaux dont la composition correspond à la formule CaS², 3HO.

(HERSCHELL.)

PENTASULFURE DE CALCIUM. CaS^5 .

Ce corps se produit lorsqu'on soumet le mélange précédent à une ébullition prolongée.

Le bisulfure et le pentasulfure de calcium servent à la préparation du bisulfure d'hydrogène.

Le pentasulfure de calcium absorbe l'oxygène avec rapidité; Schéele l'a employé pour faire l'analyse de l'air atmosphérique.

Le pentasulfure de calcium peut se combiner avec la chaux et former un oxysulfure représenté par la formule :

SULFOCARBONATE DE SULFURE DE CALCIUM. CaS, CS^2 .

On obtient ce composé en introduisant du sulfure de calcium et une petite quantité d'eau dans du sulfure de carbone et soumettant le mélange à une température de 30 degrés jusqu'à la complète dissolution du sulfure de calcium. Cette liqueur, évaporée dans le vide, donne une masse safine, d'un jaune citron clair, soluble dans l'alcool; soumis à l'ébullition, le composé laisse déposer du carbonate de chaux.

CYANURE DE CALCIUM, CaCy .

On l'obtient en solution aqueuse en saturant la chaux par de l'acide cyanhydrique. Il est décomposé, par l'évaporation, en carbonate de chaux et en ammoniaque.

SULFOCYANURE DE CALCIUM. $\text{CaCyS}^2, 3\text{HO}$.

Le sulfocyanure de calcium cristallise en aiguilles très-solubles dans l'eau et l'alcool. Il ne perd son eau de cristallisation que vers 170°, température à laquelle il commence à se décomposer.

Le sélénocyanure de calcium cristallise en aiguilles étoilées.*

MELLONURE DE CALCIUM.

Le mellonure de calcium cristallise en aiguilles qui contiennent 4 équivalents d'eau. A une température de 120°, 3 équivalents sont éliminés.

(M. LIEBIG.)

On obtient ce composé en traitant le mellonure de potassium par le chlorure de calcium.

SÉLÉNIURES DE CALCIUM.

Lorsqu'on chauffe presque au rouge naissant un mélange de sélénium et de chaux caustique pure, ces deux corps s'unissent et donnent naissance à une masse noire ou d'un brun foncé, qui, après le refroidissement, n'a ni odeur, ni saveur, et ne se dissout point dans l'eau. A l'état

de poudre, elle a une couleur brune. Ce séléniure, soumis à l'action des acides, laisse déposer le sélénium en flocons rouges; le sélénium et la chaux se combinent donc réellement. La masse qui résulte de cette réaction constitue un perséléniure de calcium contenant du sélénite de chaux. Les acides n'en dégagent point d'hydrogène sélénié, ce gaz étant décomposé par l'acide sélénieux devenu libre. Ce composé, chauffé jusqu'au rouge, abandonne du sélénium et on obtient un séléniure de calcium d'un rouge brun. Ce corps produit, par le frottement, une poudre couleur de chair, insoluble. (BERZELIUS.)

SULFARSÉNIATES ET SULFARSÉNITES DE CHAUX.

Le pentasulfure d'arsenic, AsS_5 , se combine au sulfure de calcium pour former un composé, $(\text{CaS})_2, \text{AsS}_5$, qui se présente sous la forme d'une masse amorphe, jaune, soluble dans l'eau. Il existe un autre composé, $(\text{CaS})^3, \text{AsS}_5$, très-soluble, incristallisable et qui, soumis à l'action d'une forte chaleur, se transforme en partie en sulfate de chaux.

Le trisulfure d'arsenic, AsS_3 , forme deux combinaisons avec le sulfure de calcium : l'une, $(\text{CaS})^2, \text{AsS}_3$, est brune, soluble, incristallisable; l'autre, $(\text{CaS})^3, \text{AsS}_3, 13\text{H}_2\text{O}$, offre l'aspect de petits cristaux incolores, penniformes, très-solubles dans l'eau :

Le bisulfure d'arsenic, AsS_2 , produit aussi un composé, CaS, AsS_2 , pulvérulent, rouge, insoluble dans l'eau.

PHOSPHURE DE CALCIUM.

On obtient ce composé en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux portée au rouge. On peut préparer une grande quantité de phosphure de calcium au moyen de l'appareil représenté par la figure 126 qui, comme nous l'avons dit précédemment, se compose d'un grand creuset A, et d'un second creuset B, placé à l'intérieur du premier. Ce creuset B est divisé en deux parties par une grille : la partie inférieure, qui est la plus petite, contient le phosphore, tandis que la partie au-dessus de la grille est garnie de chaux vive. Le grand creuset est supporté

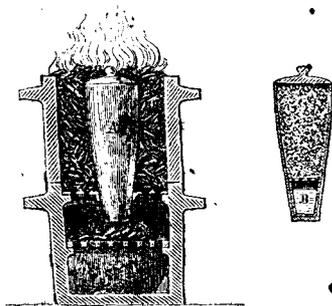


Fig. 126.

dans un fourneau à double grille. On chauffe d'abord toute la masse de chaux, et lorsqu'elle est au rouge, on approche du fond du creuset quelques charbons allumés, afin de vaporiser le phosphore. Quand l'opération est terminée, on trouve un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux, qui porte le nom de *phosphure de chaux*.

Lorsqu'on soumet la chaux à l'action de la vapeur de phosphore jusqu'à ce que son poids n'augmente plus, on obtient une matière brune, amorphe, dont la composition correspond à la formule $(CaO)^7, Ph^4$.

(M. P. THENARD.)

Cette matière, mise en contact avec l'eau, est immédiatement décomposée et dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Les réactions secondaires qui se produisent lorsqu'on met le phosphore de calcium en contact avec l'eau ont été examinées précédemment avec détail. (Voyez *Phosphures d'hydrogène*.)

AZOTATE DE CHAUX. CaO, AzO^3 .

CaO.....	350,00		34,15
AzO ³	675,00		65,85
	1025,00		100,00

Ce sel existe souvent en abondance dans les matériaux salpêtrés. On le rencontre en quantité notable dans certaines eaux douces, et notamment dans les eaux des fontaines de Stockholm. (BERZELIUS.)

On l'obtient facilement en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide azotique.

L'azotate de chaux 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 au rouge vif et laisse un résidu de chaux anhydre. Il est insoluble dans l'acide azotique concentré. (M. BARESWILL.)

L'acide azotique forme avec la chaux deux sels basiques dont la composition n'a pas été déterminée.

AZOTITE DE CHAUX. CaO, AzO^2 .

L'acide azoteux forme avec la chaux une combinaison déliquescente, (M. MITSCHERLICH.)

CHLORATE DE CHAUX. CaO, ClO^3 .

Le chlorate de chaux est soluble dans l'eau et l'alcool, déliquescent et ne cristallise que difficilement. Sa dissolution, évaporée dans le vide, donne des cristaux prismatiques rhomboïdaux à sommet oblique. Il renferme alors 2 équivalents d'eau qui peuvent être éliminés par une chaleur modérée. Chauffé brusquement à 100 degrés, il fond dans son eau de cristallisation.

Le chlorate de chaux est obtenu à l'état de pureté en précipitant une dissolution de chlorate de potasse par l'hydrofluosilicate de chaux.

PERCHLORATE DE CHAUX. CaO, ClO^7 .

Le perchlorate de chaux cristallise en prismes très-déliquescents qui sont solubles dans l'alcool anhydre.

HYPOCHLORITE DE CHAUX. CaO, ClO .

CaO.....	350,00	39,18
ClO.....	543,20	60,82
	893,20	100,00

On donne le nom de *chlorure de chaux, chlorure décolorant*, à un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium qu'on prépare en traitant de l'hydrate de chaux solide ou du lait de chaux par le chlore :

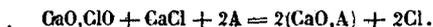


Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent; il exhale une odeur d'acide hypochloreux, qui rappelle celle du chlore; l'eau le dissout en grande quantité.

Lorsqu'on le traite par un acide affaibli, on en élimine d'abord de l'acide hypochloreux; mais, en présence d'un excès d'acide, l'acide hypochloreux réagit sur l'acide chlorhydrique qui provient de la décomposition du chlorure de calcium, et il se forme de l'eau et du chlore :



Pour expliquer la production du chlore dans la réaction précédente, on peut admettre aussi que l'acide, que nous représenterons par A, élimine simplement l'acide hypochloreux, et que l'oxygène de ce dernier acide oxyde directement le calcium du chlorure de calcium mêlé à l'hypochlorite; on a ainsi :



Plusieurs chimistes, qui n'admettent pas la présence de l'hypochlorite de chaux dans le chlorure de chaux, et regardent ce composé comme résultant de l'union directe du chlore avec la chaux, en lui donnant pour formule CaO, Cl , expliquent la décomposition du chlorure de chaux par les acides de la manière suivante :



Dans les deux hypothèses, tout le chlore absorbé par la chaux est dégagé à l'état de liberté par les acides; on comprend alors que, dans un grand nombre d'applications, on remplace le chlore par le chlorure de chaux, qui contient sous un petit volume des quantités considérables de chlore, qu'il peut dégager entièrement par l'action des acides.

Le chlorure de chaux agit sur les corps organiques et les décompose : il détruit les substances colorantes; toutefois, son action sur ces matières s'exerce lentement lorsqu'il contient un excès de chaux. Ainsi on peut mêler ensemble de la couleur bleue de tournesol et du chlorure de chaux, sans observer aucun phénomène de décoloration; mais l'intervention d'un acide, même très-faible, déplace l'acide hypochloreux, et détermine aussitôt la décoloration du tournesol.

La dissolution aqueuse du chlorure de chaux présente la propriété curieuse d'être décomposée, même à froid, par le contact du bi-oxyde de manganèse, des deutoxydes de cuivre et de mercure, du sesqui-oxyde 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. (M. MITSCHERLICH.)

PRÉPARATION. — Pour préparer le chlorure de chaux, dans les laboratoires, on fait arriver un courant de chlore dans un lait de chaux, ou sur de la chaux éteinte. On a soin de maintenir constamment un excès de chaux, afin que l'hypochlorite ne se transforme pas en chlorate. La masse étendue d'eau, décantée ou filtrée, donne une dissolution concentrée de chlorure de chaux.

Dans les usines où la fabrication du chlorure de chaux se fait sur une grande échelle, il faut employer des précautions particulières pour saturer la chaux de chlore, et pour empêcher que la chaleur développée pendant la combinaison ne décompose une partie du chlorure de chaux; la température ne doit pas dépasser 45 à 50°.

Dans quelques fabriques, pour faciliter l'absorption du chlore par la chaux, on place la chaux hydratée dans des cuves où elle est continuellement remuée au moyen de palettes. Les vases dans lesquels s'opère la saturation sont de grès ou de bois : on évite, dans la construction des appareils, l'emploi du fer qui serait attaqué rapidement par le chlore.

Pour fabriquer le chlorure de chaux, on peut avoir recours au procédé suivant.

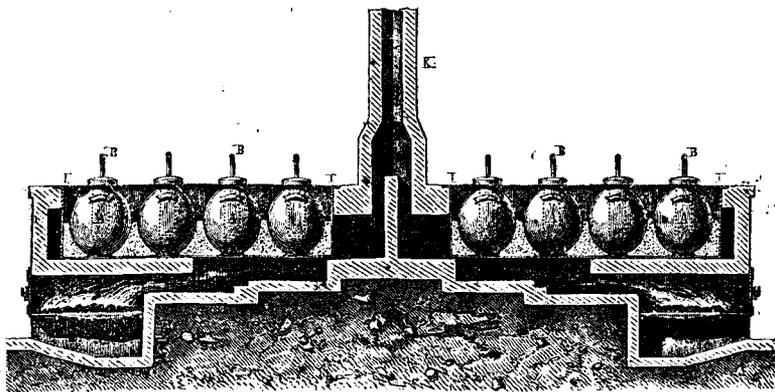


Fig. 127.

Le chlore est produit par l'appareil que représente la figure 127 : A, A, A, A, sont des bombonnes en grès, remplies d'acide chlorhydrique, et contenant des cylindres de terre, percés de trous en tous sens, dans lesquels on place des morceaux de peroxyde de manganèse. I, I, I, I, sont

des cuves en maçonnerie, doublées en plomb, qui servent de baignoire aux bombonnes A, A, A, A. Les produits de la combustion s'échappent par la cheminée K. Des tubes en verre B, B, B, B, dirigent le gaz

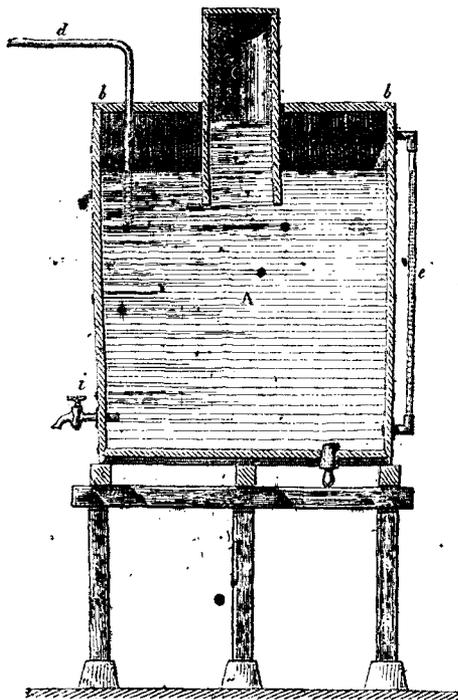


Fig. 128.

dans des laveurs, d'où il sort pour se rendre dans une cuve en chêne A (fig. 128), de 2^m,59 de diamètre, sur 3^m,24 de hauteur, goudronnée à l'extérieur, et mastiquée à l'intérieur : cette cuve est remplie d'un lait de chaux. Elle est close par un obturateur permanent *bb*, traversé par un cylindre C en bois verni, qui a un diamètre de 64 centimètres, et 2 mètres de longueur ; un mètre seulement plonge dans la cuve. Le chlore arrive par le tube de plomb *d*. Le tube de verre *e* indique les mouvements du liquide, et le robinet *i* sert à le soustraire. Une bonde, placée au-dessous de la cuve, permet d'enlever la chaux en excès. On introduit dans chaque

bombonne environ 50 kilogrammes de peroxyde de manganèse, et 37^{kil},5 d'acide chlorhydrique : cette quantité de manganèse peut servir à quatre opérations ; seulement il faut avoir soin, après chaque opération, d'enlever le liquide contenu dans la bombonne et de le remplacer par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de chaux se prépare aussi quelquefois dans des chambres de bois portant des étagères également de bois sur lesquelles on étale de la chaux éteinte, ou dans des compartiments de maçonnerie enduits de bitume.

La chaux qui sert à préparer le chlorure de chaux sec doit être blanche : on l'éteint en l'arrosant d'eau, après l'avoir étendue sur le sol ; on la remue à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'elle soit réduite en poudre, et on la tamise. On peut, en éteignant la chaux, employer un excès d'eau ; cependant la chaux ne doit pas paraître humide à la main, celle qui, après avoir été mouillée, pèse un tiers de plus qu'auparavant, convient bien pour la chloruration : 65 kilogrammes de cette chaux hydratée sont introduits dans le condensateur ; on a soin de les étaler également

chambre garnie de chaux on peut y faire passer le chlore en excès, et y diriger le chlore des bombonnes lorsque la première chambre est saturée.

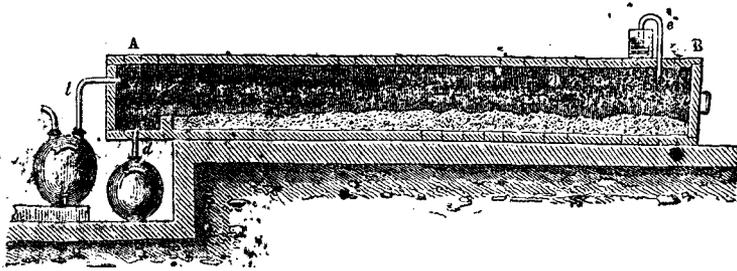


Fig. 130.

On évite ainsi une perte de chlore et une intermittence dans la fabrication. (M. GIRARDIN.)

Usages. — Le chlorure de chaux est employé en quantité considérable pour le blanchiment des toiles et de la pâte à papier : on l'utilise comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes.

Les miasmes qui se dégagent dans les salles d'hôpitaux, dans les amphithéâtres de dissection, etc., peuvent être détruits par le chlorure de chaux ; 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 les organes respiratoires.

CHLOROMÉTRIE.

La propriété que possèdent les alcalis et les terres alcalines d'absorber de grandes quantités de chlore et de le restituer entièrement sous l'influence des acides les plus faibles, est précieuse pour l'industrie : elle permet en effet de concentrer en quelque sorte le chlore, substance gazeuse et peu soluble dans l'eau, et de le transporter, sans plus de frais que les corps solides ou liquides, dans les lieux éloignés des centres de fabrication.

Le chlorure de chaux étant toujours un mélange de chlorure de calcium, d'hypochlorite de chaux et de chaux en excès, il est important pour l'industrie de pouvoir déterminer, par un procédé à la fois simple et rapide, la quantité de substance utile contenue dans le chlorure de chaux, c'est-à-dire la proportion de chlore qu'un chlorure de chaux peut dégager sous l'influence des acides. Cette détermination porte le nom de *chlorométrie*.

Les premiers essais de chlorométrie étaient fondés sur la propriété que présente le chlore, soit libre, soit saturé par des alcalis faibles ou par la chaux, de détruire les matières colorantes. On appréciait le titre des chlorures décolorants en déterminant le volume d'une dissolution titrée d'indigo que ces chlorures pouvaient décolorer.

Balland, de Toul, et après lui Marozeau, proposèrent de déduire le titre des chlorures décolorants de la quantité de protochlorure de mercure que ces composés peuvent dissoudre en le changeant en bichlorure.

Le procédé que l'on suit généralement aujourd'hui pour titrer un chlorure décolorant est dû à Gay-Lussac. Il est fondé sur la propriété que possède 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 des quantités égales 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 d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, la matière colorante n'est pas détruite tant qu'il reste de l'acide arsénieux à transformer en acide arsénique; ce qui prouve que le chlore agit plus tôt sur l'acide arsénieux que sur l'indigo; mais dès que l'acide arsénieux est transformé en acide arsénique, et que le chlore ne trouve plus d'acide arsénieux sur lequel il puisse porter son action, l'indigo est détruit instantanément. On peut donc reconnaître ainsi le moment où la suroxydation de l'acide arsénieux est complète.

Pour faire l'essai d'un chlorure de chaux on prépare d'abord une dissolution arsénieuse telle que cette dissolution soit transformée en acide arsénique par son propre volume de chlore sec à la pression de 6^m,76 et à la température de zéro.

Cette liqueur s'obtient facilement en dissolvant 4^{gr},440 d'acide arsénieux pur dans 2 à 3 décilitres d'acide chlorhydrique étendu d'environ son volume d'eau, et en introduisant cette dissolution dans une carafe d'un litre qu'on achève de remplir avec de l'eau à la température ordinaire. On donne à cette liqueur le nom de *dissolution arsénieuse normale*.

S'il faut 2 litres d'eau de chlore ou de dissolution de chlorure de chaux pour peroxyder complètement 1 litre de la liqueur arsénieuse normale, c'est que ces 2 litres de liqueur contiennent 1 litre de chlore ou 3^{gr},170; si une autre dissolution contenant du chlore libre ou du chlorure de chaux peut, sous le volume de 1/2 litre, peroxyder 1 litre de liqueur normale, c'est qu'un litre de cette dissolution contient 1 litre ou 3^{gr},170 de chlore. On voit donc qu'en déterminant exactement le volume d'une dissolution d'un chlorure décolorant qui est nécessaire pour oxyder un volume connu de liqueur arsénieuse normale, on pourra apprécier la quantité de chlore contenue dans ce chlorure.

Ces observations préliminaires permettront de suivre facilement les détails d'un essai chlorométrique.

On prend dans la masse du chlorure de chaux qu'on se propose de

titrer un échantillon moyen dont on pèse 10 grammes. On le broie dans un mortier de verre ou de porcelaine avec un peu d'eau ; on décante le liquide clair dans un vase d'un litre, on remet de l'eau sur le précipité qu'on lave de nouveau, et l'on dissout ainsi tous les corps solubles contenus dans le chlorure de chaux. On complète avec les premières liqueurs et les eaux de lavage le volume d'un litre.

Au lieu d'essayer à la fois toute la dissolution dont il s'agit de déterminer le titre, on n'opère que sur une faible partie, ce qui permet de multiplier les essais ; on ramène ensuite par le calcul les résultats obtenus aux 10 grammes de chlorure avec lesquels le litre de liqueur a été préparé.

Les instruments chlorométriques consistent en une pipette M (fig. 131) contenant 10 centimètres cubes jusqu'au trait NO ; en une burette graduée (fig. 132) dont chaque division représente $\frac{1}{10}$ de centimètre cube ; et en un vase P (fig. 133) de 3 à 4 décilitres.

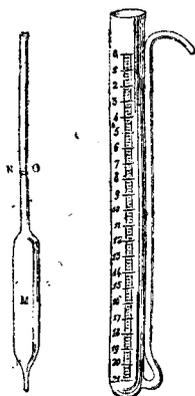


Fig. 131. Fig. 132.

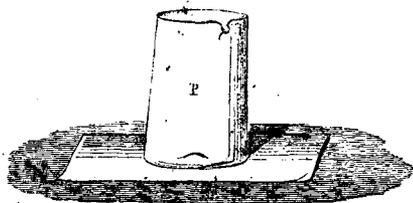


Fig. 133.

On mesure d'abord 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse normale avec la pipette graduée, et on laisse tomber cette liqueur dans le vase P où doit se faire l'essai. On colore en bleu les 10 centimètres cubes de dissolution arsénieuse avec 2 ou 3 gouttes de sulfate d'indigo.

On remplit exactement la burette avec la dissolution de chlorure de chaux, et l'on verse cette dissolution goutte à goutte dans la liqueur arsénieuse, à laquelle on imprime continuellement un mouvement giratoire. On cesse d'ajouter du chlorure au moment même où la coloration bleue disparaît, et on lit sur la burette le nombre des divisions qui ont été employées pour produire cette coloration. Supposons qu'on ait employé 108 divisions de dissolution de chlorure de chaux pour décomposer 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse normale ; on doit en conclure que dans 108 divisions représentant $10^{\text{e}} 8$, il y a 10 centimètres cubes 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 :

$$10,8 : 10 :: 1000 : x ;$$

$$x = 926 \text{ cent. cubes.}$$

Ces 926 centimètres cubes ou $92^{\text{cent}} 6$, indiquent que le chlorure analysé marque 92,6 degrés chlorométriques. La quantité de chlore conte-

nue dans un kilogramme du même chlorure de chaux est 100 fois plus considérable, puisque $10 \text{ gram} \times 100 = 1 \text{ kilogramme}$. Elle est donc égale à 9260 centilitres ou à $92^{\text{m}}, 6$, qui correspondent à $293^{\text{sr}}, 542$ ($92,6^{\text{e}} \times 3^{\text{sr}}, 17 = 293^{\text{sr}}, 542$).

Pour qu'un essai chlorométrique soit exact, il faut verser le chlorure décolorant dans la liqueur arsénieuse; si, au lieu d'opérer ainsi, on verse la liqueur arsénieuse dans le chlorure de chaux, cette liqueur, qui contient beaucoup d'acide chlorhydrique, éliminerait plus de chlore que n'en pourrait absorber l'acide arsénieux, et le chlore se dégagerait à l'état de liberté.

Il est évident aussi que, pour transformer en acide arsénique l'acide arsénieux contenu dans 10 centimètres cubes de liqueur normale, il faut employer un volume de chlorure décolorant inversement proportionnel au titre de ce chlorure. Que l'on suppose, par exemple, deux échantillons de chlorure de chaux du commerce, sous le même poids de 10 grammes, dissous dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe le volume d'un litre; s'il faut 20 centimètres cubes de l'une de ces dissolutions et 10 de l'autre pour décomposer 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse normale, on comprend que la dernière dissolution est, sous le même volume deux fois plus chargée de chlore que la première.

Cette observation montre qu'un calcul est nécessaire pour avoir le titre d'un chlorure décolorant. Ce calcul est très-simple, comme on vient de le voir. Cependant, pour l'éviter, Gay-Lussac a dressé des tables où sont inscrits les degrés chlorométriques qui correspondent au nombre des divisions de la burette employées pour décomposer la liqueur arsénieuse normale; et M. Collardeau a proposé l'emploi de burettes sur lesquelles se trouvent inscrits les degrés chlorométriques à côté des divisions de l'instrument.

Le chlorure de chaux du commerce marque ordinairement 80 à 110 degrés chlorométriques; il contient donc par kilogramme 80 à 110 litres de chlore que les acides en dégagent à l'état de liberté.

MM. Fordos et Gélis ont proposé de remplacer la liqueur arsénieuse par une liqueur normale d'hyposulfite de soude. Ces chimistes s'appuient, d'une part, sur le danger auquel on s'expose en laissant dans les ateliers une substance aussi vénéneuse que l'acide arsénieux, et d'une autre part, sur ce que les hypochlorites se transforment partiellement en chlorites, sous l'influence de la lumière diffuse, et n'agissent plus alors sur l'acide arsénieux, tandis qu'ils décomposent alors l'hyposulfite de soude et l'indigo. Ce procédé est basé sur l'action que les hypochlorites exercent sur l'hyposulfite de soude: $0^{\text{sr}}, 1$ de ce sel absorbe $0,114$ de chlore pour être transformé en sulfate de soude. Pour préparer la liqueur normale d'hyposulfite de soude, on dissout $2^{\text{sr}}, 77$ de ce sel dans une quantité d'eau convenable pour former un litre de liqueur. Cette liqueur, comparable à la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac, détruit exactement son volume de chlore.

L'hyposulfite de soude est un sel bien cristallisé, très-soluble dans l'eau, d'une composition constante; l'air ne l'altère pas, il est sans action sur l'économie, et préférable, sous tous les rapports, à l'acide arsénieux, dont tout le monde connaît les propriétés délétères.

Cette substitution ne change pas d'une manière notable de mode opératoire; on devra suivre toutes les indications données pour le procédé précédent.

Voici les seules modifications que la nature de ce réactif devra apporter au procédé.

Lorsqu'on aura versé, dans le flacon destiné à l'essai, 10 centimètres cubes de la liqueur normale d'hyposulfite de soude, il faudra ajouter 100 parties d'eau, aciduler légèrement ce mélange, et le colorer avec quelques gouttes de teinture d'indigo. Si l'on verse alors la dissolution à essayer, elle se comportera comme la liqueur arsénieuse, c'est-à-dire que la couleur bleue persistera très-longtemps et ne sera successivement détruite que là où tombe la liqueur chlorée; ce qui permet de reconnaître le moment précis où l'opération arrive à son terme.

Les hypochlorites en dissolution sont neutres ou alcalins, et la réaction qu'ils exercent sur l'hyposulfite de soude n'est complète que dans des liqueurs légèrement acides: il est donc nécessaire d'aciduler la liqueur; l'acide ajouté ne détermine pas immédiatement le dépôt de soufre, quand on agit sur des liqueurs étendues de la quantité d'eau que nous venons d'indiquer; et en opérant rapidement, on arrive à la détermination exacte du titre du chlorure décolorant. Cependant on peut faire un premier essai en opérant comme il vient d'être dit, et acquérir une certitude complète en faisant un second essai, dans lequel on ajoutera à la dissolution normale d'hyposulfite les deux tiers de la liqueur à essayer avant de l'aciduler. On n'a pas alors à craindre le dépôt de soufre, et aucune chance d'erreur ne pourra faire suspecter les résultats de l'opération.

BROMATE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{BrO}^3, \text{HO}$.

Le bromate de chaux se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques, terminés par un sommet aigu. Le bromate de chaux se dissout dans 1,1 partie d'eau, et ne perd son eau de cristallisation qu'à la température de 180°.

IODATE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{IO}^3, 6\text{HO}$.

L'iodate de chaux est peu soluble; il exige, pour se dissoudre, 400 parties d'eau froide et 100 parties d'eau bouillante. Il perd 5 équivalents d'eau à 150°, et le dernier à 200°.

Ce sel se prépare comme l'iodate de baryte; en précipitant l'iodate potasse par le chlorure de calcium.

PERIODATE DE CHAUX. $(\text{CaO})^2, 10^7, 3\text{HO}$.

Le periodate de chaux est un précipité blanc, cristallin, qui se produit lorsqu'on verse une dissolution d'azotate de chaux dans une dissolution de periodate de soude. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'eau, de l'oxygène et de l'iode, et laisse un résidu contenant 1 équivalent d'acide periodique pour 5 équivalents de chaux. (M. LANGLOIS)

SULFATE DE CHAUX ANHYDRE. CaO, SO^3 .

CaO.....	350,00	41,17
SO ³	500,00	58,83
	<hr/>	
	850,00	100,00

Le sulfate de chaux anhydre porte le nom de *arsténite* ou d'*anhydrite*. Il se rencontre surtout dans les terrains intermédiaires; il est rarement cristallisé avec régularité; cependant, en clivant ses cristaux, on arrive au prisme rectangulaire droit. Ce corps est plus brillant que le marbre et plus dur que le sulfate de chaux hydraté. Sa densité est 2,964. Il est presque sans usage; toutefois on en connaît une variété silicifère bleue, qui est employée en Italie pour faire des cheminées. La *vulpinite* est une variété d'anhydrite, renfermant une petite quantité de silice. L'anhydrite se trouve en grande quantité dans les Alpes; elle forme des masses considérables dans la Nouvelle-Écosse.

On a rencontré, dans quelques mines de sel gemme, un sulfate double de soude et de chaux, ayant pour formule $(\text{NaO}, \text{SO}^3), (\text{CaO}, \text{SO}^3)$, auquel on a donné le nom de *glaubérite*.

SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ. $\text{CaO}, \text{SO}^3, 2\text{HO}$.

CaO.....	350,00	32,60
SO ³	500,00	46,50
2HO.....	225,00	20,90
	<hr/>	
	1075,00	100,00

Le sulfate de chaux hydraté cristallise en grandes tables transparentes, qui se clivent facilement, et présentent la forme de prismes droits à base rhomboïdale, dont les angles sont de 113° et de 67°; ces cristaux sont ordinairement groupés en fer de lance (*fig.* 134), ou bien en prismes volumineux, en fines aiguilles, en lames (*fig.* 135 et 136).

Le sulfate de chaux est incolore, insipide, ou d'une saveur légèrement amère. Il est indécomposable par la chaleur. Ce sel est également soluble dans l'eau, à froid et à chaud, car à + 40° et à 100°, 1000 parties d'eau dissolvent 3 parties de plâtre. (M. LASSAIGNE.) Une partie de sulfate de chaux anhydre exige 357 pp. d'eau. (M. VOGEL.) Le sulfate de chaux entre plus facilement en dissolution dans l'acide chlorhydrique bouillant; dans

une dissolution saturée de sel marin, qui en dissout 1/122 de son poids (M. ANTHON), et surtout dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel

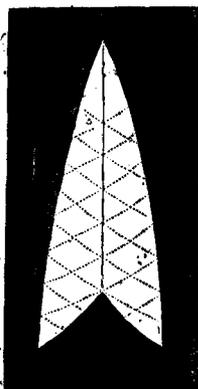


Fig. 134.

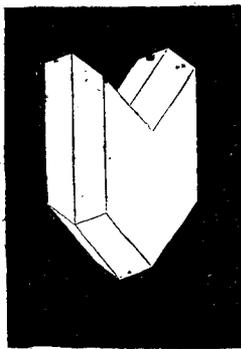


Fig. 135.

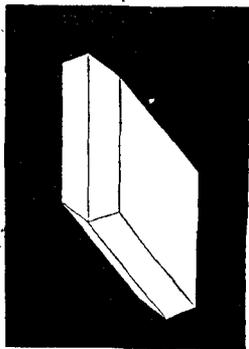
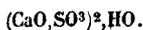


Fig. 136.

il forme un bisulfate $(CaO), (SO^3)^2, HO$, qui est décomposé par l'eau. Le sulfate de chaux est complètement insoluble dans l'eau alcoolisée.

La densité du sulfate de chaux est égale à 2,31. Il contient 20,9 pour 100 d'eau ou 2 équivalents; il se déshydrate entièrement à une température inférieure à 200°, surtout dans un courant de gaz.

Lorsque le sulfate de chaux se dépose d'une dissolution à la température de 120°, comme cela arrive quelquefois dans les chaudières à vapeur alimentées par des eaux séléniteuses, ses cristaux ont pour formule :



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.

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, et rendre le sol impropre à la culture, en absorbant constamment l'oxygène de l'air qui pénètre dans la terre. Il faudrait, pour obvier à ces inconvénients, 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.)

• Le sulfate de chaux hydraté possède la dureté de la pierre; après sa

déshydratation, il devient pulvérulent et farineux. Lorsqu'on met en contact avec l'eau le sulfate de chaux ainsi déshydraté, il s'hydrate de nouveau, se combine avec les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre, et reprend sa dureté primitive.

Cette propriété fait 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.

CUISSON DU PLÂTRE.

La cuisson du plâtre s'opère dans des fours d'une construction très-simple qui rappelle celle des fours à chaux. Les arches de ces fours où on introduit le combustible (*fig. 137*) sont construites avec le plâtre lui-

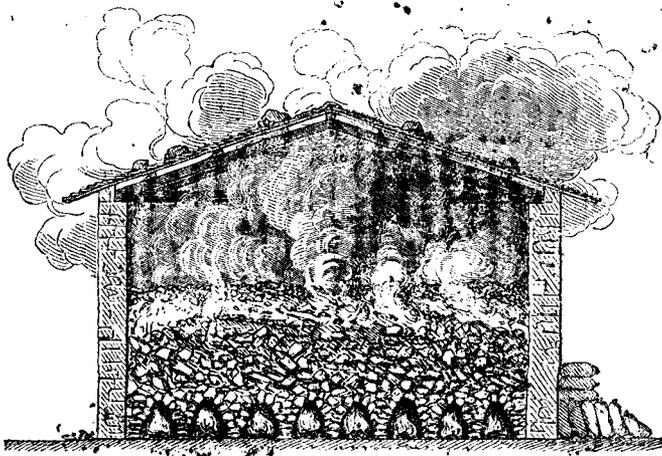


Fig. 137.

même. Les piles et les voûtes sont faites avec des morceaux choisis. On charge ensuite les voûtes avec de plus gros fragments, entre lesquels on réserve des interstices. On achève de remplir avec des morceaux plus petits, et on recouvre la partie supérieure du four avec les débris et la poussière de plâtre qui se forment pendant l'exploitation. Dans chaque arche on fait un feu de bois que l'on conduit d'une manière modérée afin que la température soit aussi égale que possible dans toute la masse. La flamme circule à travers les intervalles que laissent entre eux les blocs de plâtre : ce corps est alors desséché et calciné. Mais généralement cette calcination est défectueuse; le plâtre qui en résulte est souvent un mélange de trois qualités dont deux ne peuvent pas servir parce qu'elles ne font pas prise avec l'eau; ce sont celles qui ont été trop calcinées ou qui ne l'ont pas été assez.

La cuisson du plâtre peut être pratiquée également dans des fours sem-

blables à ceux qui servent à cuire la brique à l'aide du bois comme le représente la figure 138.

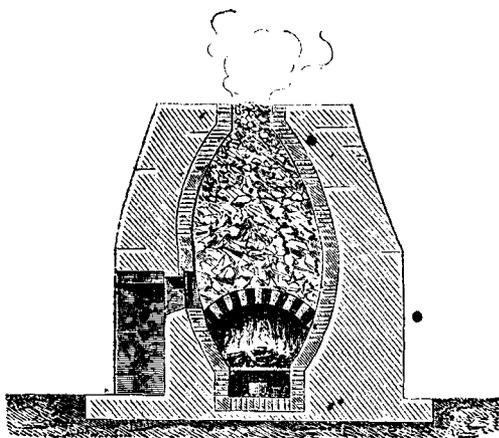


Fig. 138.

Dans ces dernières années on a cherché à cuire le plâtre d'une manière économique en utilisant, la chaleur perdue des fours destinés à d'autres opérations.

La figure 139 donne la coupe et le plan d'un four à coke qui sert en même temps à la calcination du plâtre. Les flammes perdues des fours à coke, *a, a, a*, sont dirigées par des conduits *b, b*, et *c, c, c*, à la partie inférieure des chambres *f, f, f*, placées en arrière à un niveau un peu supérieur, et remplies de plâtre en morceaux. Trois fours sont placés dans

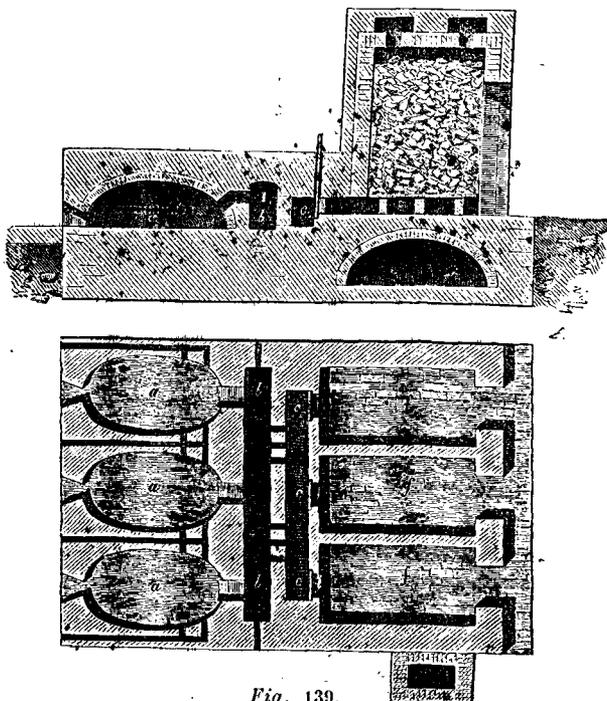


Fig. 139.

le même massif, la carbonisation de la houille y est conduite de manière à se trouver à une époque différente dans chacun d'eux; de cette ma-

nière le plâtre est exposé à une température moyenne et constante pendant toute la durée de la cuisson. Il est donc plus régulièrement cuit que par l'ancien procédé.

(M. GIRARDIN.)

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 venons de le voir, 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 la qualité d'un plâtre d'après l'élévation de température qu'il produit en s'hydratant. Le plâtre dégage quelquefois de l'hydrogène sulfuré quand on le gâche; ce phénomène est dû à la présence d'une certaine quantité de sulfure de calcium produit par l'action du charbon ou des gaz carbonés 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 augmente de volume en se solidifiant: cette propriété le rend éminemment propre au moulage, car en se dilatant il prend l'empreinte des traits les plus fins.

Le plâtre le plus estimé est celui que l'on trouve dans les environs de Paris; on a généralement attribué les bonnes qualités de ce plâtre à la présence de la petite quantité de carbonate de chaux que contient la pierre à plâtre de Paris, qui produirait une certaine quantité de chaux. Cependant il est impossible que le carbonate de chaux contenu dans la pierre à plâtre se transforme en chaux pendant la cuisson; car le plâtre n'est jamais cuit à une température assez élevée pour que le carbonate de chaux soit décomposé.

(GAY-LUSSAC.)

La dureté d'un plâtre dépend tout à fait de celle du sulfate de chaux hydraté qui l'a produit. Cette dureté se trouve être, après le gâchage, ce qu'elle était avant la cuisson, c'est-à-dire dans la pierre à plâtre elle-même.

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de chaux en cristaux isolés se trouve dans tous les terrains de sédiment; il y est ordinairement produit par décomposition. On observe fréquemment, dans les argiles de toutes les formations, des coquilles dont le test est en partie transformé à l'état de chaux sulfatée; elle résulte de la décomposition de pyrites de fer, fréquentes dans ces argiles et qui donnent naissance à de l'acide sulfurique, puis à de la chaux sulfatée.

Lorsqu'il est en masses un peu considérables, le sulfate de chaux constitue deux genres de gisements distincts. Il forme :

1° Des couches puissantes dans les terrains tertiaires, ainsi que dans

ceux des marnes irisées, dont la formation par voie neptunienne est évidente.

2° Il se trouve en amas plus ou moins considérables dans les différentes formations secondaires; ces amas, par leur disposition et par le dérangement que l'on observe dans les couches des terrains auxquels ils sont associés paraissent avoir été produits postérieurement à la formation de ces terrains. (DUFRENOY.)

Les amas constamment en relation avec des roches ignées sont fréquemment associés avec des dolomies, du sel gemme, du bitume et du soufre.

On distingue le sulfate de chaux *cristallin, fibreux, saccharoïde, compacte et calcarifère.*

Le caractère le plus saillant du sulfate de chaux cristallin est d'avoir un clivage tellement facile qu'on en sépare des lames extrêmement minces par l'interposition d'un couteau; ce clivage se trahit dans tous les morceaux par des anneaux colorés. Le sulfate de chaux possède également deux autres clivages moins distincts, mais toujours indiqués par deux systèmes de stries; ces deux clivages, perpendiculaires au premier, constituent par leur ensemble un prisme rectangulaire droit.

Le sulfate de chaux fibreux est en plaques minces, à fibres droites, larges, avec une légère indication de clivage dans le sens de leur largeur. L'éclat de cette variété de sulfate de chaux est nacré et soyeux, il est blanc laiteux et translucide.

Le sulfate de chaux saccharoïde est désigné sous le nom d'albâtre; il ne faut pas confondre cet albâtre gypseux avec l'albâtre calcaire qui est du carbonate de chaux. L'albâtre gypseux a une cassure grenue et un peu inégale; il est d'un blanc de neige; cependant on trouve des échantillons grisâtres, jaunâtres ou rougeâtres. Il est très-tendre et peut être taillé sans le secours du ciseau, propriété qui permet de l'employer pour fabriquer des vases et des pendules ordinaires.

Le sulfate de chaux compacte a une cassure esquilleuse; il possède une teinte jaunâtre.

Le sulfate de chaux calcarifère se compose de petits cristaux agglomérés de la variété trapézienne; il est jaunâtre et renferme généralement de l'argile et du carbonate de chaux.

USAGES. — Le sulfate de chaux est employé dans les constructions comme ciment; il présente l'avantage de se solidifier en quelques minutes.

On donne le nom de *stuc* à du plâtre qui a été gâché avec une eau tenant de la gélatine et quelquefois de la gomme en dissolution.

Le stuc se laisse polir facilement et présente 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. On ne peut donc l'employer que dans l'intérieur des maisons.

Le stuc à la chaux est une composition que l'on obtient en mélangeant de la chaux avec du marbre pulvérisé : ainsi, sous le rapport de la composition, il n'a pas d'analogie avec le stuc fait au moyen du plâtre.

On prépare depuis quelques années avec le plâtre un ciment particulier qui porte le nom de *plâtre aluné*. 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 aluné paraît résister à l'action de l'humidité.

On prépare ce ciment en faisant cuire d'abord la pierre à plâtre, et la plongeant ensuite dans de l'eau qui tient en dissolution environ 10 pour 100 d'alun ; après une immersion de quelques minutes, on retire le plâtre, on le soumet à une seconde calcination qui se fait à une température plus élevée que la première ; la masse est ensuite pulvérisée dans un moulin de fonte. Ce ciment s'emploie à peu près comme le plâtre ordinaire.

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 employé en agriculture ; il facilite le développement de certaines plantes, et particulièrement des légumineuses.

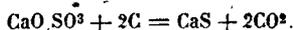
• PRODUCTION DE L'ACIDE SULFURIQUE AU MOYEN DU PLATRE.

Le sulfate de chaux étant très-répandu dans la nature, et son prix étant peu élevé, on pourrait s'en servir, à défaut de soufre ou de pyrites, pour la fabrication de l'acide sulfurique.

En supposant que l'on retire du plâtre cuit tout l'acide sulfurique qu'il contient, 100 parties de plâtre donneraient 72 parties d'acide sulfurique monohydraté.

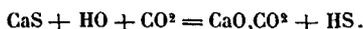
Des expériences faites sur une assez grande échelle ne permettent pas de douter que si le prix du soufre de Sicile venait à monter, on pourrait produire l'acide sulfurique au moyen du plâtre par une méthode que nous allons décrire :

On introduit dans une cornue de fonte semblable à celles que l'on emploie dans la fabrication du gaz d'éclairage, un mélange de 100 kilogrammes de plâtre cuit et de 20 à 25 kilogrammes de coke réduit en poudre. On calcine le mélange pendant trois ou quatre heures. La réaction qui s'opère entre le plâtre et le charbon produit du sulfure de calcium qui reste à l'état pulvérulent dans la cornue, et du gaz acide carbonique qui se rend dans un gazomètre.

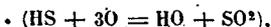


L'acide carbonique qui se produit dans cette réaction est mêlé de 5 à 6 p. 100 d'oxyde de carbone.

Le sulfure de calcium est mis dans un étouffoir de tôle, et on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. On le mouille ensuite avec un peu d'eau, on l'étale sur des tablettes ou sur de la mousse dans de grandes caisses où l'on fait arriver l'acide carbonique produit par l'action du charbon sur le plâtre. Ce gaz, sous l'influence de l'eau, attaque rapidement le sulfure, produit du carbonate de chaux et un dégagement abondant d'acide sulfhydrique presque pur :



On enflamme l'acide sulfhydrique qui forme, par la combustion, de l'eau et de l'acide sulfureux



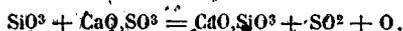
et l'on dirige le produit de la combustion dans une chambre de plomb où l'acide sulfureux se change en acide sulfurique en présence de l'acide azotique.

Cette fabrication présente plusieurs points de ressemblance, quant à la disposition des appareils, avec celle du gaz d'éclairage. Ainsi la cornue, le gazomètre et l'épurateur à la chaux pourraient, avec quelques légères modifications, servir à l'extraction de l'acide sulfurique du plâtre.

(PELOUZE.)

On peut encore retirer l'acide sulfurique du plâtre, en se fondant sur l'action que la silice exerce sur le sulfate de chaux.

Si l'on fait un mélange intime de sable et de plâtre, et qu'on l'expose à une température d'un rouge vif, on forme du silicate de chaux, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène :



Cette décomposition exige une température très-élevée; on la rend beaucoup plus facile en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur le mélange de sable et de sulfate de chaux.

Les gaz qui se sont produits dans la réaction précédente, c'est-à-dire l'acide sulfureux et l'oxygène, peuvent être transformés facilement en acide sulfurique; il suffit de faire passer le mélange gazeux sur de la mousse de platine légèrement chauffée.

Cette réaction peut être opérée dans un tube de porcelaine, contenant le mélange de sable et de plâtre; l'une des extrémités du tube portée, au moyen d'un bouchon, une petite cornue contenant de l'eau; l'autre extrémité communique avec un tube de verre, dans lequel on a placé quelques morceaux de mousse de platine, et qui s'engage dans un ballon condenseur. Lorsque le tube de porcelaine est rouge, on y fait passer un courant de vapeur d'eau, et l'on chauffe légèrement la mousse de pla-

tiné; on obtient ainsi de l'acide sulfurique assez concentré. Il serait à désirer que cette expérience pût être utilisée un jour par l'industrie.

(FREM.)

On a aussi proposé d'extraire l'acide sulfurique du sulfate de chaux au moyen d'un procédé basé sur les réactions successives qui se produisent quand on traite le sulfate de chaux par le chlorure de plomb, puis le sulfate de plomb qui résulte de la double décomposition de ces deux sels, par l'acide chlorhydrique.

L'opération est exécutée de la manière suivante : dans une grande cuve plus longue que haute, on met en poids 86 parties de sulfate de chaux hydraté ou seulement 68 parties de plâtre et 140 parties de chlorure de plomb. On ajoute une assez grande quantité d'eau, dont on élève la température à 52°, en ayant soin d'agiter le mélange. Il se précipite du sulfate de plomb et il reste du chlorure de calcium dans la liqueur. Le précipité de sulfate de plomb est lavé et recueilli avec soin.

La seconde partie de l'opération consiste à traiter le sulfate de plomb par l'acide chlorhydrique du commerce, et à chauffer également jusqu'à 52° : il se précipite du chlorure de plomb, tandis que le liquide qui surnage est une dissolution d'acide sulfurique. Après le refroidissement, on décante cette liqueur que l'on soumet à l'évaporation de la même manière que l'acide sulfurique retiré des chambres. Quant au chlorure de plomb, il est lavé avec soin et peut alors servir à de nouvelles opérations.

(M. SCHANK.)

BISULFATE DE CHAUX. $\text{CaO}, (\text{SO}^2)^2, \text{HO}$.

On obtient le bisulfate de chaux en traitant le sulfate de chaux anhydre par l'acide sulfurique à une température de 80 ou 100 degrés : le mélange se transforme en une masse grenue. L'acide en dissout une partie qui, par le refroidissement, se dépose de nouveau en grains. On met le sel sur une brique sèche, qui absorbe l'acide. Mais il est préférable d'effectuer cette opération dans un appareil dessiccateur, parce que le sel se détruit par l'action de l'humidité de l'air. Les cristaux granuleux, vus au microscope, ont l'apparence de prismes courts, incolores, transparents. Le sel se décompose à l'air; la portion de son acide sulfurique qui le constituait à l'état de bisulfate, attire l'humidité de l'air et coule, tandis que le sulfate neutre reste sous la forme d'une poudre fine. L'eau décompose le bisulfate de chaux instantanément et de la même manière.

(BERZELIUS.)

SULFATE DOUBLE DE CHAUX ET DE SOUDE. $\text{CaO}, \text{SO}^2, \text{NaO}, \text{SO}^2$.

Ce sel existe, dans la nature, à l'état anhydre; les minéralogistes lui ont donné le nom de *glaubérite*. On peut l'obtenir artificiellement en délayant du sulfate de chaux anhydre dans une dissolution de sulfate de soude.

(M. BERTHIER.)

SULFITE DE CHAUX. CaO, SO^2 .

CaO.	350,00	46,66
SO ²	400,00	53,34
	<hr/>		<hr/>
	750,00	100,00

Ce sel est incolore ; il exige 800 parties d'eau froide pour se dissoudre ; un excès d'acide sulfureux le dissout ; il se dépose de cette dissolution sous forme d'aiguilles hexagonales, qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le sulfite de chaux s'effleurit à l'air, et se transforme en sulfate ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose en un mélange de sulfate de chaux et de sulfure de calcium.

Le sulfite de chaux peut être préparé en grand par une méthode analogue à celle que nous avons décrite en parlant du sulfite de soude.

HYPOSULFITE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{S}^2\text{O}^2, 6\text{HO}$.

Ce sel cristallise facilement en prismes hexaèdres incolores. On le prépare en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans du sulfure de calcium obtenu en faisant bouillir de la chaux et du soufre avec de l'eau.

La dissolution d'hyposulfite de chaux se décompose à 60° en sulfite de chaux et en soufre ; aussi, lorsqu'on veut obtenir le sel cristallisé, faut-il concentrer sa dissolution au-dessous de cette température. (HERSCHELL.) L'eau froide dissout à peu près son poids d'hyposulfite de chaux. A la température ordinaire, ce sel ne s'altère pas à l'air, il s'effleurit à 40°.

L'hyposulfite de chaux est fabriqué aujourd'hui en grand pour la prépa-

ration du *vermillon d'antimoine*. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de sulfure et d'oxy-sulfure de calcium. La figure 140 représente une section verticale de l'appareil dans lequel cette opération est exé-

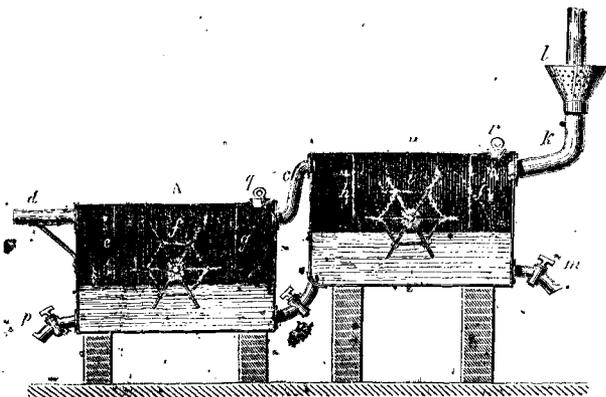


Fig. 140.

cutée : A et B, cuves disposées par étages et communiquant à la partie supérieure par le tuyau *c* ; *d*, tube par lequel on fait arriver le gaz acide sulfureux qu'on veut faire absorber par une dissolution de polysulfure de calcium, tenant en suspension une certaine proportion d'oxy-sulfure de calcium ; *e*, cloison de métal forçant l'acide sulfureux à

descendre pour se trouver au contact de la dissolution et de la pluie liquide produite par le mouvement de rotation de la roue à palettes; *f*, roue à palettes agitant le liquide et le gaz non absorbé; *g*, nouvelle cloison destinée à contrarier le gaz et à le faire redescendre avant de s'échapper; *h*, cloison placée dans la seconde cuve B et remplissant les mêmes fonctions que la cloison *e*; *i*, roue à palettes identique à la roue *f* et agissant dans la cuve B; *j*, seconde cloison, semblable à la cloison *g* de la cuve A; *k*, tuyau de dégagement des gaz non absorbés; *l*, entonnoir de tôle, percé de trous, pour déterminer l'appel des gaz dans le tuyau *k*; *m*, robinet par lequel on fait écouler le liquide de la cuve B afin de l'essayer; *n*, robinet qui permet de faire passer le liquide de la cuve B dans la cuve A, lorsque cette dernière est vide; *p*, troisième robinet servant à soutirer le liquide de la cuve A, lorsqu'il commence à présenter une réaction légèrement alcaline; *q*, orifice destiné à renouveler directement le liquide de la cuve A, quand on ne juge pas à propos d'y faire passer celui de la cuve B au moyen du robinet *n*; *r*, orifice par lequel on introduit de nouveau dans la cuve B du liquide pour remplacer celui qu'on a fait passer dans la cuve A. Les roues à palettes *f* et *i* tournent dans le même sens et sont commandées par le même moteur.

(M. E. KOPP.)

HYPOSULFATE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{S}^2\text{O}^3, 4\text{HO}$.

L'hyposulfate de chaux forme des cristaux transparents, très-solubles. Il exige pour se dissoudre 2,46 parties d'eau à 19°, et seulement 0,8 partie à 100°.

TRITHIONATE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{S}^3\text{O}^6$.

On l'obtient en faisant digérer pendant quelques jours, en vase clos et à la température de 60°, une dissolution concentrée d'hyposulfite de chaux avec du soufre en poudre fine. En évaporant la liqueur dans le vide, on obtient ce sel sous la forme d'une masse cristallisée qui est déliquescente.

(M. BAUMANN.)

SÉLÉNATE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{SeO}^3, 2\text{HO}$.

Le séléniate de chaux présente avec le sulfate de chaux une telle analogie qu'il est difficile de distinguer immédiatement ces deux sels qui cristallisent de la même manière, possèdent le même degré de solubilité et renferment la même quantité d'eau de cristallisation.

SÉLÉNITES DE CHAUX.

Le sélénite de chaux, CaO, SeO^2 , est peu soluble dans l'eau. A l'état sec, il est cristallin et doux au toucher. Il entre en fusion à la température rouge, et attaque alors fortement le verre; en même temps, il se produit un gonflement par suite duquel la masse du verre se remplit de bulles qui

s'élargissent peu à peu et perforent le verre, de sorte que le sel fondu s'écoule par les ouvertures. Ce phénomène est produit également par les sélénites de magnésie et de manganèse. (BERZELIUS.)

Le bisélénite de chaux $\text{CaO}, (\text{SeO}_2)_2$ cristallise en prismes. Ces cristaux, inaltérables à l'air, perdent leur excès d'acide par la calcination ou par l'action de l'ammoniaque.

TELLURATE DE CHAUX. CaO, TeO_3 .

Le tellurate de chaux se présente sous la forme de flocons blancs, solubles dans l'eau bouillante.

TELLURITES DE CHAUX.

L'acide tellureux forme trois combinaisons avec la chaux.

Le tellurite neutre, CaO, TeO_2 , qui est soluble dans l'eau : il est infusible à la température du point de fusion de l'argent. Le bitellurite, $\text{CaO}, (\text{TeO}_2)_2$, fond au rouge blanc et se prend, par le refroidissement, en écailles d'un aspect micacé, ainsi que le quadritellurite, $\text{CaO}, (\text{TeO}_2)_4$, qui fond plus facilement.

CARBONATE DE CHAUX. CaO, CO_2 .

CaO.....	350,00	56,00
CO ²	275,00	44,00
	<hr/>		<hr/>
	625,00		100,00

Le carbonate de chaux pur est parfaitement blanc, mais il suffit de quelques traces de matières étrangères pour le colorer : la coloration des marbres est généralement attribuée à des oxydes métalliques ou à des matières organiques.

La dureté du carbonate de chaux varie beaucoup avec les différentes variétés de ce sel. Ainsi le marbre rait la pierre à chaux, et la dureté de la pierre à chaux est plus grande que celle de la craie. Cette propriété dépend probablement du mode de formation du carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux se décompose, à une température rouge, en acide carbonique et en chaux. C'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de la chaux. Toutefois cette décomposition ne peut plus s'opérer lorsque le carbonate de chaux est porté au rouge dans une capacité hermétiquement fermée.

Hall a reconnu que si l'on calcine la craie dans un canon de fusil scellé à ses deux extrémités, le carbonate calcaire, au lieu de se décomposer, entre en fusion et présente, après un refroidissement lent, toutes les propriétés du marbre.

On a cherché, il y a quelques années, à obtenir artificiellement du marbre par la fusion du carbonate de chaux amorphe. On avait établi à Paris une usine où l'on préparait des marbres incolores ou diversement colorés, en fondant en vase clos de la craie pure ou mêlée à des oxydes

métalliques. Cette entreprise n'a pas eu de suite; mais le problème de la production artificielle du marbre n'en est pas moins résolu.

L'expérience de Hall a permis d'expliquer la présence du carbonate de chaux cristallisé dans les terrains d'origine ignée.

Le carbonate de chaux, chauffé au rouge avec du sulfate d'ammoniaque, se transforme en sulfate de chaux. Sous l'action de la chaleur, un équivalent de sulfate d'ammoniaque est transformé en bisulfate. Un équivalent d'acide, se portant sur le carbonate de chaux, le décompose; puis le sulfate d'ammoniaque neutre régénéré se trouvant à son tour transformé en bisulfate, la même réaction se reproduit successivement jusqu'à l'entière disparition du sel ammoniacal. (M. LEVOL.)

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. Lorsque cette double décomposition se fait à la température ordinaire, on obtient un précipité cristallin qui, examiné au microscope, présente de petits cristaux ayant la forme du spath d'Islande. Si la décomposition est faite à chaud, les cristaux qui se produisent appartiennent au système cristallin de l'aragonite.

L'acide carbonique peut facilement dissoudre le carbonate de chaux en produisant un bicarbonate de chaux soluble dans l'eau.

L'eau saturée d'acide carbonique à 0° dissout 0,00070 de son poids de carbonate de chaux, et 0,00088 à 40°. (M. LASSAIGNE.)

Cette propriété permet d'expliquer certains 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 en le transformant en bicarbonate de chaux. Comme le bicarbonate de chaux est peu stable et perd facilement la moitié de son acide carbonique, il peut, dans un grand nombre de circonstances, donner naissance à des dépôts de carbonate de chaux insoluble.

Le carbonate neutre de chaux, provenant de la décomposition du bicarbonate de chaux, produit :

1° Les dépôts calcaires qui obstruent souvent les tuyaux de conduite des eaux, principalement à l'endroit des soudures;

2° Les incrustations calcaires qui se déposent sur les parois des chaudières 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 dans le premier volume, du carbonate de chaux; en filtrant à travers les fentes des rochers qui forment certaines grottes naturelles, elle se divise en gouttes qui s'évaporent, et laissent déposer du carbonate neutre 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*. Lorsque les stalagmites sont zonées de jaune et de rouge, elles forment l'*albâtre 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, etc., à l'action de certaines eaux minérales qui tiennent du bicarbonate de chaux en dissolution, ces objets se recouvrent d'incrustations calcaires que l'on nomme souvent *pétrifications*. Les sources incrustantes les plus célèbres sont : le Sprudel, à Carlsbaden, qui produit un dépôt calcaire zoné d'une grande finesse, dont on fait des objets d'ornement; 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.

Des expériences récentes établissent que la dispersion de l'acide carbonique dissous dans les eaux calcaires, ne s'effectue pas dans tous les cas possibles de contact avec l'atmosphère; qu'elle n'a lieu, à froid, que jusqu'à une certaine limite, variable avec la température; qu'au-dessous de cette limite, l'exposition de l'eau à l'air, loin d'y produire un appauvrissement en gaz acide carbonique et en carbonate de chaux, est capable d'y occasionner une concentration, avec accroissement dans les quantités relatives de ces substances. Par là s'explique le fait, qui a été maintes fois signalé sans avoir été démenti, de l'existence de sources et de cours d'eau qui, malgré les doses notables de calcaire qu'elles contiennent, ne donnent lieu à aucune incrustation. Telles sont, par exemple, les eaux qui, à la température ordinaire, renferment en dissolution 0,81 de carbonate de chaux par litre. (BINEAU.)

ÉTAT NATUREL. — Le carbonate de chaux se rencontre dans la nature sous différents états, et porte les noms de *spath d'Islande*, *aragonite*, *calcaire grossier*, *pièce à chaux*, *pièce à bâtir*, *moellons*, *marbre*, *craie*, *albâtre*, *pièce lithographique*, etc.

Les calcaires forment un grand nombre de variétés qui peuvent être groupées en cinq grandes divisions :

Carbonate de chaux	crystallisé.
—	fibreux,
—	saccharoïde,
—	compacte,
—	terreux.

Les variétés fibreuses, formées par voie aqueuse et stalactiformes, constituent l'*albâtre calcaire* ou *albâtre antique* (l'albâtre gypseux est du sulfate de chaux).

Les calcaires saccharoïdes qui fournissent les marbres statuariers (Carrare, Saint-Béat, Paros), sont constamment le résultat du métamorphisme, par l'action de roches ignées, de calcaires compactes des terrains jurassiques ou crétacés.

Les calcaires compactes des terrains jurassiques et de transition qui sont homogènes ou pénétrés de coquilles spathiques, et souvent colorés par l'oxyde de fer ou le bitume, fournissent les pierres lithographiques, les marbres d'ornement, etc.

Lorsque les calcaires sont argileux, ils constituent les pierres à chaux hydrauliques et à ciment romain.

Les calcaires oolithiques sont très-abondants dans les formations jurassiques.

Les calcaires terreux appartiennent principalement aux terrains crétacés et tertiaires, et comprennent le *calcaire grossier* (bassin de Paris), qui fournit d'excellents matériaux de construction, la *craille* (Meudon), et les *marnes*, si fréquemment employées pour l'amendement des terres.

Le carbonate de chaux affecte des formes très-variables, qui toutes peuvent être ramenées à deux principales, qui sont la forme primitive du spath calcaire (rhomboèdre) et celle de l'aragonite (prisme droit rhomboïdal). Ces deux formes sont incompatibles. Le carbonate de chaux est donc un corps *dimorphe*. M. de Bournon a décrit près de huit cents formes différentes de carbonate de chaux cristallisé.

Nous examinerons maintenant les principales variétés de carbonate calcaire.

CARBONATE DE CHAUX CRISTALLISÉ.

SPATH D'ISLANDE.

Le spath d'Islande est caractérisé par un clivage triple qui conduit à un rhomboèdre oblique dont l'angle est de $105^{\circ} 5'$. Ces cristaux appartiennent au troisième système cristallin.

Le spath d'Islande pur est incolore. Il devient électrique par le frottement, et prend alors l'électricité résineuse; il présente le phénomène de la double réfraction. Sa densité est égale à 2,72.

On trouve quelques échantillons de spath calcaire dans lesquels une petite quantité de chaux est remplacée par une substance isomorphe. Ainsi un spath d'Islande a donné à l'analyse :

Chaux.....	56,15
Protoxyde de manganèse.....	0,15
Acide carbonique.....	43,70
	<hr/>
	100,00

(STROMEYER.)

Un spath du Mexique a présenté la composition suivante :

Chaux.....	51,38
Magnésie.....	4,21
Acide carbonique.....	44,41
	<hr/>
	100,00

(BEUDANT.)

On désigne sous le nom de *chaux carbonatée lamelleuse* des masses dans lesquelles les clivages ne sont pas continus, et qui sont le résultat d'une cristallisation confuse, mais assez distincte pour qu'on puisse en extraire des solides de clivage. Quand les lames sont petites et entrelacées, on emploie plutôt l'expression lamellaire que l'expression lamelleuse. Du reste la cristallisation passe par des nuances insensibles de l'état lamelleux à l'état saccharoïde, et c'est la texture lamellaire qui tient le milieu.

(DUFRENOY.)

La *madréporite* est un carbonate de chaux à cassure lamelleuse courbe, d'une couleur noire analogue à la houille qui est due à la présence d'une quantité de carbone s'élevant à 10 p. 100 dans certains échantillons. Il existe une chaux carbonatée connue sous le nom de *chaux carbonatée nacrée*, qui forme des masses lamelleuses d'un blanc de lait et d'un éclat analogue à celui du mica.

L'*argentine* est une variété de cette chaux carbonatée nacrée, assez analogue au talc par son éclat argentin et soyeux; elle contient des traces d'acide silicique.

(ZIRMAN.)

La *prunérite* est une variété de chaux carbonatée lamelleuse et violacée que l'on rencontre aux îles Færoë. L'*anthraconite* ou *swinestone* (pierre puante) est un carbonate de chaux bitumineux qui, par la percussion, répand une odeur désagréable.

On a trouvé en Écosse une chaux lamelleuse contenant du carbonate de plomb et qui a reçu le nom de *plumbo-calcite*. Un échantillon trouvé à Leadhills a donné à l'analyse :

Carbonate de chaux	97,60
— de plomb	2,34
Eau	0,03
	(M. DELESSE.)

ARAGONITE.

Ce corps, connu également sous le nom d'*igloïte*, qui a exactement la même composition chimique que le spath d'Islande, cristallise dans un système différent : les cristaux d'aragonite sont des prismes droits rhomboïdaux de $116^{\circ} 40'$, appartenant au quatrième système cristallin. Haüy pensa pendant longtemps qu'il existait une différence chimique entre l'aragonite et le spath d'Islande. Vauquelin avait démontré, en effet, que l'aragonite contient presque toujours de petites quantités de carbonate de strontiane; mais Laugier prouva par des analyses rigoureuses que l'aragonite de Gex ne contient pas de strontiane. On peut citer cette observation importante comme une de celles qui démontrent que la loi de Haüy est sujette à des exceptions, et que le même corps peut quelquefois cristalliser dans des systèmes différents.

Le tableau suivant contient les résultats fournis par l'analyse de différentes aragonites.

	ARAGONITES DE :							
	BASTENÈS (pès bas)	MOLINA (Aragon)	VEJBJJON (Aetque)	LÉOGANG (Suhore)	BOHÈME.	REZBANYA	GEX (An).	HERRINGSD (Uogré).
Carbon ^e de chaux.	95,2955	95,6853	97,4205	99,1254	98,7628	99,31	99,6024	99,87
— de strontiane.	4,1043	4,0138	2,2678	0,7202	1,0224	0,06	"	"
Eau.....	0,5992	0,3092	0,3117	0,1544	0,2156	0,33	0,154	0,13

L'aragonite est souvent d'un blanc laiteux ; elle présente aussi des teintes jaunâtre et bleues, qui sont dues à la présence d'oxydes métalliques. Sa densité est 2,94.

L'aragonite chauffée à une température peu élevée se délite et se transforme en une multitude de petits cristaux qui présentent la forme du spath d'Islande.

Une partie des concrétions calcaires formées par les eaux de Carlsbaden sont à l'état d'aragonite. Lorsque des eaux tenant en dissolution du bicarbonate de chaux sont maintenues à une température élevée, le carbonate de chaux qu'elles laissent déposer présente la forme de l'aragonite ; mais lorsque ces mêmes eaux se refroidissent en arrivant à la surface de la terre, elles donnent naissance à des cristaux ayant la forme du spath d'Islande. (M. G. ROSE.)

Il existe une variété d'aragonite qui est tantôt en fibres grossières, tantôt en fibres déliées. Dans le premier cas, elle constitue des masses bacillaires droites ou rayonnées à cassure vitreuse. Quand les fibres sont déliées, l'aragonite se présente sous la forme d'aiguilles isolées ou de masses fibreuses, conjointes, droites ou radiées ; les aiguilles isolées, désignées ordinairement sous le nom d'*aragonite aciculaire*, sont généralement très-déliées et très-brillantes. On rencontre dans plusieurs localités, et principalement dans les mines de fer d'Artzberg en Styrie, des échantillons d'aragonite fibreuse en rameaux contournés, imitant assez exactement les branches rameuses de certains coraux ; cette aragonite est lisse à sa surface, et presque toujours d'un beau blanc ; mais sa cassure est mate et fibreuse. Cette variété, connue dans les collections sous le nom de *flos ferri* ou d'*aragonite coralloïde*, ne contient pas de strontiane, mais son association à l'aragonite n'en est pas moins certaine. (DUFRENOY.)

On a donné le nom de *tarnowitzite* à une variété d'aragonite trouvée dans les mines de Tarnowitz, qui contient une petite quantité de carbonate de plomb :

Carbonate de chaux.....	95,940
— de plomb.....	3,859
Eau.....	0,157

(M. KARSTEN)

La *chimborazite* est une variété d'aragonite, trouvée près du Chimborazo, dans l'Amérique méridionale.

CARBONATE DE CHAUX FIBREUX.

La texture particulière de cette variété dépend également de la cristallisation ; quand les fibres sont un peu grossières, on y aperçoit des clivages qui se croisent au sommet de chaque fibre, de sorte qu'ils peuvent être considérés comme des prismes accolés les uns aux autres suivant des faces verticales. Dans le plus grand nombre de circonstances, les fibres sont déliées et le carbonate de chaux présente alors un aspect soyeux nacré. (DUFRENOY.)

Lorsque les masses de calcaire fibreux présentent des zones diversement colorées, elles constituent l'*albâtre calcaire* ou l'*albâtre antique*.

Le *corail* est un carbonate de chaux fibreux, produit par les sécrétions des animaux désignés sous le nom de coraux. Il est généralement coloré en rouge par des matières organiques. Le corail a donné à l'analyse :

Carbonate de chaux.....	94,807
Acides phosphorique et fluorhydrique...	0,745
Matières organiques.....	4,448
	100,000
	(SILLIMAN).

Les stactites, les stalagmites, les travertins, et généralement tous les calcaires concrétionnés, appartiennent à cette variété.

CALCAIRES SACCHAROÏDES ET COMPACTES.

MARBRES.

Les marbres appartiennent à deux variétés de calcaires : la variété *saccharoïde* et la variété *compacte*.

Le calcaire saccharoïde est, comme toutes les autres variétés, un produit neptunien et doit ses caractères cristallins à une action postérieure. Le marbre de Paros est en relation avec du calcaire compacte contenant des fossiles qui l'associent au lias ; le marbre de Paros et le marbre pentélique sont des calcaires compactes du lias ou de la craie, devenus cristallins sous des influences métamorphiques. (MM. BOBLAYE et VIRLET.)

La chaux carbonatée saccharoïde est formée de petits cristaux blancs et brillants comme ceux du sucre. Elle est rarement colorée ; elle présente quelquefois le passage à la texture lamelleuse, comme dans le marbre de Paros. Cette variété de calcaire fournit les marbres statuaires ; celui de Carrare, dont le grain est très-fin, est le plus estimé. Elle donne aussi des marbres d'ornement, parmi lesquels nous citerons principalement : le *marbre pentélique* et celui du *mont Hymette* qui servaient à la construction des temples ; il est connu aujourd'hui sous le nom de

cipolin statuaire; le *bleu turquin* ou *hardiole*, qui est légèrement coloré en gris par des traces de bitume, est extrait dans les carrières de Serezza en Toscane, qui fournit également le *bleu fleuri*, marbre blanc ou bleu clair parsemé de veines noires; le *marbre jaune antique* de Siéne coloré en jaune par de l'hydrate de peroxyde de fer; le *marbre cipolin*, marqué de larges bandes ondulées blanches et vertes, résultant de l'association d'un calcaire saccharoïde blanc et d'un schiste talqueux verdâtre, se trouve en Égypte et dans les carrières de la Corse et des Pyrénées; le *marbre vert de Gènes* est composé d'un fond de serpentine sur lequel courent des veines de calcaire bleuâtres.

Le calcaire compacte est la variété de carbonate de chaux la plus répandue; elle forme des couches naissantes dans tous les terrains neptuniens et constitue souvent des contrées entières: tel est le Jura, dont les montagnes sont composées de calcaire associé à des couches argileuses. Le calcaire a une cassure mate, tantôt conchoïde, tantôt esquilleuse; sa couleur la plus ordinaire est le gris, certains échantillons sont plus ou moins fortement colorés en noir par le bitume, en rouge par l'oxyde de fer.

On distingue dans cette variété:

- 1° Le *noir antique*, qui est un marbre uniformément noir; 2° le *petit granite*, qui est noirâtre avec des teintes claires; 3° le *marbre Sainte-Anne*, qui présente des veines blanches sur un fond noir, ou d'un gris très-foncé; 4° le *petit antique*, offrant un mélange de taches blanches et noires, exploité principalement en Belgique; 5° le *marbre portor*, qui est noir, veiné de jaune, exploité dans les environs de Gènes; 6° le *marbre griotte*, dont le fond brun est parsemé de taches rouges; 7° le *marbre de Sarrancolin*, exploité dans les Pyrénées; 8° le *marbre du Languedoc* ou *marbre incarnat*; 9° le *marbre de Florence* ou *ruiniforme*, qui est un calcaire compacte argileux d'un gris jaunâtre, etc.

Nous donnerons, d'après Dufrenoy, la valeur du mètre cube des différents marbres bruts:

MARBRES ITALIENS.

	fr.	fr.		fr.	fr.
Blanc statuaire	1800	à 3000	Bleu fleuri	1000	à 1200
Jaune de Siéne.....	2000	à 2900	Bleu turquin.....	800	à 1200
Vert de Gènes.....	1700	à 1900	Blanc veiné et blanc clair..	800	à 1500
Portor.....	1600	à 1700	Brocattelle d'Espagne.....	2500	à 3500
Brèche violette.....	1100	à 1200			

MARBRES FRANÇAIS.

	fr.	fr.		fr.	fr.
Rosé des Vosges.....	»	750	Blanc clair (Pyrénées).....	800	à 900
Brèche.....	»	730	Blanc veiné <i>id.</i>	700	à 800
Napoléon du Boulonais.....	»	750	Griotte <i>id.</i>	600	à 800
Caroline du Boulonais..	»	800	Vert Campan <i>id.</i>	600	à 750
Sainte-Anne du Boulonais..	»	560	Brèche de Médoux.....	»	700
Sarrancolin (Pyrénées).....	700	à 900	Gris de Saint-Béat.....	»	600

	fr.	fr.		fr.	fr.
Rouge vif à œil de perdrix			Rouge et Griotte de Flandre.	»	680
du Languedoc.....	1200 à	1500	Malplaquet.....	»	750
Incarnat du Languedoc...	600 à	800	Sainte-Anne.....	»	680
Turquin.....	»	900	Petit granite.....	»	700
Brèche d'Alet.....	»	1000	Noir de Dinan.....	»	580

CARBONATE DE CHAUX TERREUX.

Cette variété est caractérisée par sa friabilité; la *craie* est le type du calcaire terreux. Le carbonate de chaux terreux renferme souvent une grande quantité d'argile; il constitue alors la *marne*. Le *garric minéral*, ou *moelle de pierre*, *lait de montagne*, est un calcaire dur, d'un grain très-fin, doux au toucher, tendre et même friable. Cette substance se rencontre dans les fentes des rochers calcaires; elle est très-abondante en Suisse. La *farine fossile* est un calcaire pulvérulent, léger comme du coton; elle est très-commune aux environs de Paris: elle forme une couche de 1 centimètre d'épaisseur au-dessus des surfaces inférieures ou latérales des bancs de calcaire grossier.

Les calcaires terreux appartiennent principalement aux terrains créta-cés et aux terrains tertiaires; ils n'y sont cependant pas exclusifs, mais ils abondent particulièrement dans les premiers.

La craie est composée de deux parties distinctes, l'une cristalline, l'autre organique, mais toutes deux calcaires; la partie organique est formée par l'accumulation d'une quantité infinie de dépouilles de petits corps organisés appartenant à deux familles distinctes, les *polythalamites* et les *nautilites*. Dans la craie blanche et jaune du nord de l'Europe, celle de Meudon, par exemple, le volume de la partie organique égale presque le volume de la partie cristalline.

Dans la craie de l'Europe méridionale (*craie à nummulites* de la Grèce, de la Sicile), ces mêmes restes organiques sont plus abondants encore, et les formes sont mieux conservées. L'examen d'autres calcaires terreux a également appris qu'ils étaient composés de la réunion d'animaux microscopiques, ce qui permet de supposer que la plupart des calcaires, si ce n'est même tous, sont produits à la fois par des dépôts chimiques qui ont fourni la partie cristalline et par l'accumulation de tests de fossiles microscopiques.

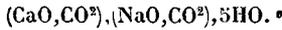
(M. EHRENBERG.)

CARBONATE DE CHAUX HYDRATÉ. $\text{CaO}, \text{CO}_2, 5\text{HO}$.

On obtient le carbonate de chaux hydraté en abandonnant à l'air, à une température voisine de 0°, une dissolution de chaux et de sucre dans l'eau (sucrate de chaux). La chaux s'unit à l'acide carbonique de l'air, et forme du carbonate de chaux qui se dépose en cristaux rhomboédriques incolores, d'une densité de 1,78, contenant 47 p. 100 d'eau ou 5 équivalents.

Une température de 30 à 40° décompose ce sel en eau et en carbonate de chaux ordinaire. (PELOUZE.)

CARBONATE DOUBLE DE CHAUX ET DE SOUDE (GAY-LUSSITE).



Ce sel a été trouvé à Mérida, en Amérique, par M. Boussingault. Il n'est pas décomposé par l'eau tant qu'on ne lui a pas enlevé par la chaleur son eau de cristallisation; mais lorsqu'il a été légèrement calciné, il se dédouble, par l'action de l'eau, en carbonate de soude qui se dissout, et en carbonate de chaux insoluble.

On a préparé de la gay-lussite anhydre en fondant un mélange à équivalents égaux des deux sels qui la composent. (M. BERTHIER.)

CARBONATE DE CHAUX ET DE BARYTE. $BaO,CaO,(CO^2)^2$.

On rencontre, dans la nature, un minéral, la *baryto-calcite*, qui cristallise en prismes obliques et offre la composition du carbonate double de chaux et de baryte. Des essais ont été tentés pour préparer artificiellement ce minéral, mais il n'a pas encore été possible de l'obtenir dans le laboratoire. (PELOUZE.)

RHODIZONATE DE CHAUX.

Le rhodizonate de chaux est d'un rouge de sang, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

CROCONATE DE CHAUX. CaO,C^2O^4 .

Le croconate de chaux cristallise en prismes aplatis, insolubles dans l'eau.

MELITATE DE CHAUX. $CaO,C^2O^3,2HO$.

Ce sel se précipite sous la forme de flocons blancs très-volumineux, qui, desséchés, forment des masses légères, composées d'aiguilles d'un aspect soyeux.

PHOSPHATE DE CHAUX BASIQUE. $(CaO)^3,PhO^5$.

PHOSPHATE DE CHAUX DES OS.

3CaO	1050,00	54,20
PhO ⁵	887,50	45,80
	<hr/>		<hr/>
	1937,50	100,00

Ce phosphate est blanc, d'un aspect gélatineux, insoluble dans l'eau, soluble dans presque tous les acides; on l'obtient en versant du chlorure de calcium dans le phosphate de soude qui a pour formule: $(NaO)^3,PhO^5$. (M. GRAHAM.)

On prépare aussi ce sel en ajoutant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un phosphate alcalin, et en versant dans le mélange du chlorure de calcium.

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 en précipitant la dissolution par un excès d'ammoniaque. On a cru pendant longtemps, d'après Berzelius, que le phosphate de chaux des os avait pour formule $(\text{CaO})^3, (\text{PhO}^5)^3$; mais il a été démontré que le phosphate des os est le phosphate $(\text{CaO})^3, \text{PhO}^5$.

(M. RAEWSKY.)

Le phosphate de chaux des os se dissout aisément dans les acides, même les plus faibles, tel que l'acide carbonique; et cette solubilité est d'autant plus importante à noter, que c'est probablement lorsque l'acide phosphorique se trouve ainsi dissous dans l'eau dont le sol est humecté, que les radicelles des plantes le pompent avec l'eau elle-même pour l'introduire dans la circulation végétale.

L'eau chargée d'acide carbonique dissout de grandes quantités de phosphate de chaux, comme l'avo Berzelius, dans ses belles expériences sur les eaux de Carlsbaden. Thenard en avait fait aussi la remarque. Des lames d'ivoire renfermées dans des bouteilles d'eau de Seltz s'y sont ramollies en vingt-quatre heures comme dans l'acide chlorhydrique étendu; l'eau de Seltz s'était chargée de tout le phosphate calcaire; cette propriété doit exciter l'attention des physiologistes; elle explique le transport du phosphate de chaux dans les plantes et dans l'organisation animale.

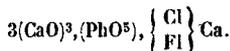
(M. DUMAS.)

L'acide acétique dissout le phosphate de chaux. L'acide acétique et l'acide carbonique réunis le dissolvent avec plus de facilité que chacun séparément.

(M. DEHERAIN.)

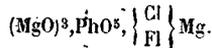
Certaines dissolutions salines (chlorure de sodium, chlorhydrate d'ammoniaque, iodure et bromure de potassium) peuvent également dissoudre le phosphate de chaux; 4 litre d'eau contenant 83 grammes de chlorure de sodium dissout 0st,333 de phosphate calcaire. (LASSAIGNE.)

ÉTAT NATUREL. — On trouve dans la nature une combinaison définie de phosphate de chaux, de chlorure de calcium et de fluorure de calcium; on lui donne le nom d'*apatite*. Elle peut être représentée par la formule :



A côté de l'apatite se trouve placé un autre minéral, la *wagnérite*, composé des mêmes éléments ou des éléments analogues combinés dans des proportions différentes. Le magnésium y remplace le calcium; en outre, l'apatite est un prisme hexagonal et la wagnérite est un prisme rhomboïdal oblique; leur forme et leur composition les éloignent donc l'un de l'autre, et il a été démontré que chacune d'elles peut être

considérée comme le type de groupes dont nous avons établi toutes les espèces. La wagnérite a, du reste, une formule plus simple que l'apatite :



(M. G. ROSE.)

L'apatite appartient aux terrains les plus anciens et aux terrains volcaniques ; a u lac de Laach sur les bords du Rhin ; à Albano près de Rome, au cap de Gate (Espagne) ; elle est disséminée dans les roches volcaniques. L'apatite se trouve en petits filons dans le granite ; elle accompagne les minerais d'étain dans le comté de Cornouailles, la Bohême et la Saxe ; elle forme des rognons dans le schiste talqueux du Zillertal (Tyrol) ; au Saint-Gouhard, elle accompagne l'atbite ; les cristaux transparents d'Ala sont dans le schiste chloriteux ; elle existe dans les filons de fer oxydulé d'Arendal, en Norvège, associée avec l'amphibole, le grenat, le pyroxène et l'épidote.

On a obtenu artificiellement l'apatite en faisant passer du chlorure de phosphore sur de la chaux. (M. DAUBRÉE.) Ce corps a été reproduit aussi en faisant réagir des phosphates alcalins sur le chlorure de calcium. (MM. MANROSS ET BRIEGLEB.) L'action du phosphate de chaux sur le chlorure de sodium a donné également de très-beaux échantillons.

(M. FORCHHAMMER.)

Plus récemment, l'apatite a été préparée dans le laboratoire à l'aide d'un procédé basé sur la solubilité des phosphates dans les chlorures des métaux dont les oxydes servent de base aux sels sur lesquels on opère, ou dans les chlorures analogues. Ainsi, en prenant du phosphate de chaux des os, en le mélangeant avec du chlorhydrate d'ammoniaque pour transformer en chlorure de calcium le carbonate de chaux dont il est toujours accompagné, et en ajoutant un excès de chlorure et de fluorure de calcium, on obtient, par la fusion au rouge vif, une liqueur qui semble homogène et dans laquelle l'apatite cristallise par le refroidissement de la matière. On doit toujours opérer avec des creusets en charbon de cornue, parce que les phosphates attaquent très-fortement les creusets en terre argileuse.

Dans les apatites, une partie du chlore, ou même la totalité de ce corps, peut être remplacée par du fluor, sans que la forme cristalline soit en général changée, ce qui indique bien, dans le cas actuel, l'isomorphisme du chlore et du fluor qui a été rarement constaté d'une manière précise.

On remarque que les apatites ont pour base les oxydes métalliques qui, en se combinant à l'acide carbonique, donnent des carbonates rhombiques de même forme que l'aragonite. Les wagnérites, au contraire, sont exclusivement composées d'oxydes métalliques qui, en se combinant avec l'acide carbonique, donnent des carbonates rhomboédriques ou spàths de même forme que le spath calcaire. Pour com-

plète, ce rapprochement, il est bon d'observer que le carbonate de chaux est dimorphe, pouvant cristalliser soit en prismes rhombiques, soit en rhomboèdres.

On a obtenu des apatites et des wagnérites formant les espèces de deux groupes qui sont comprises dans le tableau suivant :

APATITES.	COMPOSITION.	NOMS MINÉRALOGIQUES.
Apatite de chaux.....	$3(\text{PhO}^5, 3\text{CaO}), (\text{Cl}, \text{Ca})$	Apatite.
Apatite de plomb.....	$3(\text{PhO}^5, 3\text{PbO}), (\text{Cl}, \text{Pb})$	Pyromorphite.
Apatite de baryte.....	$3(\text{PhO}^5, 3\text{BaO}), (\text{Cl}, \text{Ba})$	Espèce artificielle.
Apatite de strontiane.....	$3(\text{PhO}^5, 3\text{StO}), (\text{Cl}, \text{St})$	
WAGNÉRITES.		
Wagnérite de magnésie.....	$2(\text{PhO}^5, 3\text{MgO}), (\text{Cl}, \text{Mg})$	Wagnérite.
Wagnérite de chaux.....	$(\text{PhO}^5, 3\text{CaO}), (\text{Cl}, \text{Ca})$	Espèce artificielle.
Wagnérite de manganèse.....	$(\text{PhO}^5, 3\text{MnO}), (\text{Cl}, \text{Mn})$	"
Wagnérite de fer et de manganèse.....	$\left\{ \text{PhO}^5 \left\{ \begin{array}{l} \text{MnO} \\ \text{Fe} \end{array} \right\}, \left\{ \text{Cl} \left\{ \begin{array}{l} \text{Mn} \\ \text{Fe} \end{array} \right\} \right. \right.$	Eisen apatit.

(MM. DEVILLE ET CARON.)

Le phosphate de chaux tribasique existe aussi dans le règne minéral à l'état de liberté; il porte alors le nom de *phosphorite*.

L'*ostéolite* est une espèce de phosphate de chaux, blanc et pulvérulent comme de la craie, qui a été trouvée entre Ostheim et Eichen, près de Hanau.

Depuis un certain nombre d'années, le phosphate de chaux naturel et les ossements fossiles sont entrés d'une manière régulière dans la pratique agricole; leur consommation étant devenue très-grande, on a dû rechercher avec soin tous les gisements de ces corps. Nous indiquerons, d'après M. Hélie de Beaumont, qui a publié une étude complète sur ce sujet, les principales localités où se rencontre ce sel si précieux pour l'agriculture.

MM. Daubeny et Widdrington ont trouvé à Logrosan, dans l'Estramadure, une couche de 2^m,27 à 5^m,18 de puissance, intercalée entre des couches de schistes appartenant au terrain silurien ou dévonien. On peut en suivre l'affleurement sur une longueur de près de 2 milles: il n'est pas exploité. Sa composition est la suivante :

Phosphate de chaux.....	81,15
Fluorure de calcium.....	14,00
Peroxyde de fer.....	3,15
Silice.....	1,70
	100,00

Depuis longtemps, on exploite, près des côtes orientales de l'Angleterre, dans les comtés de Suffolk et de Norfolk, un dépôt de coquilles fossiles mêlées de sable, appelé *crag*, que l'on emploie pour l'amendement des terres. Ce dépôt est analogue, quant à sa composition, au *falun* de la Touraine, dont on se sert depuis très-longtemps pour le même usage. Dans le *crag*, comme dans le *falun*, les géologues avaient déjà signalés

ossements d'animaux antédiluviens, et une masse arrondie, trouvée par M. Lyell, dans le crag de Southwold, dans le comté de Suffolk. Le crag supérieur de Suffolk contient constamment des ossements d'éléphant fossile, de rhinocéros, de bœuf, etc. Ces ossements étaient portés sur des terres pêle-mêle avec les coquilles, et sans doute ils concouraient à les fertiliser sans qu'on se fût rendu compte de leur effet propre. On eut l'idée de faire le triage de ces ossements, et on isola en même temps certaines masses arrondies, telles que celles mentionnées ci-dessus et désignées sous le nom de *coprolithes*, analogues à des excréments, et dans la composition desquelles le phosphate de chaux dominait comme dans les ossements.

Les *coprolithes* sont des rognons de phosphate de chaux qui existent aussi dans le grès vert de la côte du Havre, ainsi que dans les argiles du lias, près de Fins, dans l'Allier.

On a trouvé, dans les terrains crétacés inférieurs de la Normandie, des nodules de phosphate de chaux ferreux et graphiteux, présentant la composition suivante :

Graphite.....	17,00
Phosphate de chaux.....	65,00
Quartz.....	17,00
Eau.....	1,00
	100,00

(M. BERTHIER.)

Le phosphate de chaux de Fins, ou coprolithe, a donné :

Phosphate de chaux.....	86,30
Carbonate de chaux.....	11,70
— de magnésie.....	"
Argile.....	0,60
Houille, eau et perte.....	1,40
	100,00

(M. BERTHIER.)

Les géologues admettent que le phosphate de chaux des nodules s'est groupé sous forme de rognons, par l'action de forces purement physiques; mais les uns pensent que ce phosphate a déjà circulé dans l'économie animale; tandis que d'autres supposent que, arraché des filons d'apatite, il a pris la forme solide lorsque les conditions de solubilité des eaux ont changé.

En quelques autres points du comté de Suffolk appartenant toujours à la formation du crag, on a trouvé de grandes quantités de dents, d'ossements et de substances coprolithiques. Ces débris, riches en phosphate de chaux, sont maintenant recueillis pour être employés dans l'agriculture. On les trouve mêlés avec du sable et du gravier, de 60 centimètres à 1^m,30 au-dessous de la surface, et, par l'exploitation de 40 ares, on a extrait environ 300 tonnes de ces ossements.

On trouve encore, en Angleterre, dans les petites falaises qui bordent le canal de Bristol à Aust-Cliff, près de l'embouchure de l'Avon, une couche de *lias inférieur* tellement riche en débris d'ichthyosaure et d'autres grands sauriens, qu'elle constitue un véritable conglomérat ossifère. Si cette couche, désignée sous le nom de *bone-bed*, (couche à ossements), conserve la même richesse sur une étendue un peu grande, elle peut devenir, comme celle du crag que nous avons citée, une véritable carrière de phosphate de chaux.

M. Buckland a trouvé dans la caverne de Kirkdale (Yorkshire) de nombreux ossements et excréments d'hyènes dans lesquels le phosphate de chaux dominait. Le même savant a signalé dans le lias de Lyme-Regis (Dorsetshire), des *coprolithes* ou *fossils faeces*, qui étaient les excréments des sauriens dont on avait trouvé les ossements dans les mêmes couches. Ces excréments, eux-mêmes, composés sans doute en grande partie d'ossements broyés, renfermaient toujours du phosphate et du carbonate de chaux.

Nous avons déjà signalé et donné l'analyse des coprolithes de la côte du Havre. M. Berthier a indiqué la présence de la chaux phosphatée terreuse à Wiessant, sur la rive méridionale du Pas-de-Calais. Ce savant a encore analysé les nodules de chaux phosphatée qui se trouvent dans la craie chloritée du cap de la Hève, près du Havre. Ces nodules sont d'un gris foncé, nuancé d'une légère teinte de vert; ils ont une cassure grenue et terne; leur grosseur varie depuis celle d'un grain de millet jusqu'à celle d'une noix; leur forme est arrondie et irrégulière; ils se détachent nettement de la craie; ces deux substances ne sont jamais fondues l'une dans l'autre. Ces nodules sont composés de :

Phosphate de chaux.....	57,3
Carbonate de chaux.....	7,6
Carbonate de magnésie.....	2,6
Silicate de fer et argile.....	25,3
Eau, matière bitumineuse.....	7,5

Des gisements de chaux phosphatée analogues à ceux de la Normandie existent dans l'île de Wight. Vers l'ouest, à Athérfield, on trouve, dans les couches plus basses du grès vert inférieur, de grandes masses concrétionnées ayant leur surface sillonnée de petites érosions tubulaires et contenant une forte proportion de phosphate de chaux. Elles donnent, au moment de leur dissolution dans un acide, une odeur de coprolithe.

On a trouvé en Angleterre, dans des cavités de la surface du Weald-Clay, à la briqueterie de Stopham, près Pulborough (Sussex), au pied septentrional des Southdowns, des masses de phosphate de chaux approchant des coprolithes.

Dans la vallée de Wardour, qui entame l'extrémité occidentale de la craie, à Lower-Downhead (Wiltshire), le *gault* contient des ammonites

avec des masses de phosphate de chaux en forme de coprolithes. On rencontre à Folkestone des nodules de pyrites de fer, ainsi que des nodules et des masses irrégulières, dont la composition chimique ressemble à celle des coprolithes.

M. Sens, ingénieur des mines, a indiqué des gisements de phosphate de chaux terreux, bon pour les usages agricoles, dans le bas Boulonnais, dans la bande de terrain crétacé inférieur qui commence à Wissant sur les bords du Pas-de-Calais, et qui va se terminer à la côte de la Manche, un peu au midi de Boulogne.

Il existe un gisement de nodules de phosphate de chaux, à Lottin-ghen (bas Boulonnais), près de la source de la rivière de la Liané.

On a constaté aussi la présence du phosphate de chaux près de Lille. On trouve, dans les carrières calcaires des environs de Lille, une substance, appelée *tun*, dans laquelle l'analyse indique une quantité d'acide phosphorique qui varie de 8 à 15 pour 100, ce qui représente de 19 à 32,50 de phosphate de chaux. Cette couche de *tun*, dans laquelle l'acide phosphorique est combiné avec la chaux et le fer, est remarquable par une dureté supérieure à celle des autres couches du terrain. Elle se rencontre à une profondeur de 15 à 30 mètres, vers la limite commune de la craie blanche et de la craie glauconieuse qui la supporte.

Dans certains points des environs de Lille, la chaux phosphatée est disséminée, dans la craie glauconieuse ou chloritée, sous forme de rognons analogues à ceux déjà signalés au cap de la Hève. Ces rognons, dont la grosseur varie de celle d'une noix à celle du poing, ont une forme tuberculeuse irrégulière. Ils se détachent plus ou moins nettement de la craie chloritée qui les entoure.

Leur pesanteur spécifique diffère peu de celle des calcaires ordinaires; leur cassure est unie, légèrement écaillée et un peu conchoïde; leur couleur grise est nuancée et tachetée de vert. Voici leur composition :

Eau et acide carbonique.....	30,0
Argile.....	1,5
Chaux.....	50,0
Acide phosphorique.....	18,0
Oxyde de fer.....	traces.
Perte.....	0,5
	<hr/>
	100,00

Ce qui correspond à :

Phosphate de chaux.....	38,7
Carbonate de chaux.....	52,3
Argile.....	1,5
Oxyde.....	traces.
Eau et perte.....	7,5
	<hr/>
	100,00

(M. Rivot)

D'après M. Meugy, la craie chloritée de Bouvines (Nord) renferme 3,70 pour 100 d'acide phosphorique, ce qui correspond à 8 pour 100 de phosphate de chaux.

M. Becquerel a trouvé dans l'argile plastique d'Auteuil, près de Paris, des nodules de phosphate de chaux, qui sont probablement des coprolithes.

Des coprolithes formées principalement de phosphate de chaux ont été rencontrées dans les couches marneuses du lias du département du Calvados.

PRÉPARATION. — Le phosphate de chaux en nodules doit subir une préparation pour être employé dans l'agriculture ; car s'il était simplement réduit en poudre fine, il se dissoudrait difficilement dans le sol et serait alors imparfaitement absorbé par les plantes.

On a essayé en France de traiter par l'acide chlorhydrique les nodules réduits en poudre, de séparer la liqueur chargée de phosphate de chaux du résidu formé par la silice insoluble, puis de précipiter, par un lait de chaux, l'acide phosphorique de cette liqueur. Mais, en opérant ainsi, on n'arrive pas à enlever tout le phosphate de chaux aux nodules ; on n'atteint même pas ce résultat en employant des lavages méthodiques au moyen de l'acide chlorhydrique concentré : les résidus les moins riches renferment toujours de 15 à 20 pour 100 de phosphate, c'est-à-dire d'un tiers à moitié de la quantité primitive. D'un autre côté, il est très-difficile de séparer complètement le phosphate de chaux précipité du chlorure de calcium ; malgré de nombreux lavages, il reste encore jusqu'à 19 pour 100 de chlorure de calcium.

Depuis longtemps, les Anglais fabriquent soit avec les os, soit avec les nodules, un engrais minéral connu sous le nom de *superphosphate de chaux* et dont la consommation est énorme dans la Grande-Bretagne.

Pour préparer ce composé, on mélange de l'acide sulfurique à la poudre des os ou des nodules, dans le but de transformer la plus grande quantité du phosphate de chaux tribasique qui y est contenu en phosphate acide, $\text{CaO}(\text{HO})^2, \text{PhO}^5$, qui est soluble dans l'eau ; la quantité d'acide à employer dépendra de celle du phosphate de chaux qui se trouve dans le produit employé et de celle du carbonate de chaux qui s'y trouve également, car l'acide sulfurique agira sur l'une et l'autre substance ; l'industriel devra donc choisir les poudres qui renfermeront le moins de carbonate de chaux, pour ne pas dépenser l'acide sans profit.

Si l'on employait du phosphate de chaux tribasique pur, il faudrait, pour transformer 100 kilogrammes en phosphate de chaux acide, employer 54 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, et pour traiter la poudre des nodules, qui renferme, en moyenne, 50 pour 100 de phosphate de chaux, il faudrait 27 kilogrammes d'acide sulfurique au même degré ; mais comme les nodules renferment toujours des carbonates, on pourrait, sans inconvénient, employer 30 kilogrammes d'acide concentré.

Le mélange de l'acide sulfurique et des poudres détermine une très-grande élévation de température qui favorise la réaction. Pour que l'opération réussisse et que l'attaque soit aussi complète qu'il est possible, il faut que :

1° Les poudres soient aussi fines que possible; 2° le mélange soit agité avec beaucoup de soin.

L'acide sulfurique, en agissant sur la poudre des nodules, donne naissance à du sulfate de chaux, dont la solubilité dans l'eau est très-faible, et qui forme autour de chaque particule de phosphate une couche inattaquable à l'eau et à l'acide sulfurique. Il faut donc employer des agitateurs énergiques qui détachent les particules insolubles et renouvellent les surfaces.

(M. WAY.)

Dans 100 parties d'engrais minéral anglais bien préparé, on trouve les rapports suivants entre le phosphate soluble et le phosphate qui n'a pas été attaqué.

Phosphate soluble.....	12,42	8,27	12,34	5,76	12,34
Phosphate insoluble.....	0,00	0,00	6,91	8,50	6,91

(M. WAY.)

D'autres analyses ont démontré que l'acide sulfurique, en réagissant sur les nodules, donnait naissance à de l'acide phosphorique libre, et qu'il restait aussi de l'acide sulfurique en liberté. On a trouvé en effet :

	ÉCHANTILLONS ANGLAIS.		ÉCHANTILLONS de LA VILLETTE.
	N° 1.	N° 2.	
Acide sulfurique.....	0,486	1,051	0,413
Acide phosphorique.....	0,378	0,278	0,063
Chaux.....	0,284	0,432	0,222

Pour que tout l'acide sulfurique trouvé fût à l'état de sulfate et tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate, $\text{CaO}_x(\text{HO})^2, \text{PhO}^3$, il faudrait :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Chaux.....	0,461	0,995	0,464

Différence en moins :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Chaux.....	0,177	0,563	0,242

Ainsi l'acidité des phosphates traités par l'acide sulfurique n'est pas due exclusivement au phosphate acide de chaux, mais elle est due aussi aux acides sulfurique et phosphorique libres; c'est ce dernier acide qui domine, car, en traitant les produits précédents par l'alcool faible, on

n'obtient plus dans les liqueurs que de faibles quantités d'acide sulfurique. C'est probablement à cause de cet excès d'acide que plusieurs fabricants neutralisent les produits avant de les livrer à la consommation. On peut employer, pour atteindre ce but, le noir animal, la poudre d'os, la chaux, les cendres de bois ou de houille mélangées.

(M. DEHERAIN.)

Nous traiterons, dans la *Chimie-agricole*, de l'influence du phosphate de chaux sur la végétation, et nous exposerons les différentes théories destinées à faire connaître son mode d'absorption par les plantes.

PHOSPHATE NEUTRE DE CHAUX. $(\text{CaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5, 3\text{HO}$.

On obtient le phosphate neutre de chaux en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire, $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$, dans une dissolution de chlorure de calcium.

Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau; il se dissout facilement dans les acides, et même dans l'eau contenant de l'acide carbonique.

Il existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales.

PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX. $\text{CaO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5$.

CaO.....	35,00	23,93
2HO.....	225,00	15,39
PhO ⁵	887,50	60,68
	<hr/>		<hr/>
	1462,50		100,00

Ce phosphate est très-soluble dans l'eau; il cristallise en lames nacrées déliquescentes.

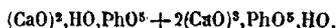
On l'obtient ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Ce sel donne du phosphore, lorsqu'on le calcine avec du charbon.

Le phosphate acide de chaux présente la propriété curieuse de devenir insoluble dans l'eau après avoir éprouvé la fusion ignée.

Nous signalerons enfin un phosphate de chaux qui peut être considéré comme une combinaison de phosphate neutre et de phosphate acide de chaux; ce sel a pour formule : $(\text{CaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 2(\text{CaO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5)$. On l'obtient en dissolvant le phosphate neutre de chaux dans l'acide phosphorique, et en ajoutant de l'alcool dans la dissolution; il se forme un précipité blanc, qui possède une réaction acide et qui est décomposé par l'eau en phosphate acide et en phosphate neutre.

Il existe également un phosphate de chaux qui résulte de la combinaison du phosphate neutre avec le phosphate basique :



PHOSPHITE DE CHAUX. $(\text{CaO})_2, \text{PbO}_3, 2\text{HO}$.

Ce sel est peu soluble dans l'eau et y cristallise par l'évaporation spontanée. La dissolution du phosphite de chaux, soumise à l'action de la chaleur, laisse déposer un sel nacré très-peu soluble.

Le phosphite de chaux est obtenu en mélangeant une dissolution de phosphite de soude avec une dissolution de chlorure de calcium.

HYPOPHOSPHITE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{PhO}, 2\text{HO}$.

L'hypophosphite de chaux cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans, brillants et flexibles. Ce sel est inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool. Chauffé, il décrépite fortement et se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

La meilleure manière de préparer l'hypophosphite de chaux consiste à faire bouillir du phosphore avec un lait de chaux pure, à remplacer de temps à autre l'eau qui s'évapore, et à continuer l'ébullition jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu. Après le refroidissement, on filtre la liqueur, on en précipite la chaux libre par l'acide carbonique et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. (M. H. ROSE.)

L'hypophosphite de chaux a été préconisé contre la phthisie pulmonaire.

ARSÉNIATE DE CHAUX. $(\text{CaO})_2, \text{AsO}^5, 6\text{HO}$.

L'arséniate de chaux est obtenu en versant goutte à goutte une dissolution d'arséniate de soude dans une dissolution de chlorure de calcium. Ce sel se rencontre dans la nature, sous le nom *pharmacolite*, tantôt à l'état de petites aiguilles, tantôt à l'état de masses confuses; il est quelquefois coloré en rose par l'arséniate de cobalt.

Il existe en outre : un *biarséniate de chaux*, CaO, AsO^5 , soluble et cristallisable; un *sous-arséniate* $(\text{CaO})_2, \text{AsO}^5$, insoluble, qui est obtenu en précipitant le sel neutre par l'ammoniaque; un *sous-arséniate double de chaux et d'ammoniaque* :



On prépare ce dernier composé en mélangeant à chaud des dissolutions de sous-arséniate d'ammoniaque et d'azotate de chaux. Par le refroidissement, le sous-sel cristallise en tables rhomboédriques superposées. (M. WACH.) On connaît encore un *arséniate de chaux ammoniacal* $(\text{CaO})_2, \text{AzH}^3, \text{AsO}^5, 2\text{HO}$, qui se précipite sous la forme d'un précipité volumineux lorsque, après avoir dissous l'arséniate de chaux dans une petite quantité d'acide azotique, on précipite la liqueur par l'ammoniaque. Ce précipité se transforme bientôt en une masse cristalline composée de prismes rhomboïdaux. (M. BAUMANN.)

L'arséniate de chaux se rencontre à l'état naturel.

La *pharmacolite* a été signalée à Andreasberg, au Hartz; à Neustadt, en Saxe; à Joachimsthal en Bohême. Un échantillon trouvé à Witticken (Souabe) a donné à l'analyse :

Chaux.....	23,59
Acide arsénique.....	51,58
Eau.....	23,40
Cobalt et fer.....	1,43

100,00

* (KLAGROTH.)

On rencontre également à Andreasberg et à Riechelsdorff un arséniate de chaux qui contient de la magnésie et moins d'acide arsénique que le minéral précédent. On lui a donné le nom de *picroparmacolite*; sa composition est la suivante :

Chaux.....	24,646
Magnésie.....	32,218
Acide arsénique.....	46,971
Eau.....	23,977

(M. STROMEYER.)

La *berzélite* est un minéral qui a été découvert à Langsbanshitta (Suède) et qui se présente en masses fragiles d'un blanc jaunâtre, d'un aspect lustré. Outre l'arséniate de chaux, la berzélite renferme de la magnésie et du manganèse :

Chaux.....	20,96
Magnésie.....	15,61
Protoxyde de manganèse.....	4,26
Acide arsénique.....	56,46
Eau et perte.....	2,71

(M. ANDERSON.)

ARSÉNITE DE CHAUX. $(\text{CaO})_2, \text{AsO}_3$.

L'arsénite de chaux est insoluble, notamment en présence d'un excès de chaux. Ce sel ne se précipite pas en présence des sels ammoniacaux; il est soluble dans l'azotate, le chlorhydrate, le sulfate d'ammoniaque. En présence des acides, il est décomposé par le carbonate et le phosphate d'ammoniaque.

(M. GIESEKE.)

BORATE DE CHAUX.

Le borate de chaux a été trouvé par M. Hayes, au Pérou, dans la province de Torapaca, très-près du port d'Iquique. Les minéralogistes l'appellent *hayésine*. Il forme, dans les argiles tertiaires, des rognons qui ont reçu dans le pays le nom de *teza*, et sont constitués par des fibres soyeuses blanches, tantôt irrégulièrement feutrées, tantôt radiées.

Ce minéral, soumis à l'analyse, a donné :

SILICATES DE CHAUX.

604

Eau.....	41,25
Acide borique.....	12,71
Chaux.....	16,32
Matières terreuses.....	8,00
Acide sulfurique.....	10,66
Soude correspondante.....	8,95
Chlore.....	2,71
Sodium correspondant.....	1,50

(M. SALVETAT.)

Le borate de chaux a été trouvé également en Toscane, formant des croûtes superficielles sur des calcaires; ces espèces d'incrustations, qui ressemblent à un tuf calcaire, sont probablement le produit de la double décomposition du borax et de la chaux carbonatée. (BEUDANT.)

Le borate de chaux peut être obtenu sous la forme d'une masse amorphe, soit en mélangeant une dissolution de borate de soude neutre avec une dissolution de chlorure de calcium, soit en versant de l'eau de chaux dans une dissolution de borax. (BERZELIUS.)

Le borate de chaux naturel est exploité aujourd'hui dans le but d'en retirer l'acide borique.

Il peut être immédiatement applicable aux besoins de l'industrie comme fondant. On a essayé de faire, à la manufacture de Sèvres, des glaçures au borate de chaux, pour vernir les terres cuites, tout simplement en substituant le borate de chaux au borax. Il suffit de fondre un mélange de minium 2000, sable 1000, borate de chaux 500, pour avoir une glaçure de bonne qualité. On la coule dans l'eau, on la lave à l'eau bouillante, et on broie après décantation. (M. SALVETAT.)

On a trouvé dans le fer magnétique d'Arendal (Norwège) un borosilicate de chaux, nommé *datholite*, qui présente la composition suivante :

Chaux.....	35,5
Acide silicique.....	36,5
Acide borique.....	24,0
Eau.....	4,0
	100,0

La *datholite* se rencontre aussi à Toggiana, près de Modène.

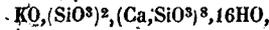
SILICATES DE CHAUX.

La chaux forme avec la silice un composé blanc, insoluble, qu'on obtient en versant du chlorure de calcium dans un excès de potasse caustique mêlée avec du silicate de potasse. La dissolution ne retient pas de silice, car lorsque, après l'avoir saturée par un acide on l'évapore à siccité, le résidu est entièrement soluble dans l'eau. (PELOUZE.)

Le silicate de chaux forme, avec les silicates de potasse, de soude, de fer, d'alumine, etc., un grand nombre de combinaisons fusibles (verres, laitiers des hauts fourneaux, etc.).

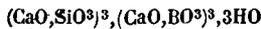
Le *feldspath* et l'*okénite* sont des silicates de chaux naturels ; les minéralogistes donnent au premier la formule $(\text{CaO})^3, (\text{SiO}^3)^2$, et au second la formule $3(\text{CaO}), (\text{SiO}^3)^3, 6\text{HO}$.

L'*apophyllite* est un silicate naturel de chaux et de potasse,



qui cristallise en octaèdres carrés.

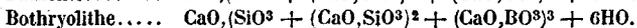
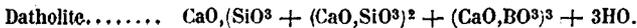
Les acides silicique et borique forment avec la chaux deux minéraux qui ne diffèrent que par la quantité d'eau qu'ils renferment. L'un est la *datholite*, dont nous venons de voir la composition en centièmes, et qui peut être exprimée par la formule



et cristallise en prismes rhomboédriques. L'autre est la *bothryolithe* qui se présente sous la forme de masses mamelonnées et a pour formule



Ces minéraux peuvent être également représentés par les formules suivantes :



ALUMINATE DE CHAUX.

Lorsque, après avoir dissous dans l'eau 2 parties d'alun, on ajoute à la liqueur ainsi obtenue une dissolution aqueuse de 10 parties de potasse à l'alcool, le chlorure de calcium forme dans la liqueur totale un précipité blanc gélatineux d'aluminate de chaux qui retient la totalité de l'alumine.

Le silicate de chaux se combine avec le silicate d'alumine pour former le feldspath à base de chaux : $(\text{CaO}, \text{SiO}^3), \text{A}(\text{2O}^3, 3\text{SiO}^3)$. On obtient un précipité qui contient les mêmes éléments que ce minéral, en versant du chlorure de calcium dans un mélange d'alun, de silicate de potasse et de potasse caustique en excès. La liqueur ne retient pas de traces d'alumine ou de silice.

(PELOUZE.)

MAGNÉSIUM

ÉQUIVALENT : $Mg = 150,00$

M. Bussy a isolé le magnésium 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 potassium et de chlorure de magnésium anhydre. La réaction est vive ; il se forme du chlorure de potassium, et le magnésium est mis en liberté. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse le magnésium.

On peut aussi préparer le magnésium en décomposant par un courant électrique du chlorure de magnésium maintenu en fusion dans un creuset de porcelaine. La partie supérieure de ce creuset est séparée en deux compartiments par une cloison de porcelaine ; le couvercle est percé de deux trous dans lesquels on assujettit les deux pôles qui sont des charbons préparés comme ceux qu'on emploie pour les éléments de Bunsen. Le pôle négatif est dentelé de manière à retenir les globules de magnésium qui tendent à remonter à la surface de la matière en fusion. On sépare le creuset en deux compartiments afin d'éviter l'action du chlore qui se dégage au pôle positif sur le métal réduit au pôle négatif. Avec un petit nombre d'éléments de Bunsen, on peut obtenir en peu de temps plusieurs grammes de magnésium. (M. BUNSEN.)

La méthode suivante peut servir à préparer le magnésium, sans qu'il soit nécessaire d'employer le chlorure de magnésium anhydre, dont la préparation est difficile. On peut employer un mélange de 3 équivalents de chlorure de potassium et de 4 équivalents de chlorure de magnésium hydraté. Après avoir mélangé les solutions dans ces proportions et y avoir ajouté une certaine quantité de sel ammoniac, on évapore à siccité et on fond le mélange. Dans ce cas, on peut électrolyser ce mélange par le procédé précédent, sans qu'il soit nécessaire de faire des entailles au charbon ; en effet le magnésium, étant plus dense que le mélange fondu, tombe au fond et est garanti de cette manière du contact de l'air.

(M. MATTHIESSEN.)

Le magnésium possède un éclat métallique qui rappelle celui de l'argent ; sa densité est égale à 1,43 ; il est malléable, fusible à la température rouge et se volatilise à la même température que le zinc.

Il est complètement inaltérable dans l'air sec, mais il s'oxyde lente-

ment 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 soufre. Il décompose lentement l'eau pure. Les acides étendus le dissolvent et dégagent de l'hydrogène.

Le magnésium s'enflamme au contact de l'acide chlorhydrique ; l'acide sulfurique concentré le dissout difficilement, même quand il est mêlé d'acide azotique fumant. Ce dernier acide le dissout avec dégagement de bioxyde d'azote.

Un fil de magnésium de 0^m,297 de diamètre ; en état de combustion, possède un pouvoir éclairant égal à soixante-quatorze bougies d'acide stéarique de 10 au kilogramme.

(M. BUNSEN.)

Ce pouvoir éclairant est assez grand pour que M. Schmidt ait eu la pensée de se servir du magnésium pour la construction d'une *lampe au magnésium* qui serait constituée par un fil de magnésium roulé sur des bobines et qui serait déroulé par un mouvement d'horlogerie entre deux cylindres, comme les bandes du télégraphe de Morse, pour en faire monter bien régulièrement l'extrémité qu'on brûlerait dans une lampe spéciale. Mais le prix du magnésium, qui vaut actuellement 7 à 8 francs le gramme, est un obstacle sérieux à son emploi industriel, car, pour entretenir cette lumière pendant une minute, il faut un fil de 0^m,983 de longueur, pesant 0^{gr},4204. Par conséquent, pour produire pendant dix heures une lumière égale à celle de soixante-quatorze bougies, soit 10 kilogrammes d'acide stéarique, il faudrait 72^{gr},2 de magnésium. Malgré son prix élevé, cette lampe pourrait être appliquée à des éclairages très-intenses, tels que des feux de nuit, l'éclairage des phares, celui des lampes de plongeur, 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. Suivant les mesures prises par M. Bunsen, l'éclat chimique, c'est-à-dire l'action photochimique du soleil n'est que 36,6 fois plus considérable que celle de la flamme de magnésium. On pourrait donc employer cette lampe avec avantage pour photographier pendant la nuit, ou pour opérer sur des constructions souterraines intéressantes, mais peu éclairées, sur la mer ou les rivages par des temps couverts, etc. : sa supériorité réside surtout dans l'immobilité et l'uniformité de cette flamme. Malgré le haut prix du magnésium, on pourrait encore se servir de cette flamme dans des éclairages photographiques, parce que, en écartant à propos le mouvement d'horlogerie, on mettrait fin à une combustion sans objet, puisque la durée d'une exposition peut être réduite à une demi-minute.

MAGNÉSIE. MgO.

Mg.....	150,00	60,00
O.....	100,00	40,00
	250,00		100,00

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*.

La magnésie était connue autrefois sous les noms de *terre amère*, *terre talqueuse*. On la vendait à Rome comme une panacée universelle; sa préparation était un secret. Vers l'année 1745, cette poudre, considérée jusqu'alors comme de la chaux, fut préparée à l'aide du sel d'Epsom et, en 1753, Black prouva qu'elle constituait une nouvelle espèce de terre.

On prépare cette base, à l'état d'hydrate, en précipitant un sel de magnésie par un excès de potasse. En calcinant cet hydrate, on obtient la magnésie anhydre, que l'on peut préparer directement en décomposant par la chaleur l'azotate ou le carbonate 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, fixe, infusible et d'une densité de 2,3; 1 partie de magnésie se dissout dans 5 142 parties d'eau à la température ordinaire; et dans 36 000 parties d'eau bouillante.

La magnésie est donc, comme la chaux, moins soluble à chaud qu'à froid. Elle sature bien les acides, 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 au feu de forge; on peut cependant la fondre et même la volatiliser en réunissant l'action calorifique d'une forte lentille et celle d'une pile. (M. DESPRETZ.)

Tous les sels de magnésie, excepté le citrate, ont une saveur amère.

Lorsqu'on précipite un sel de magnésie par la potasse, on obtient de la magnésie hydratée; le 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 a obtenu 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 de préparer à l'état cristallisé les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, etc. (EBELME.)

On a donné le nom de *magnésie hydratée*, *magnésie native*, *guker magné-*

sien, *talc hydraté*, à un minéral qui a été trouvé dans l'île d'Unst (îles Shetlands) et à Hoboken (État de New-Jersey). Il se présente en masses lamelleuses formant des filons dans la serpentine.

Cette magnésie native, soumise à l'analyse, a donné :

Magnésie d'Hoboken.		Magnésie de l'île d'Unst.	
Magnésie.....	70,00	69,75
Eau.....	30,00	30,25
	100,00		100,00
	(BRUCE.)		(FYFFE.)

La serpentine de Hoboken renferme une autre variété de magnésie hydratée qui a reçu le nom de *némalite* ou de *magnésie amiantoïde*; elle est en aiguilles blanches et nacrées. Elle contient de l'oxyde de fer et de la silice.

Elle donne à l'analyse :

Magnésie.....	51,721
Eau.....	29,666
Silice.....	12,568
Peroxyde de fer.....	5,874

La *périclase*, minéral qui contient environ 90 pour 100 de magnésie et 8 de protoxyde de fer, peut être considérée comme de la magnésie anhydre dans laquelle une partie de cette base a été remplacée par du protoxyde de fer. La *périclase* est d'un vert obscur; elle est cristallisée en octaèdres réguliers. Ce minéral a été trouvé en 1840 par M. Scacchi dans des échantillons de dolomie de la Somma.

Voici les analyses qui ont été faites par MM. Scacchi et Damour.

Magnésie.....	89,04	92,57
Protoxyde de fer...	8,56	6,91
Perte.....	2,40	0,82
	(M. SCACCHI.)		(M. DAMOUR.)

USAGES. — La magnésie est employée en médecine pour saturer les acides qui se développent dans l'estomac pendant les mauvaises digestions; elle sert aussi comme contre-poison dans les cas d'empoisonnement par les acides et même par l'acide arsénieux. La magnésie se combine directement avec l'acide arsénieux; et 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.)

SELS DE MAGNÉSIE.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — *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; par conséquent l'ammoniaque ne donne aucun précipité dans une telle dissolution.

Baryte. — Précipité blanc volumineux d'hydrate de magnésie.

Carbonate de baryte. — Les dissolutions de sulfate de magnésie sont complètement précipitées par une ébullition prolongée avec du carbonate de baryte. Celles d'azotate de magnésie et de chlorure de baryum ne sont qu'incomplètement décomposées par le réactif, même par une ébullition prolongée.

Carbonate de potasse et de soude. — Précipité blanc de carbonate de magnésie basique; ce précipité est soluble dans une liqueur qui contient un sel ammoniacal en excès; si la dissolution du sel de magnésie est acide, le précipité de carbonate de magnésie 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 à froid; par l'action de la chaleur, il se forme un précipité de carbonate de magnésie basique, qui disparaît par une addition de chlorhydrate d'ammoniaque.

Acide sulfurique, acide hydrofluosilicique, acide perchlorique, sulfures solubles, cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité.

Cyanure de potassium. — Pas de précipité à froid dans les liqueurs étendues; il se produit à la température de l'ébullition un précipité qui est soluble par le refroidissement.

Phosphate de soude ammoniacal. — Précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans l'eau et dans un excès de sel ammoniacal.

Acide oxalique et bioxalate de potasse. — 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.

Les dissolutions des sels neutres de magnésie se distinguent de celles des sels alcalins en ce que l'ammoniaque et une dissolution de carbonate de potasse y forment un précipité blanc; elles se distinguent des dissolutions des sels de baryte, de strontiane et de chaux, en ce que ces derniers ne sont pas précipités par l'ammoniaque.

Les dissolutions acides de magnésie se distinguent : 1° des dissolutions acides des sels de potasse, de soude et d'ammoniaque, parce que, après la sursaturation par l'ammoniaque, une dissolution de phosphate de soude y produit un précipité, surtout lorsqu'on a porté le liquide à l'ébullition; 2° des dissolutions des sels de lithium, en ce qu'un excès de

potasse y produit un précipité, notamment quand on a porté la liqueur à l'ébullition; 3° des dissolutions des sels de baryte et de strontiane, parce que l'acide sulfurique étendu n'y produit pas de précipité; 4° des dissolutions des sels de chaux par leur manière de se comporter avec une dissolution d'acide oxalique.

La précipitation de la magnésie, au moyen du phosphate de soude, après une addition d'ammoniaque, peut servir à faire reconnaître la magnésie, mais ne peut pas être employée à distinguer la magnésie de la baryte, de la strontiane et de la chaux parce que ces bases sont aussi précipitées par ce réactif.

La présence des substances organiques non volatiles peut souvent empêcher; au moins partiellement, la précipitation de la magnésie de ses dissolutions par les alcalis; mais, lorsqu'on opère même sur de petites quantités de matière, en présence d'une forte proportion de substances organiques, la magnésie est précipitée par le phosphate de soude de ses dissolutions additionnées d'ammoniaque. Si, à la dissolution d'un sel neutre de magnésie, du sulfate de magnésie par exemple, on ajoute de l'acide tartrique et ensuite de l'ammoniaque, la dissolution reste d'abord claire. Au bout d'un instant, le tartrate de magnésie commence à se précipiter; cependant, quoiqu'il se forme un précipité, la magnésie n'est pas complètement séparée. Quand on verse dans la dissolution d'un sel de magnésie du chlorhydrate d'ammoniaque, et ensuite de l'acide tartrique et de l'ammoniaque, la dissolution reste complètement claire, et il ne se dépose pas de tartrate de magnésie; dès que l'on porte cette liqueur à l'ébullition, il se forme un précipité. Une dissolution de phosphate de soude précipite toute la magnésie de la dissolution précédente à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Si l'on ajoute à la dissolution d'un sel neutre de magnésie, de l'acide tartrique, et ensuite une dissolution de carbonate alcalin ou de carbonate d'ammoniaque; il ne se produit pas de précipité, et même au bout de quelque temps, la dissolution reste claire; si l'on additionne cette liqueur d'une dissolution de phosphate de soude, il se produit immédiatement un précipité, et la magnésie est précipitée entièrement, surtout lorsque la dissolution contient du carbonate d'ammoniaque. Si au lieu de phosphate de soude, on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution claire, il se produit au bout de quelque temps un précipité abondant. (M. H. ROSE).

DOSAGE. — Tous les sels de magnésie insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique à l'exception de quelques silicates. La magnésie est en général déterminée quantitativement sous la forme de sulfate, de pyrophosphate ou à l'état libre. La magnésie peut être dosée à l'état libre lorsqu'elle est en combinaison avec des acides organiques ou avec les acides carbonique et azotique.

Le sel introduit dans un crouset de platine fermé est chauffé lentement jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de matières volatiles, puis on ouvre

le creuset et on chauffe en favorisant l'accès de l'air. On pèse le résidu lorsqu'il est complètement blanc.

Si la magnésie n'est en présence d'aucune matière fixe, on peut la doser à l'état de sulfate. On sature la magnésie par l'acide sulfurique, en évitant d'employer un excès de réactif; puis on évapore à siccité dans une capsule de platine tarée. La capsule étant couverte, il faut chauffer avec précaution, pour chasser l'excès d'acide sulfurique, calciner modérément le résidu, laisser refroidir un instant et peser. Il est bon, comme vérification, de verser une ou deux gouttes d'acide sulfurique sur le résidu et de le calciner de nouveau; si son poids ne varie pas, le dosage peut être considéré comme exact.

Le dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie est le plus ordinairement employé. Ce procédé est basé sur l'insolubilité du phosphate d'ammoniaque et de magnésie. Pour précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on introduit d'abord dans la dissolution du sel à analyser le chlorhydrate d'ammoniaque, en quantité suffisante pour faire disparaître le précipité. On mélange alors la liqueur limpide avec un excès d'une dissolution de phosphate de soude, en agitant fortement avec une baguette de verre sans toucher les parois du vase que l'on recouvre ensuite d'une plaque de verre; avant de filtrer, on laisse déposer pendant vingt-quatre heures dans un endroit chaud. On enlève les dernières portions du précipité qui restent dans le vase en les reprenant avec une petite quantité du liquide filtré. Après la filtration, il faut examiner si la liqueur ne se trouble plus par l'agitation. Quand tout le précipité est recueilli, on laisse égoutter, on remplit le filtre avec de l'eau contenant le $\frac{1}{3}$ de son volume d'ammoniaque; lorsque le liquide est complètement filtré, on recommence ce lavage quatre ou cinq fois; l'opération est terminée quand une goutte du liquide filtré, évaporée sur une lame de platine, ne laisse pas de dépôt appréciable. Le précipité, après parfaite dessiccation, doit être enlevé du filtre aussi exactement que possible et calciné graduellement jusqu'au rouge vif dans un creuset de platine couvert. Le filtre doit être incinéré à part. Cette incinération est assez lente; pour la rendre plus facile, on peut découper le filtre en petites bandes que l'on brûle une à une, en les pressant, avec un fil ou une spatule de platine, contre les parois incandescentes du creuset. L'incinération est également très-rapide dans la moufle d'un fourneau de coupellation. On réunit au précipité les cendres provenant du filtre, on chauffe de nouveau le creuset muni de son couvercle, et on pèse après le refroidissement. Les résultats sont très-exacts quand on n'a négligé aucune des précautions qui viennent d'être indiquées. Il importe surtout que l'eau destinée à laver le précipité contienne de l'ammoniaque et que le lavage ne soit pas prolongé plus qu'il n'est nécessaire.

(M. FRESSENIUS; M. CHANCEL.)

Dans le cas où la présence de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, de la soude, celle des substances fixes dans la liqueur, séparée du

précipité par filtration, peut avoir de l'inconvénient, on précipite la magnésie par une dissolution très-concentrée de carbonate neutre d'ammoniaque. On prépare la dissolution de carbonate d'ammoniaque en dissolvant 230 grammes de sesquicarbonate d'ammoniaque dans 180 grammes de liqueur ammoniacale, d'une pesanteur spécifique de 0,92, et en ajoutant assez d'eau pour que la dissolution forme un litre. La magnésie à précipiter doit être en dissolution aussi concentrée que possible; si la dissolution est acide, il faut la neutraliser par l'ammoniaque et même la sursaturer légèrement. On ajoute une certaine quantité de dissolution de carbonate d'ammoniaque. Il se forme d'abord un volumineux précipité qui, lorsqu'on agite fortement, se dissout complètement dans un excès du précipitant; mais, au bout de quelque temps, il se sépare un précipité cristallin, dont la proportion augmente par l'agitation; ce précipité constitue une combinaison double de carbonate neutre d'ammoniaque et de carbonate neutre de magnésie, qui est insoluble dans un excès de carbonate neutre d'ammoniaque lorsqu'on emploie ce dernier sel en dissolution concentrée. Pour être plus sûr du résultat, on laisse reposer la liqueur pendant vingt-quatre heures. On lave le précipité avec une dissolution concentrée de sesquicarbonate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale, on le dessèche et on le calcine: le résidu est de la magnésie pure.

L'aspect cristallin que présente le précipité, sa légère adhérence aux parois du vase, qui permet de le transporter facilement sur un filtre, et enfin son lavage facile, sont des conditions excellentes pour séparer aisément la magnésie des liqueurs qui en contiennent. Il est nécessaire de remarquer que la magnésie peut être aussi précipitée complètement de cette manière, lorsque la dissolution contient en même temps des quantités considérables de sels ammoniacaux et de sels alcalins fixes. On doit seulement laisser reposer le tout pendant un temps assez long, et agiter fréquemment avant de filtrer. Lorsqu'on n'agite pas, il peut souvent se passer un temps un peu long sans que la précipitation du sel magnésien s'opère. Si la liqueur contient de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique, le précipité en contient alors également: dans ce cas, ce procédé ne doit, naturellement, pas être employé.

(M. DE SCHAFFGOTSCH.)

On s'est servi pendant longtemps du carbonate de potasse pour précipiter la magnésie; mais les procédés que nous venons de décrire, sont plus exacts.

La magnésie est séparée des bases précédemment indiquées à l'aide des procédés suivants.

Magnésie et baryte. — La baryte est précipitée par l'acide sulfurique; on ajoute à la liqueur filtrée du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque pour pouvoir précipiter, au moyen du phosphate de soude, la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Magnésie et strontiane. — On dissout le mélange de ces deux bases; on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur, et on additionne celle-ci

d'une quantité d'alcool assez grande pour que le sulfate de strontiane soit complètement précipité : on filtre la liqueur pour en séparer le sulfate de strontiane ; on lave ce sulfate avec de l'alcool étendu et on évapore très-légèrement pour volatiliser l'alcool.

La liqueur filtrée est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, d'ammoniaque et de phosphate de soude, afin de précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Magnésie et chaux. — La dissolution de ces deux bases est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique en excès. S'il se produit un précipité, il faut ajouter de nouveau du chlorhydrate d'ammoniaque pour le redissoudre. On verse alors de l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur et on laisse reposer douze heures dans un endroit chaud : le précipité est recueilli, calciné et transformé en sulfate de chaux par la méthode indiquée pour le dosage de cette base. Les eaux de lavage sont évaporées avec un léger excès d'acide chlorhydrique et réunies à la liqueur filtrée. Il ne reste plus alors qu'à opérer comme précédemment pour précipiter la magnésie. Il est nécessaire de précipiter la chaux en présence d'un peu d'acide acétique libre lorsque la chaux et la magnésie sont à l'état de phosphates.

Baryte, strontiane, magnésie et chaux. — On mélange les dissolutions avec du chlorhydrate d'ammoniaque et un excès d'ammoniaque caustique, et on précipite la baryte, la strontiane et la chaux par du carbonate d'ammoniaque. Le précipité renfermant ces trois bases est traité par le procédé que nous avons indiqué au dosage de la baryte. Quant à la magnésie qui est restée en dissolution dans la liqueur filtrée, on la précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si l'on opère la précipitation au moyen du carbonate d'ammoniaque qui est neutre, ou bien ammoniacal, comme l'est celui que l'on obtient en ajoutant à une liqueur ammoniacale une dissolution de sesqui carbonate d'ammoniaque du commerce, il peut se précipiter un peu de magnésie, surtout lorsque la dissolution est concentrée et le contact prolongé. Mais si la précipitation des oxydes alcalino-terreux a été opérée au moyen du sesquicarbonate d'ammoniaque ou au moyen du bicarbonate d'ammoniaque, il ne se précipite pas de magnésie : une petite quantité des carbonates alcalino-terreux peut au contraire être dissoute. Il vaut donc mieux opérer d'abord la séparation des oxydes alcalino-terreux au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, rendre ensuite la dissolution ammoniacale, et ajouter de l'acide oxalique pour précipiter le reste de la chaux. La magnésie reste alors complètement dissoute. (M. H. ROSE.)

Potasse, soude, lithine et magnésie. — La séparation de ces quatre bases, qui présentait autrefois des difficultés, peut être opérée actuellement avec exactitude. Si la dissolution, dans laquelle ces bases sont contenues, est étendue, on doit la concentrer par l'évaporation, ajouter une dissolution de carbonate neutre d'ammoniaque, et opérer, comme cela a

été indiqué au dosage de la magnésie, par le carbonate d'ammoniaque. La liqueur filtrée, séparée ainsi du carbonate ammoniaco-magnésien, renferme les bases alcalines que l'on peut obtenir d'une manière très-simple en évaporant cette liqueur et en calcinant légèrement le résidu de l'évaporation. Comme cette dissolution contient une très-grande quantité de carbonate d'ammoniaque, on doit, pour éviter les projections que pourraient produire les soubresauts de la masse, évaporer à une température très-peu élevée, et avoir soin de recouvrir la capsule d'un verre de montre ; plus tard, lorsque la plus grande partie du carbonate d'ammoniaque s'est volatilisée, on peut continuer l'évaporation au bain-marie. Lorsque l'acide avec lequel les alcalis étaient déjà combinés dans la dissolution, appartient à la catégorie des acides forts, on retrouve les mêmes sels alcalins qui, avant l'élimination de la magnésie, existaient dans la liqueur primitive. Cependant, si les bases étaient à l'état de sulfates dans la dissolution, et si celle-ci contenait en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque, les sulfates alcalins seraient transformés partiellement, ou même entièrement en chlorures, pendant la calcination du précipité.

Il se présente une petite différence entre les sels de potasse et les sels de soude, sous le rapport de leur manière de se comporter à l'égard du carbonate ammoniaco-magnésien. Tandis que le précipité lavé ne contient aucune trace de sel de soude, il renferme une très-petite quantité de carbonate de potasse. Lorsqu'on a transformé par la calcination le carbonate ammoniaco-magnésien en magnésie pure, cette magnésie, traitée par l'eau chaude, abandonne à celle-ci un peu de carbonate de potasse. Cela est certainement un inconvénient : mais si on traite par l'eau chaude la magnésie dans le creuset de platine même où elle a été calcinée, on peut, sans qu'il se produise aucune perte, décanter l'eau et séparer la magnésie de la petite quantité de carbonate de potasse, sans avoir besoin de filtrer. On dessèche la magnésie, on la calcine de nouveau et on en détermine le poids. L'eau qui a servi au lavage de la magnésie, et qui contient la petite quantité de carbonate de potasse, est ajoutée à celle que l'on a séparée du carbonate ammoniaco-magnésien par filtration :

(M. H. ROSE.)

Comme la potasse et la soude, la lithine peut aussi être séparée de la magnésie au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque, ce qui est d'autant plus important à considérer que, par d'autres méthodes de séparation, la lithine est bien plus difficile à séparer de la magnésie que la potasse et la soude. Dans la séparation de la lithine et de la magnésie, le carbonate ammoniaco-magnésien retient également un peu de lithine à l'état de carbonate. Après la calcination, on peut cependant séparer cette petite quantité de lithine au moyen de l'eau chaude, comme on l'a indiqué pour la petite quantité de carbonate de potasse qui retenait la magnésie dans le cas correspondant ; on ajoute cette eau à la liqueur que l'on a séparée du précipité par filtration.

(M. DE SCHAFFGOTSCH.)

Magnésie, baryte, strontiane, chaux, potasse, soude et lithine. — On précipite d'abord, dans la dissolution, la baryte, la strontiane et la chaux au moyen du carbonate d'ammoniaque et on sépare ensuite la magnésie comme nous l'avons indiqué plus haut. On peut aussi précipiter les trois bases alcalino-terreuses par l'acide sulfurique étendu (avec addition d'alcool lorsque, outre la baryte, il y a en même temps de la strontiane) et séparer le reste de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque après avoir préalablement saturé la dissolution par l'ammoniaque. Dans la dissolution filtrée, on sépare la magnésie, de la potasse, de la soude et de la lithine, de préférence au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque, par la méthode indiquée précédemment pour la séparation de ces quatre oxydes. (M. H. ROSE.)

CHLORURE DE MAGNÉSIUM. MgCl.

Mg.....	150,00	25,29
Cl.....	443,20	74,71
	<hr/>		<hr/>
	593,20		100,00

On prépare le chlorure de magnésium par voie humide, 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 $MgCl,6H\dot{O}$. 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.

Pour obtenir du chlorure de magnésium anhydre, il faut ajouter à la dissolution aqueuse de chlorure de magnésium 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, il laisse pour résidu du chlorure de magnésium anhydre qui se présente sous la forme de lamelles blanches et micacées, comme le blanc de baleine. Lorsqu'on veut obtenir un produit pur, il faut avoir soin de dessécher complètement le sel double en pulvérisant de nouveau la masse chauffée presque jusqu'au rouge et en la chauffant de nouveau. De plus, on doit opérer dans un vase de platine, car, dans des capsules de porcelaine, le chlorure de magnésium pourrait contenir du chlorure d'aluminium ou de silicium.

On peut aussi préparer le chlorure de magnésium anhydre en décomposant la magnésie par le chlore sous l'influence de la chaleur, ou en chauffant au rouge un mélange intime d'une partie de magnésie et de deux parties de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure de magnésium existe en quantité très-considérable dans les eaux mères des marais salants, d'où l'on a retiré le sulfate de soude

par l'action du froid. 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 peut devenir utile dans certaines localités où l'acide chlorhydrique est rare.

(PELOUZE.)

Le chlorure de magnésium forme avec le sel marin un chlorure double qui a pour formule : $(\text{MgCl})_2, \text{NaCl}, 2\text{HO}$. (M. POGGIALE.)

Le chlorure de magnésium produit, avec le chlorure d'iode, une combinaison qui a pour formule : $\text{MgCl}, \text{ICl}^3, 5\text{HO}$. On l'obtient en dissolvant, avec l'aide de la chaleur, l'iodate de magnésie dans l'acide chlorhydrique concentré. On fait ensuite arriver du gaz chlorhydrique jusqu'à saturation complète de la liqueur et on la refroidit dans un mélange réfrigérant.

(M. FILHOL.)

Des dissolutions concentrées de chlorures de potassium et de magnésium donnent des cristaux octaédriques réguliers qui ont pour formule : $\text{KCl}, (\text{MgCl})_2, 12\text{HO}$. Le chlorure double se décompose au contact de l'air en chlorure de magnésium qui se liquéfie et en chlorure de potassium qui reste sous la forme d'une poudre.

Le chlorure de magnésium forme également avec l'ammoniaque un sel double, cristallisé, inaltérable à l'air, soluble dans 6 parties d'eau.

BROMURE DE MAGNÉSIUM: MgBr .

Le bromure de magnésium est un sel déliquescent, qui peut cristalliser avec 6 équivalents d'eau. Quand on évapore sa dissolution, elle se décompose comme celle du chlorure de magnésium; elle dégage de l'acide bromhydrique, et laisse un résidu de magnésie.

Le bromure de magnésium se rencontre dans les eaux mères des salines, en même temps que le chlorure et l'iode du même métal.

Le bromure de magnésium forme avec le bromure de potassium un sel double qui cristallise en prismes droits, et qui a pour formule :



IODURE DE MAGNÉSIUM. MgI .

Ce composé est tout à fait analogue aux deux précédents; sa dissolution, soumise à l'action de la chaleur, se décompose en acide iodhydrique et en magnésie.

FLUORURE DE MAGNÉSIUM. MgFl .

Le fluorure de magnésium est insoluble dans l'eau, dans l'acide fluorhydrique et indécomposable à la chaleur rouge.

HYDROFLUOBORATE DE MAGNÉSIE. MgFl, BF^3 .

L'hydrofluoborate de magnésie est très-soluble dans l'eau d'où il cristallise en gros prismes par évaporation. Il possède une saveur amère.

HYDRÓFLUOSILICATE DE MAGNÉSIE. $(MgFl)_2, (SiFl)_2$.

L'hydrofluosilicate de magnésie se présente sous la forme d'une masse gommeuse et transparente entièrement soluble dans l'eau.

SULFURE DE MAGNÉSIUM. MgS.

Mg.....	150,00	42,85
S.....	200,00	57,15
	<u>350,00</u>		<u>100,00</u>

Le soufre, chauffé avec la magnésie, distille sans produire de sulfure de magnésium. Les sulfures alcalins ne forment pas de précipité dans les sels de magnésie; mais si l'on traite le sulfate de magnésie par le sulfure de baryum, il se fait un précipité de sulfate de baryte, et la liqueur retient en dissolution du sulfure de magnésium.

On obtient le sulfure de magnésium en faisant passer un excès d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de magnésie : il se produit une dissolution de *sulphhydrate de sulfure de magnésium*, qui se décompose par l'ébullition en acide sulfhydrique et en une masse blanche, gélatineuse, qui constitue le sulfure de magnésium.

(BERZELIUS.)

On produit avec facilité le sulfure de magnésium en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de magnésie et de charbon réduit en boulettes et chauffé au rouge.

(FREMY.)

Ce composé est sans usages. Il forme des sulfosels avec le sulfure de carbone, le trisulfure et le pentasulfure d'arsenic.

Le sulfure de magnésium se décompose, par l'action prolongée de l'eau, en acide sulfhydrique et en magnésie; en admettant la présence de ce sulfure dans les terrains d'où sortent les sources sulfureuses, on peut expliquer ainsi l'existence de l'acide sulfhydrique dans ces eaux.

CYANURE DE MAGNÉSIUM. MgCy.

Le cyanure de magnésium se forme lorsqu'on dissout l'hydrate de magnésie dans l'acide cyanhydrique. Il n'est connu qu'à l'état de dissolution. Soumis à l'évaporation, il est décomposé, soit par l'action de la chaleur, soit par celle de l'acide carbonique de l'atmosphère.

SULFOCYANURE DE MAGNÉSIUM. $MgCyS^2$.

On obtient le sulfocyanure de magnésium en décomposant le carbonate de magnésie par l'acide sulfocyanhydrique. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise avec difficulté.

MELLONURE DE MAGNÉSIUM. MgC^6Az^8 .

Le mellonure de magnésium cristallise sous la forme de fines aiguilles blanches qui se précipitent lorsqu'on traite par une dissolution de mellonure de potassium une liqueur contenant du sulfate de magnésie.

SULFOCARBONATE DE MAGNÉSIE. MgS,CS^2 .

On obtient le sulfocarbonate de magnésie en traitant le sulfocarbonate de baryte par du sulfate de magnésie. On filtre et on évapore la dissolution dans le vide; le sel de magnésie ainsi desséché, est d'un jaune-citron pâle, amorphe. Le sulfocarbonate de magnésie est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune foncé et à laquelle il communique une saveur poivrée.

SULFOTELLURATE DE MAGNÉSIE. $(MgS)^3,TeS^3$.

Le sulfure de tellure forme, avec le sulfure de magnésium, une combinaison jaune, cristalline, soluble dans l'eau et l'alcool, que l'on obtient en décomposant le sulfate de magnésie par le sulfotellurate de baryte.

SULFARSÉNIATE DE MAGNÉSIE.

Le pentasulfure d'arsenic, AsS^5 , forme avec le sulfure de magnésium un sulfarséniat neutre, $(MgS)^2,AsS^5$, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et un sulfarséniat sesquibasique, $(MgS)^3,AsS^5$, qu'on obtient en mélangeant le sulfarséniat neutre avec du sulfate de magnésie. La liqueur, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux incolores et rayonnés qui s'humectent dans l'air.

Il existe un *sulfarséniat d'ammoniaque et de magnésie* que l'on obtient en mélangeant des dissolutions de sulfarséniat de magnésie et d'ammoniaque. Il se présente sous la forme d'aiguilles cristallines blanches et ténues.

AZOTATE DE MAGNÉSIE. MgO,AzO^5 .

MgO.....	250,00	27,02
AzO ⁵	675,00	72,98
	<u>925,00</u>		<u>100,00</u>

Ce sel existe dans les eaux mères du salpêtre impur; il a été également trouvé dans les eaux des fontaines de Stockholm. (BERZELIUS.) On peut l'obtenir en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide azotique: il cristallise en prismes rhomboïdaux qui sont déliquescents et qui contiennent 6 équivalents d'eau; l'azotate de magnésie se dissout dans l'alcool à 85°, et peut même se combiner avec ce liquide.

L'azotate de magnésie est décomposé par la chaleur comme tous les azotates; à 100°, il commence déjà à laisser dégager de l'acide azotique;

quand on le maintient longtemps à 250°, il se change en un sel basique $(MgO)^2, AzO^5, 4HO$. Au-dessous du rouge sombre, il se décompose complètement et laisse un résidu de magnésie pure.

L'azotate d'ammoniaque peut se combiner à l'azotate de magnésie pour former un sel double, cristallisé et légèrement déliquescent.

L'azotite de magnésie est un sel déliquescent.

CHLORATE DE MAGNÉSIE. $MgO, ClO^5, 6HO$.

Le chlorate de magnésie, après avoir été desséché dans le vide, se présente sous la forme d'une masse feuilletée, déliquescente, soluble dans l'alcool. A 40°, il fond dans son eau de cristallisation; à 120°, il perd de l'eau, du chlore et de l'oxygène. On obtient ce sel en versant une dissolution de chlorate de potasse concentrée et bouillante dans une dissolution d'hydrofluosilicate de magnésie. (M. WÄCHTER.)

PERCHLORATE DE MAGNÉSIE. MgO, ClO^7 .

Le perchlorate de magnésie cristallise en longues aiguilles déliquescentes, solubles dans l'alcool anhydre.

HYPOCHLORITE DE MAGNÉSIE. MgO, ClO .

L'hypochlorite de magnésie se forme lorsque de l'hydrate de magnésie est soumis à l'action du chlore.

Ce sel pourrait servir au blanchiment.

BROMATE DE MAGNÉSIE. $MgO, BrO^5, 6HO$.

Le bromate de magnésie cristallise en octaèdres réguliers, solubles dans 1,4 partie d'eau, fusibles dans leur eau de cristallisation. On obtient ce sel, en traitant une dissolution de bromate de potasse par l'hydrofluosilicate de magnésie.

IODATE DE MAGNÉSIE. $MgO, IO^5, 4HO$.

L'iodate de magnésie se présente sous la forme de petits cristaux brillants, solubles dans 9,43 parties d'eau à 15° et dans 3,04 parties d'eau à 100°. Soumis à l'action de la chaleur, il perd une partie de son eau de cristallisation: sa composition correspond alors à $(MgO, IO^5)^6, HO$; à 210°, il perd complètement son eau. (M. MILLON).

SULFATE DE MAGNÉSIE. MgO, SO^3 .

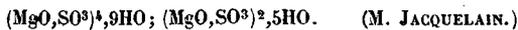
MgO.....	250,00	33,33
SO ³	500,00	66,67
	<u>750,00</u>		<u>100,00</u>

Le sulfate de magnésie est incolore, d'une saveur à la fois amère et

salée; 100 parties d'eau dissolvent 32,76 parties de sulfate de magnésie à la température de 14°, 5, et 72 à 97°.

Le sulfate de magnésie prend différentes quantités d'eau de cristallisation; en faisant varier la température à laquelle il cristallise, ou en chauffant légèrement des cristaux de ce sel obtenus à froid, on peut produire des hydrates qui contiennent 1, 2, 5, 6, 7 et 12 équivalents d'eau de cristallisation. Le sulfate de magnésie qui cristallise à 15°, contient ordinairement 7 équivalents d'eau; ses cristaux sont des prismes rectangulaires à quatre pans; le sel qui se dépose entre 25 et 30°, appartient à un autre système cristallin, et contient 6 équivalents d'eau; le sulfate de magnésie à 6 équivalents d'eau peut aussi être obtenu en chauffant, légèrement le sulfate ordinaire.

Le sulfate de magnésie $MgO, SO^3, 7HO$, soumis à une dessiccation dans le vide, donne un autre hydrate, $(MgO, SO^3)^4, 7HO$, qui absorbe de l'eau quand on l'abandonne au contact de l'air, et produit ainsi les deux hydrates suivants :

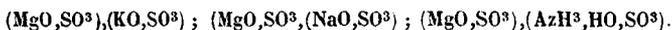


Lorsqu'on soumet le sulfate de magnésie à l'action de la chaleur, il subit successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, et se décompose ensuite à une température élevée; quand on le calcine avec un grand excès de charbon, il laisse un résidu de magnésie qui ne contient pas de sulfure.

Le sulfate de magnésie s'effleurit lorsqu'on l'abandonne à l'air.

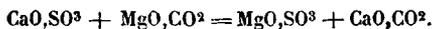
Le sulfate de magnésie est décomposé par le sel marin, en présence de l'eau et sous l'influence d'une basse température, en sulfate de soude et en chlorure de magnésium. C'est cette réaction importante qui permet aujourd'hui de retirer le sulfate de soude des eaux mères des marais salants.

Le sulfate de magnésie se combine avec plusieurs autres sulfates, et principalement avec les sulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque, les sels ainsi formés ont pour formules :



ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de magnésie existe en dissolution dans les eaux de certaines sources, à Epsom en Angleterre, à Sedlitz en Bohême, etc.; on le nomme souvent *sel d'Epsom*, *sel de Sedlitz*, *sel d'Angleterre*, *sel amer*, *epsomite*.

On explique la formation naturelle de ce sel en admettant que des eaux, en passant sur du sulfate de chaux, dissolvent une certaine quantité de ce sulfate qui agit ensuite sur le carbonate de magnésie contenu dans la dolomie, 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 dépose du carbonate de chaux. Mais une réaction inverse a lieu quand on chauffe du carbonate de chaux avec une dissolution de sulfate de magnésie, dans un tube scellé aux deux bouts, à une température de 200°; il se produit du sulfate de chaux et du carbonate de magnésie. Certains dépôts naturels de carbonate de magnésie ont pu être formés dans des circonstances analogues.

Le sulfate de magnésie se rencontre dans plusieurs localités, et notamment à Calatayud (Espagne), à Fitou (Aude), sous la forme de masses fibreuses encaissées dans du gypse. Certains échantillons de ce minéral sont formés de fibres soyeuses comme l'amiante. Le sulfate de magnésie de Fitou renferme de la chaux, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

Magnésie.....	16,20
Chaux.....	.2,10
Acide sulfurique.....	34,07
Eau.....	47,20

(DUPRÉNOY.)

PRÉPARATION. — 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. Nous avons vu précédemment que, dans cette opération, on peut utiliser l'acide carbonique qui se dégage pour fabriquer du bicarbonate de soude.

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 purgatif, à la dose de 30 à 50 grammes.

SULFITE DE MAGNÉSIE. MgO,SO^2 .

Le sulfite de magnésie est peu soluble et possède une saveur terreuse avec un arrière-goût sulfureux. Il est soluble dans l'acide sulfureux : cette dissolution abandonne, par l'évaporation, des cristaux transparents qui affectent la forme de prismes rhomboïdaux. Ce sel exposé au contact de l'air en absorbe rapidement l'oxygène; soumis à l'action de la chaleur, à l'abri de l'oxygène, le sulfite de magnésie perd son eau de cristallisation et donne une masse qui plus tard devient gommeuse; lorsque la température s'élève, l'acide sulfureux se dégage complètement, et il reste de la magnésie pure.

Le sulfite de magnésie forme, avec le sulfite d'ammoniaque, un sel

double qui se présente sous la forme de cristaux transparents, peu solubles, ayant pour formule : $(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^2), (\text{MgO}, \text{S}^2\text{O}^2)$.

HYPOSULFATE DE MAGNÉSIE. $\text{MgO}, \text{S}^2\text{O}^3, 6\text{HO}$.

L'hyposulfate de magnésie se présente en cristaux réguliers, inaltérables à l'air et très-solubles dans l'eau.

HYPOSULFITE DE MAGNÉSIE. $\text{MgO}, \text{S}^2\text{O}^3, 6\text{HO}$.

L'hyposulfite de magnésie cristallise en petits prismes rectangulaires terminés à leur sommet par des faces octaédriques. Ce sel se conserve sans altération au contact de l'air, il est soluble dans l'eau ; soumis à la distillation, il dégage du soufre et de l'acide sulfureux et laisse, comme résidu, un mélange composé de magnésie, de sulfate et de sulfite de magnésie. On obtient l'hyposulfite de magnésie en versant de l'acide sulfureux dans une dissolution de sulfure de magnésium, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. On peut obtenir également ce sel en faisant bouillir une dissolution de sulfite de magnésie dans l'acide sulfureux avec de la fleur de soufre. L'hyposulfite de magnésie et l'hyposulfite de potasse forment un sel double, cristallisant dans le système régulier et ayant pour formule : $(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2)(\text{MgO}, \text{S}^2\text{O}^2)$.

SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIE. MgO, SeO^3 .

Le séléniate de magnésie présente une grande analogie avec le sulfate de magnésie pour sa forme cristalline, sa solubilité, et toutes ses autres propriétés.

SÉLÉNITES DE MAGNÉSIE.

L'acide sélénieux forme deux combinaisons avec la magnésie. Le *sélénite neutre de magnésie*, MgO, SeO^2 , peu soluble, cristallisant, tantôt sous la forme de petites tables quadrilatères, tantôt sous celle de petits prismes à quatre pans. Le sélénite de magnésie, chauffé au rouge, n'entre pas en fusion, mais acquiert un éclat semblable à celui de l'émail et attaque le verre qu'il remplit d'une quantité de bulles. On obtient ce sel en décomposant le carbonate de magnésie par l'acide sélénieux. Le *bisélénite de magnésie*, $\text{MgO}, (\text{SeO}^2)^2$, se présente sous la forme d'une masse molle, déliquescente, que l'on obtient en traitant le séléniate neutre par l'acide sélénieux ; il est nécessaire d'enlever l'excès d'acide avec de l'alcool.

TELLURATE ET TELLURITE DE MAGNÉSIE.

Le *tellurate de magnésie*, MgO, TeO^3 , est un sel blanc, floconneux, soluble dans l'eau.

Le *tellurite de magnésie* est également blanc, floconneux et soluble dans l'eau ; sa dissolution se trouble au contact de l'air et se transforme en carbonate et en *quadritellurite de magnésie*.

CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE. MgO, CO^2 .

MgO.....	250,00	47,62
CO ²	275,00	52,38
	<hr/>		<hr/>
	525,00		100,00

On trouve ce sel dans la nature à l'état amorphe, et quelquefois cristallisé en rhomboédres : il porte le nom de *giobertite*. Il est anhydre et presque toujours mélangé de *magnésite* (silicate de magnésie.) On rencontre aussi dans la nature un carbonate de magnésie hydraté.

Quand on abandonne, dans un vase fermé, une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, l'excès de cet acide se dégage lentement, et il se dépose de beaux prismes hexaèdres, transparents, qui ont pour formule : $MgO, CO^2, 3HO$. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et résistent à l'action de l'eau bouillante. .

Si la dissolution de bicarbonate de magnésie se décompose spontanément à une température très-basse, les cristaux qui se déposent sont représentés par : $MgO, CO^2, 5HO$. Ils sont beaucoup plus altérables que les précédents. Ils s'effleurissent à l'air, et commencent à perdre de l'acide carbonique à 70°. L'eau bouillante les transforme rapidement en une poudre grenue $(MgO)^5, (CO^2)^4, 5HO$, qui, en perdant de nouveau de l'acide carbonique par l'action prolongée de l'eau et de la chaleur, devient $(MgO)^4, (CO^2)^3, 4HO$ (*magnésie blanche*).

Enfin, lorsqu'on évapore à chaud, dans un courant continu d'acide carbonique, la dissolution de bicarbonate de magnésie, elle laisse déposer des cristaux de carbonate neutre et anhydre, qui ont la forme de l'aragonite.

On obtient aussi du carbonate de magnésie neutre et anhydre, cristallisé en rhomboédres, lorsqu'on maintient à 150° une dissolution de bicarbonate de magnésie contenue dans un vase très-résistant, fermé par un bouchon poreux qui laisse échapper lentement l'acide carbonique.

(M. DE SÉNARMONT.)

Il est possible également de préparer du carbonate de magnésie anhydre en décomposant le carbonate de chaux par le chlorure de magnésium (M. MARIGNAC), ou le carbonate de soude par le sulfate de magnésie dans un tube fermé aux deux bouts et chauffé à 160°. (M. DE SÉNARMONT.)

Le chlorure de magnésium, mis en digestion avec un excès de bicarbonate de potasse, donne un sel double cristallisé en prismes rhomboïdaux très-obliques, dont la composition est représentée par

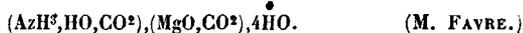


On produit un autre carbonate double, $(KO, CO^2), (MgO, CO^2), 4HO$, en maintenant à la température de 60 à 70°, pendant douze à quinze heures, un mélange de magnésie blanche et de bicarbonate de potasse.

Lorsqu'on remplace, dans la préparation précédente, le bicarbonate de potasse par le bicarbonate de soude, il se forme des cristaux rhomboédriques qui ne contiennent pas d'eau et qu'on peut représenter par



Enfin, le carbonate de magnésie peut aussi former avec le carbonate d'ammoniaque un sel double ayant pour formulé :



CARBONATE DE MAGNÉSIE BASIQUE. $(\text{MgO})^4, (\text{CO}^2)^3, 4\text{HO}$.

(MAGNÉSIE BLANCHE DES PHARMACIES.)

4MgO.....	1000,00	54,79
3CO ²	875,00	45,21
	1825,00		100,00

Ce sel, appelé souvent *magnesia alba* (*magnésie blanche*), se prépare en faisant bouillir une dissolution d'un sel de magnésie, et particulièrement du sulfate, avec un léger excès de carbonate de potasse; il se dégage de l'acide carbonique, et toute la magnésie se précipite à l'état de sel basique. Si cette double décomposition se faisait à froid, il resterait dans la liqueur une quantité très-notable de magnésie à l'état de bicarbonate.

La magnésie blanche est préparée en grand pour les besoins de la médecine. Après l'avoir lavée, on l'introduit dans des moules de bois, où on la fait sécher : c'est ordinairement sous la forme de gros pains rectangulaires qu'on la trouve dans les pharmacies.

En Bohême et en Angleterre, on prépare la magnésie blanche en précipitant par un carbonate alcalin les eaux de source qui contiennent du sulfate de magnésie.

On pourrait obtenir, à très-peu de frais, des quantités considérables de carbonate de magnésie, en précipitant par le carbonate de soude artificiel les eaux mères des marais salants : les eaux mères des salines du Langüedoc et de la Provence fourniraient ainsi le quart environ de leur propre poids de sous-carbonate de magnésie. Il serait à désirer que l'on pût trouver un nouvel emploi de la magnésie, car cette base existe en quantités inépuisables à l'état de chlorure et de sulfate dans les eaux mères des salines.

La magnésie blanche est plus soluble à froid qu'à 100°. Il faut 2500 parties d'eau à 18°, et 9000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de sous-carbonate de magnésie. (M. FIFFE.)

On considère généralement la magnésie blanche des pharmacies comme formée de 3 équivalents d'acide carbonique, 4 équivalents de magnésie et 4 équivalents d'eau. On peut l'assimiler à un sel double, dans lequel 1 équivalent d'eau remplirait le rôle de 1 équivalent d'acide, et lui donner pour formule : $(\text{MgO}, \text{CO}^2)^3, (\text{MgO}, \text{HO}), 3\text{HO}$. (BERZELIUS.)

Ce sel ne paraît pas s'altérer par une ébullition prolongée avec l'eau.

Le précipité obtenu en versant à froid un carbonate soluble dans un sel magnésien a pour composition : $(MgO)^5, (CO^2)^4, 10HO$; chauffé vers 100° avec de l'eau privée d'acide carbonique, il perd d'abord 5 équivalents d'eau, et devient identique avec le produit de l'action de l'eau sur le carbonate de magnésie neutre. Par une ébullition prolongée avec l'eau, ce sel se change en magnésie blanche ordinaire.

Il existe encore un autre carbonate de magnésie basique : $(MgO, CO^2)^2, (MgO, HO), 2HO$, que l'on obtient en faisant bouillir un sel de magnésie avec un grand excès de carbonate de soude ; ce carbonate retient ordinairement en combinaison une petite quantité de carbonate de soude.

(M. FRITZSCHE.)

On a rencontré, à Hoboken (État de New-Jersey), un minéral en aiguilles déliées qui a quelque analogie avec la magnésie blanche ; il est considéré par plusieurs minéralogistes comme un hydro-carbonate de magnésie ; il a reçu les noms de *lancastrite*, ou *hydro-magnésie*.

La lancastrite est formée de :

Acide carbonique.....	36,82
Magnésie.....	42,41
Oxyde de fer.....	1,66
Eau.....	18,53
Silice.....	0,57

DOLOMIE.

Le carbonate neutre de magnésie se combine avec le carbonate de chaux, et forme un sel double très-répandu dans la nature, qui est connu des minéralogistes sous les noms de *dolomie*, *chaux carbonatée magnésifère*, *chaux carbonatée lente*, *spath perlé*, *miémite*, *thorandite*, *gurofiane*, *bitterspath* et *talkspath*. La dolomie cristallise sous la même forme que le carbonate de chaux, et, comme lui, se présente sous les variétés cristalline, saccharoïde, compacte et terreuse.

La dolomie en cristaux se trouve dans les filons à Sainte-Marie aux Mines (France) ; à Traverselle (Piémont) ; à Guanaxuato (Mexique) ; dans les mines de cuivre du comté de Cornouailles et dans celles de plomb du Cumberland. La dolomie saccharoïde paraît constamment être le produit de causes postérieures aux terrains dans lesquels on la trouve : telles sont les dolomies des Alpes, et particulièrement celles du Saint-Gothard, du col de la Furca, de Binn, etc. La stratification éloignée, dérangée du terrain, ne laisse aucun doute à cet égard, et la présence de roches éruptives montre à la fois la cause et l'effet. De plus, cette dolomie est associée à des terrains si différents, qu'il est évident qu'elle en est indépendante. Au Saint-Gothard et au col de la Furca, toutes les circonstances tendent à prouver qu'elle est le résultat de l'altération du calcaire jurassique.

La dolomie grenue affecte également le genre de gisement de la dolomie

crystalline; elle se trouve, en outre, en couches bien réglées, qui ne paraissent avoir éprouvé aucune altération depuis leur dépôt. Telles sont les dolomies qui constituent des couches puissantes dans la partie inférieure du lias du sud et du sud-ouest de la France, notamment dans les départements de la Dordogne, de la Corrèze, du Lot, de l'Aveyron, du Tarn et de l'Hérault. Les couches de dolomie, continues sur de grandes longueurs, séparées par des couches de calcaire argileux et d'argile, sont dans les mêmes conditions que tous les terrains neptuniens; les fossiles y sont très-rares; on en a rencontré cependant à Nouailles près de Brives; à la Madeleine (département du Lot); à Saint-Benoist, près de Poitiers, et dans plusieurs autres localités. (DUFRENOY.)

On a trouvé au Vésuve des stalactites d'un blanc terreux qui paraissent être de la dolomie terreuse hydratée et auxquelles on a donné le nom d'*hydrodolomite* ou d'*hydromagnocalcite*.

Le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie s'unissent en toutes proportions: aussi la dolomie présente-t-elle de grandes variations dans sa composition; cependant elle est ordinairement formée d'équivalents égaux de carbonate de magnésic et de carbonate de chaux.

Certaines variétés de dolomie mêlées de silicates peuvent être employées pour fabriquer la chaux hydraulique.

RHODIZONATE DE MAGNÉSIE.

Le rhodizonate de magnésie est d'un rouge grenat; il est soluble dans l'eau et l'alcool.

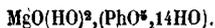
CROCONATE ET MELLITATE DE MAGNÉSIE.

Le *croconate de magnésie* est soluble dans l'eau et cristallisable.

Le *mellitrate de magnésie* n'a pas encore été étudié.

PHOSPHATES DE MAGNÉSIE.

Le *phosphate de magnésie* s'obtient, soit en versant goutte à goutte une dissolution d'acide phosphorique dans de l'acétate de magnésie, soit en mêlant des dissolutions chaudes et concentrées de phosphate de soude et de sulfate de magnésie. Ce sel se dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles hexagonales, qui ont pour composition :



Ces cristaux perdent 8 équivalents d'eau à 100° et 14 équivalents à 175°. Le dernier équivalent d'eau ne se dégage qu'au moment où ce sel subit une modification isomérique, et passe à l'état de pyrophosphate.

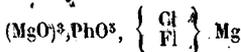
Le phosphate de magnésie est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans les acides faibles. L'action prolongée de l'eau bouillante le

change en acide phosphorique libre et en un *phosphate de magnésie basique* qui a pour formule :



ÉTAT NATUREL. — Le phosphate de magnésie se rencontre avec le phosphate de chaux mélangé dans les os des animaux et dans les semences des diverses espèces de graminées.

Un minéral très-rare, appelé *wagnérite* ou *pléuroclase*, est formé de phosphate de magnésie, de fluorure et de chlorure de magnésium; il est d'un jaune de topaze et cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa composition est exprimée par la formule :



On a obtenu ce minéral artificiellement par la méthode que nous avons décrite pour la préparation de l'apatite. Il a pour formule :



Il a été également possible d'obtenir une *wagnérite de chaux* artificielle, et que l'on n'a pas encore trouvée à l'état naturel. Sa composition correspond à la formule :

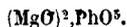


PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

(PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIE.) $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{MgO})^2, \text{PhO}^3, 12\text{HO}$

AzH ³	212,50	6,93
2MgO.....	500,00	16,33
PhO ³	887,50	28,98
12HO.....	1462,50	47,76
	<hr/>		<hr/>
	3062,50		100,00

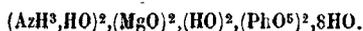
On prépare ce sel en traitant un sel de magnésie par un phosphate soluble auquel on ajoute de l'ammoniaque libre ou un sel ammoniacal. Il est blanc, grenu, légèrement soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau qui tient des sels en dissolution. Exposé à une température rouge, il devient subitement incandescent, se décompose et laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie qui a pour composition :



Le phosphate ammoniaco-magnésien sert à reconnaître et à doser la magnésie.

Des dissolutions bouillantes et concentrées de sulfate de magnésie et de phosphate d'ammoniaque laissent déposer, par le refroidissement,

un précipité pulvérulent composé de petites aiguilles qui ont pour formule



Ce sel est souvent confondu avec le précédent. (BERZELIUS.)

ÉTAT NATUREL. — Le phosphate ammoniaco-magnésien existe dans le blé; dans l'urine humaine putréfiée, dans les calculs urinaires du cochon et dans quelques autres concrétions, particulièrement dans celles du cœcum du cheval.

L'urine, mêlée avec une dissolution de chlorure de magnésium et abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, laisse déposer environ 7 pour 100 de son poids de phosphate ammoniaco-magnésien.

(M. BOUSSINGAULT.)

PHOSPHITE DE MAGNÉSIE. $(\text{MgO})^2, \text{PhO}^3.$

Le phosphite de magnésie exige 400 parties d'eau pour se dissoudre. Cette dissolution l'abandonne par l'évaporation, sous la forme d'une poudre cristalline. Ce sel, soumis à l'action de la chaleur dans une cornue, produit un dégagement de lumière, laisse un dépôt de phosphore et se trouve transformé en phosphate. Il s'unit au phosphite d'ammoniaque pour former un sel double.

HYPOPHOSPHITE DE MAGNÉSIE. $\text{MgO}, \text{PhO}, 8\text{HO}.$

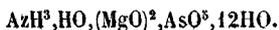
L'hypophosphite de magnésie cristallise en octaèdres réguliers, très-solubles dans l'eau; efflorescents, volumineux.

On l'obtient en faisant bouillir l'oxalate de magnésie avec l'hypophosphite de chaux.

ARSÉNIATES DE MAGNÉSIE.

Il existe trois arséniate de magnésie; un arséniate neutre, $(\text{MgO})^2, \text{AsO}^5$, insoluble dans l'eau; un biarséniaté, MgO, AsO^5 , très-soluble, qui se présente sous l'aspect d'une masse gommeuse; enfin un sous-arséniate $(\text{MgO})^3, \text{AsO}^5, 15\text{HO}$, que l'on obtient en précipitant la dissolution d'un sel de magnésie par le sous-arséniate de soude. (M. GRAHAM.)

ARSÉNIATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.



Ce sel se prépare en versant un sel de magnésie soluble dans une dissolution d'acide arsénique rendue préalablement ammoniacale. Il se dépose, au bout de quelques instants, de petits cristaux qui exigent plus de 600 parties d'eau pour se dissoudre.

On a proposé l'emploi de l'arséniate ammoniaco-magnésien pour analyser les mélanges d'acides arsénique et arsénieux. Ce dernier acide ne forme pas, en effet, de sel double avec l'ammoniaque et la magnésie.
(M. LEVOL.)

ARSÉNITE DE MAGNÉSIE. $(MgO)^2, AsO^3$.

L'arsénite de magnésie est une poudre blanche que l'on obtient en décomposant un sel de magnésie par un arsénite alcalin. L'acide arsénieux que l'on fait passer sur de la magnésie caustique, est absorbé sans qu'il se produise de l'acide arsénique et de l'arsenic métallique.

(BERZELIUS.)

BORATES DE MAGNÉSIE.

L'acide borique se combine avec la magnésie en plusieurs proportions.

Nous signalerons d'abord deux borates de magnésie avec excès d'acide que l'on obtient en faisant bouillir de la magnésie blanche avec un excès d'acide borique; ces sels ont pour formules $MgO, (BO^3)^6, 18HO$ et $MgO, (BO^3)^3, 8HO$.

Un borate tribasique, $(MgO)^3, BO^3$, peut être obtenu en maintenant à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de magnésie et d'acide borique en excès. L'acide en excès se volatilise peu à peu et abandonne des cristaux radiés, d'un aspect nacré, très-difficilement fusibles, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides.

Ce borate de magnésie se combine par voie sèche avec les sesqui-oxydes de fer et de chrome et forme deux composés cristallisés qui peuvent être représentés par : $[(Fe^2O^3)^3, (MgO)^3, (BO^3)^2]$ et $[(Cr^2O^3)^3, (MgO)^3, (BO^3)^2]$.
(EBELMEN.)

On connaît, en minéralogie, un borate de magnésie, nommé *boracite*, qui a pour formule : $(MgO)^3, (BO^3)^4$; ce corps cristallise en cubes ou sous des formes qui dérivent du cube; il est anhydre; sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion et devient électrique. La boracite se rencontre dans les gypses qui forment des masses intercalées dans les terrains crayeux, à Lunebourg (Brunswick) et à Segeberg (Holstein).

Le borate de magnésie peut former, avec le baborate de soude (borax), un sel double, qui a pour formule : $(MgO, BO^3), (MgO, 2BO^3), (NaO, 2BO^3), 3OH^0$.

Il existe dans le Caucase un borate double de magnésie et de chaux, que l'on nomme *hydro-boracite*, qui a pour formule : $(MgO, CaO)^2, (BO^3)^7, 6HO$.

SILICATES DE MAGNÉSIE.

La silice et la magnésie peuvent se combiner entre elles en plusieurs proportions. On rencontre dans la nature un grand nombre de silicates de magnésie.

Le silicate de magnésie anhydre, (MgO, SiO^3) , porte le nom de *stéatite* ou de *speckstein*. La *magnésite* ou *écume de mer* est un silicate de magnésie hydraté, dont la formule est exprimée par :



L'écume de mer a une pesanteur spécifique de 2,6. Elle est blanche, quelquefois teintée de gris ou de rose. Ce minéral est sec au toucher et happe fortement à la langue. Il se rencontre dans les formations tertiaires d'eau douce. L'écume de mer sert à fabriquer des pipes ; la plus estimée vient de Négrepont en Crimée et de Kilttschick près de Konic en Natolie où elle forme un gisement de 2 mètres de puissance.

Il existe encore deux variétés de magnésite : la *dermatine*, que l'on trouve en masses terreuses ayant l'aspect de stalactites grossières, et la *quincyte*, minéral coloré par une matière organique en rouge fleur de pêcher. Voici les analyses de quelques variétés de magnésite :

	MAGNÉSITE DE :					
	VALLECAS (Espagne).	CHENNEVIÈRES (France).	LANCHESSTAN ou <i>aphrodité</i> . (Suède)	GRATZ (Suisse).	DERMATINE. (Suisse).	QUINCYTE.
Magnésie	23,80	23,66	33,72	40,60	23,70	19
Silice	53,80	54,16	51,55	36,50	35,80	54
Oxyde de manganèse	"	"	1,62	"	2,25	"
Oxyde de fer	"	"	0,59	1,40	11,33	2
Alumine	1,20	1,33	0,20	12,30	0,42	"
Eau	20,00	19,91	12,32	8,40	25,20	17
Chaux	"	"	"	"	0,83	"
Soude	"	"	"	"	0,50	"
		(Dufrénoy)	(Berthier)		(Vicinus.)	Berthier)

Les minéraux connus sous les noms de *picrosmine* et de *pyralloïthe* ont pour formule :

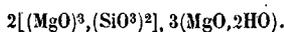


Le *péridot* est représenté par $(MgO)^3, SiO^3$. Dans ce minéral, une partie de la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de fer, qui communique alors au silicate une teinte verte.

On peut obtenir artificiellement le péridot en chauffant pendant longtemps, à une haute température, un mélange de 4^{gr},50 de silice, 6^{gr},15 de magnésie et 6 grammes d'acide borique. Il se forme ainsi des cristaux identiques avec ceux du péridot naturel. En opérant sur un mélange contenant deux fois plus de silice, on obtient un sesquisilicate cristallisé, $(MgO)^3, (SiO^3)^2$, qu'on ne trouve pas dans la nature à l'état de pureté, mais qui constitue les différentes variétés de pyroxène et d'amphibole lors-

qu'une partie de la magnésie est remplacée par la chaux ou les protoxydes de fer et de manganèse. (EBELMEN.)

La *serpentine* peut être considérée comme une combinaison de silicate de magnésie basique et de magnésie hydratée ; elle a pour formule :



Dans la serpentine, une partie de la magnésie peut être remplacée par du protoxyde de fer.

On connaît encore un grand nombre de minéraux qui sont formés de silice et de magnésie anhydre ou hydratée : tels sont le *talç*, la *mé-taxite*, etc.

Le silicate de chaux peut se combiner avec le silicate de magnésie pour former deux minéraux très-remarquables, qui sont : le *pyroxène* ou *augite* $[(\text{CaO})^3, (\text{SiO}^3)^2], [(\text{MgO})^3, (\text{SiO}^3)^2]$ et l'*amphibole* $[(\text{CaO}, \text{SiO}^3)^3, (\text{MgO})^3, (\text{SiO}^3)^2]$. Dans ces minéraux, la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de fer, qui leur donne une couleur verte ou noire. Quelques minéralogistes considèrent le pyroxène et l'amphibole comme isomériques, et les réunissent en une seule espèce sous le nom d'*ouralite*. On trouve souvent de beaux cristaux de pyroxène dans les scories des hauts fourneaux.

Les minéraux qu'on désigne sous le nom de *micas à un axe* peuvent être considérés comme des silicates multiples à bases de potasse, de magnésie, d'alumine et d'oxydes de fer. Les *micas à deux axes* ne contiennent pas de magnésie, mais ils renferment souvent de la lithine et des fluorures.

ALUMINIUM.

ÉQUIVALENT : Al = 170,98.

HISTORIQUE. — L'aluminium a été découvert en 1827 par M. Wöhler, qui a publié en 1845 une étude très-complète des propriétés de ce métal. Mais le savant chimiste allemand n'avait pu obtenir l'aluminium qu'en petite quantité.

En 1854, M. H. Deville a obtenu de l'aluminium en quantité considérable, ce qui lui a permis de constater les propriétés curieuses de ce métal ; il a publié en outre, quelque temps après, un procédé pour l'extraction économique de l'aluminium qui, par quelques-uns de ses caractères physiques et chimiques, se place à côté des métaux précieux, et pourra indubitablement recevoir certaines applications industrielles.

Les détails qui suivent sont extraits des travaux de M. H. Deville.

PROPRIÉTÉS. — L'aluminium est d'un blanc tirant légèrement sur le bleu, surtout lorsqu'il a été fortement écaillé. Comme l'argent, ce métal peut prendre un très-beau mat qui se conserve indéfiniment à l'air. On obtient facilement ce mat en plongeant un instant les surfaces dans de la soude caustique diluée, lavant à grande eau et laissant enfin digérer dans l'acide azotique concentré. Dans ces conditions, toutes les matières étrangères qui peuvent souiller l'aluminium, excepté le silicium quand il est en forte proportion, se dissolvent et laissent le métal bien blanc et avec un aspect très-agréable. C'est ainsi qu'on prépare les groupes et les objets ciselés dont les détails apparaissent alors avec une grande douceur de ton. L'aluminium peut se polir et se brunir facilement, mais il faut employer comme matière intermédiaire entre la pierre qui brunit ou la poudre qui sert au polissage, un mélange d'acide stéarique et d'essence de térébenthine ; on termine avec l'essence de térébenthine pure. En général, les surfaces polies sont d'une couleur moins agréable que les surfaces mates. La teinte bleuâtre de l'aluminium devient plus manifeste.

L'odeur de l'aluminium pur est sensiblement nulle ; mais le métal fortement chargé de silicium peut exhaler l'odeur de l'hydrogène silicié. La saveur de l'aluminium pur est également nulle ; mais tout aluminium impur et odorant doit avoir un goût de fer peu prononcé.

L'aluminium est très-malléable et se forge à chaud comme à froid, avec autant de perfection que l'or et l'argent. Il se conduit au laminoir aussi

bien qu'eux : ainsi on fait des feuilles d'aluminium aussi minces que les feuilles d'or et d'argent qui servent à la dorure par application. Avant de faire passer un barreau d'aluminium au laminoir, il est bon de préparer le métal en le forgeant dans tous les sens, et en commençant l'étirage au marteau. Dans cette opération, on recuit l'aluminium au rouge très-sombre, et on chauffe la lame métallique jusqu'à ce que la trace noire laissée sur la surface par une goutte d'huile qu'on y dépose et qui se carbonise, ait entièrement disparu. L'aluminium est très-ductile. On obtient des fils d'une extrême finesse, destinés à des ouvrages de passementerie; seulement l'aluminium s'écrout considérablement dans cette opération, et les fils ne prennent de la souplesse qu'après un recuit très-délicat, à cause de leur ténuité et de la fusibilité du métal; la chaleur du courant d'air qui sort au-dessus de la cheminée de verre d'une lampe d'Argand, est suffisante pour ce recuit.

L'élasticité de l'aluminium est sensiblement la même que celle de l'argent; sa ténacité est aussi à peu près la même. (M. WERTHEIM.) Au moment où il vient d'être coulé, l'aluminium possède à peu près la dureté de l'argent vierge; quand il est écroui, il ressemble presque au fer doux; devient élastique en prenant beaucoup de rigidité et en rendant le son de l'acier quand on le laisse tomber sur un corps dur. Une propriété très-curieuse et que l'aluminium manifeste avec d'autant plus d'intensité qu'il est plus pur, c'est une sonorité excessive, qui fait qu'un lingot d'aluminium, suspendu à un fil fin et frappé d'un coup sec, produit le son d'une cloche de cristal. Cette propriété a été mise à profit pour faire des diapasons qui vibrent fort bien. (M. LISSAJOUS.) Le son produit par un barreau d'aluminium n'est pas unique. Il est facile de constater, en faisant tourner le lingot vibrant, deux sons très-voisins et qui se succèdent rapidement, suivant que l'une ou l'autre de ses deux faces non parallèles passe devant l'oreille. L'aluminium est beaucoup plus léger que les autres métaux usuels : sa densité est de 2,56. Par l'action du laminoir, cette densité s'accroît de manière à devenir égale à 2,67; elle indique un rapprochement considérable des molécules, ce qui explique les différences qui existent entre les propriétés du métal, suivant qu'il est recuit ou écroui. Chauffé à 100° et refroidi, l'aluminium change peu sous ce rapport, car sa densité est encore de 2,65.

L'aluminium fond à une température plus élevée que le zinc, plus basse que l'argent, en se rapprochant peut-être plus du zinc que de l'argent : c'est donc un métal très-fusible. Pour fondre l'aluminium, il faut employer un creuset ordinaire en terre et n'ajouter aucune espèce de fondant. Les fondants sont toujours nuisibles, car l'aluminium attaque très-vivement le borax et le verre dont on serait tenté de le recouvrir pour éviter son oxydation qui ne se produit pas même à une température élevée; quand la surface de ce métal est bien dépouillée de toutes les impuretés adhérentes aux lingots ou aux creusets, elle ne se ternit pas. L'aluminium est excessivement lent à

fondre, tant à cause de sa chaleur spécifique, qui est considérable, que de sa chaleur latente qui paraît aussi très-grande. Il faut faire un peu moins de feu que pour fondre l'argent et attendre. On peut très-bien opérer à creuset découvert. Quant on fond des morceaux d'aluminium, il suffit, pour les réunir, d'agiter le creuset ou de comprimer la masse métallique avec une barre cylindrique de fonte. C'est ainsi qu'il faut s'y prendre pour refondre les limailles, tournures et autres déchets. On sépare, autant qu'il est possible, les métaux étrangers, et, pour éviter d'opérer leur combinaison avec l'aluminium, on ne chauffe le métal divisé qu'à la température de sa fusion. L'huile, les matières organiques brûlent, en laissant une cendre qui mettrait obstacle à la réunion du métal, si l'on n'avait soin de le presser fortement avec une barre de fonte de fer. Le métal coule alors très-facilement, et on trouve au fond du creuset un peu de cendres dans lesquelles il y a encore une certaine quantité d'aluminium en globules. On les sépare facilement en les écrasant dans un mortier et en les passant ensuite sur un tamis qui retient les globules aplatis. On coule l'aluminium avec la plus grande facilité dans des moules métalliques ou dans le sable pour les objets de forme compliquée. Il faut que le moule soit très-sec, qu'il soit fait avec un sable poreux et qu'il laisse passer facilement l'air expulsé par le métal qui est visqueux quand il est fondu. L'aluminium, chauffé au rouge, doit être versé rapidement; on fait couler un peu de métal fondu sur le jet même, quand le moule est rempli, pour fournir à la contraction de la matière au moment où elle se solidifie. En général, cette précaution doit être prise même quand on coule le métal dans des lingotières de fonte ou de toute autre substance. Les lingotières fermées sont celles qui donnent le meilleur métal pour le travail du laminoir.

L'aluminium est absolument fixe et ne change pas de poids, lorsqu'il est violemment chauffé au feu de forge dans un creuset de charbon. L'aluminium est un des meilleurs conducteurs de l'électricité et du calorique.

L'aluminium est faiblement magnétique.

(MM. POGGENDORFF ET RIESS.)

L'aluminium refroidi lentement, présente souvent un aspect cristallin. Quand il n'est pas pur, les petits cristaux qui se forment sont aiguillés et s'entre-croisent dans tous les sens. Lorsqu'il est presque pur, il cristallise encore par fusion, mais difficilement, et on peut observer, à la surface des lingots, des hexagones qui paraissent réguliers avec des rayons qui se prolongent jusqu'au centre du polygone.

L'aluminium est inaltérable dans l'air sec ou humide, même à une température élevée, s'il est parfaitement pur; allié à d'autres métaux, il perd cette propriété.

Le silicium, quoiqu'un peu inaltérable, chauffé avec l'aluminium, le fait brûler avec beaucoup d'éclat, parce qu'il peut se former alors un silicate

d'alumine. Cette réaction peut être démontrée à l'aide de l'expérience suivante : On met, sur un têt, au milieu d'une petite quantité de verre pulvérisé, un globe d'aluminium que l'on chauffe directement, sans qu'il s'oxyde, avec le dard du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Mais si l'on fond le verre et si l'on entoure pendant quelques instants de verre fondu le globe d'aluminium, celui-ci se charge peu à peu de silicium, et quand la proportion est suffisante, l'aluminium silicié s'enflamme et brûle avec un éclat remarquable, au moment où, avec la flamme du chalumeau, on découvre le bain métallique :

L'eau n'a aucune action sur l'aluminium ni à la température de l'ébullition, ni même à une température rouge voisine du point de fusion du métal.

L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur l'aluminium, comme on peut le prouver en laissant le métal en contact avec une dissolution de cet hydracide. On peut faire évaporer sur une lame d'aluminium du sulfhydrate d'ammoniaque qui laisse seulement sur le métal un dépôt de soufre que la moindre élévation de température fait disparaître. L'aluminium peut être chauffé dans la vapeur de soufre sans subir aucune altération.

L'acide sulfurique, même étendu dans les proportions les plus convenables pour attaquer les métaux qui décomposent, l'eau, est sans action sur l'aluminium. Le contact d'un métal étranger ne favorise pas, comme pour le zinc, la dissolution du métal.

L'acide azotique ne réagit sur l'aluminium que très-difficilement et avec l'aide de la chaleur.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque l'aluminium à une température très-basse et le transforme en chlorure d'aluminium anhydre.

Quand l'aluminium contient du silicium, il dégage de l'hydrogène silicié en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique.

Lorsque l'aluminium renferme une faible proportion de silicium, ce métalloïde se dégage complètement à l'état de gaz ; mais il reste en dissolution, à l'état de silice, s'il est en plus grande quantité. La séparation de la silice et de l'alumine est toujours très-difficile. Quand la proportion de silicium va jusqu'à 3 ou 5 pour 100, le silicium ne se dissout pas et reste, dans la liqueur, mélangé avec un peu de protoxyde de silicium. On arrive facilement à produire des alliages de silicium et d'aluminium dans lesquels le premier domine et cristallise souvent, au milieu de la masse métallique, en octaèdres réguliers et en tétraèdres, que l'on sépare en dissolvant l'aluminium dans l'acide chlorhydrique ; dans ce cas, il se forme toujours de l'alumine. La présence du silicium augmente beaucoup la facilité avec laquelle l'aluminium est attaqué sous l'influence de l'acide chlorhydrique. L'aluminium du commerce donne souvent, lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, un résidu qui, séparé par le filtre et séché à 200 ou 300 degrés, prend feu par places : c'est du silicium mélangé à du protoxyde de silicium : $\text{Si}^2\text{O}_3, 2\text{HO}$.

Les dissolutions de potasse et de soude réagissent énergiquement sur l'aluminium en le transformant en aluminat de potasse et de soude avec dégagement d'hydrogène. Cependant l'aluminium est inattaquable par les alcalis monohydratés en fusion : on peut en effet, laisser tomber un globule d'aluminium pur dans de la soude caustique, fondue et portée presque au rouge dans un vase d'argent, sans observer le moindre dégagement d'hydrogène : le silicium, au contraire, se dissout avec une extrême énergie dans les mêmes circonstances.

La soude caustique peut servir au décapage de l'aluminium silicié. Il suffit, pour cela, de plonger la pièce d'aluminium dans l'alcali maintenu en fusion au-dessus du rouge. Au moment de l'immersion, quelques bulles d'hydrogène se dégagent de la surface métallique, et quand elles ont disparu, tout le silicium de la couche superficielle de l'aluminium a été dissous. Il ne reste plus qu'à laver à grande eau et à plonger dans l'acide azotique l'aluminium qui prend ainsi un beau mat.

L'ammoniacque n'agit que faiblement sur l'aluminium, en produisant un peu d'alumine qui a la propriété de se dissoudre en partie dans cet alcali.

Le chlorure de sodium a une action excessivement faible sur l'aluminium. Il n'en est pas de même des autres chlorures métalliques; ils sont décomposés par l'aluminium avec une facilité d'autant plus grande que le métal qu'ils renferment appartient à un ordre plus élevé. Le chlorure d'aluminium lui-même dissout l'aluminium pour former un sous-chlorure.

L'action d'un sel quelconque sur l'aluminium peut se déduire facilement de l'action des acides sur le métal. On peut donc prévoir que, dans les sulfates, et surtout dans les azotates acides, l'aluminium ne précipitera aucun métal de ses dissolutions pas même l'argent, tandis que les dissolutions des chlorures de ces mêmes métaux seront précipitées par l'aluminium.

L'aluminium s'allie facilement au sodium, notamment en faibles proportions. De là vient que les propriétés de l'aluminium mal fabriqué sont complètement altérées. Les dernières traces de sodium ne peuvent être enlevées qu'avec une peine extrême, surtout lorsqu'on produit de l'aluminium en présence des fluorures, à cause de l'affinité toute spéciale de l'aluminium pour le fluor à la température où le fluorure d'aluminium commence à se volatiliser.

L'aluminium peut former, avec le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le cadmium, des alliages que nous étudierons en faisant l'histoire de chacun de ces métaux. Une matière siliceuse quelconque, mise à une haute température au contact de l'aluminium, est toujours décomposée, et, si l'aluminium est en excès, il se forme une combinaison de silicium et d'aluminium dans laquelle les deux corps peuvent s'unir presque en toutes proportions. Ainsi se comportent le verre, l'argile, la terre des creusets en présence de l'aluminium. Cependant on peut fondre l'aluminium

dans le verre et les creusets de terre sans qu'il y ait la moindre altération du métal, parce qu'il n'y a pas contact entre les deux matières : l'aluminium ne mouille pas les creusets. Mais du moment qu'un fondant quelconque, même le sel marin, facilite le contact immédiat, la réaction s'opère et l'on obtient toujours de l'aluminium plus ou moins silicié. Il ne faut donc, pour fondre l'aluminium, ajouter aucune espèce de flux, quand même celui-ci serait inattaquable par l'aluminium.

L'aluminium chargé de silicium se présente avec des qualités très-différentes, suivant la proportion de ces deux corps simples. Quand l'aluminium est en grand excès, on obtient la fonte d'aluminium qui contient 10,3 pour 100 de silicium.

Le bore forme avec le silicium un alliage très-blanc que l'on obtient en fondant de l'aluminium, de l'acide borique et du fluoborate de potasse. Le bore altère les propriétés de l'aluminium; celui-ci ne peut plus que se plier légèrement et résiste en se déchirant à l'action du laminoir.

Le charbon ne se combine pas avec l'aluminium.

EXTRACTION DE L'ALUMINIUM.

Extraction par le sodium et le chlorure d'aluminium. — On peut préparer l'aluminium, en introduisant, dans un gros tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ, 200 à 300 grammes de chlorure d'aluminium pur qu'on isole entre deux tampons d'amiante. Par une des extrémités du tube, on fait arriver de l'hydrogène desséché. On chauffe, dans ce courant de gaz, le chlorure d'aluminium, à l'aide de quelques charbons, afin de chasser l'acide chlorhydrique, les chlorures de soufre et de silicium dont il est toujours imprégné. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de porcelaine aussi grandes que possible, contenant chacune quelques grammes de sodium préalablement écrasé entre deux feuilles de papier à filtrer bien sec. Le tube étant plein d'hydrogène, on fond le sodium, on chauffe le chlorure d'aluminium qui distille et se décompose avec incandescence. L'opération est terminée lorsque tout le sodium a disparu et que le chlorure de sodium formé a absorbé assez de chlorure d'aluminium pour en être saturé. L'aluminium se trouve immergé dans le chlorure double d'aluminium et de sodium, composé très-fusible et volatil. On enlève les nacelles du tube de verre, on en fait entrer le contenu dans des nacelles de charbon de cornue qu'on a préalablement chauffées dans du chlore sec pour les débarrasser de toute matière siliceuse ou ferrugineuse. On les introduit dans un grand tube de porcelaine, muni d'une allonge et traversé par un courant d'hydrogène sec. On chauffe au rouge vif : le chlorure d'aluminium et de sodium distille sans décomposition, on le recueille dans l'allonge et on trouve, après l'opération, dans chaque nacelle, tout l'aluminium, rassemblé en un ou deux petits culots au plus. Les nacelles doivent être entièrement dépouillées de chlorure double d'aluminium et de sodium

ou même de sel marin, quand on les retire du tube de porcelaine. On réunit les culots d'aluminium dans un petit creuset de terre qu'on chauffe aussi faiblement que possible, de manière cependant à fondre le métal, et on l'écrase avec une petite baguette en terre; le métal se rassemble et on le coule dans une lingotière de fonte.

Extraction par la pile. — On peut extraire l'aluminium par la pile, en décomposant un mélange composé de 2 parties de chlorure d'aluminium et 1 partie de sel marin sec et pulvérisé, que l'on fond dans une capsule de porcelaine chauffée à 200 degrés. Bientôt la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur, et l'on obtient un liquide très-fluide, que l'on soumet à la décomposition dans un creuset de porcelaine que, par précaution, l'on introduit dans un creuset de terre plus grand; l'appareil est surmonté (fig. 141) d'un couvercle de creuset, percé d'une fente pour laisser passer une lame de platine large et épaisse qui sert d'électrode négatif, et d'une ouverture dans laquelle on introduit à frottement dur un vase poreux bien sec. On y met un cylindre de charbon de cornue qui sert d'électrode positif. Le fond du vase poreux

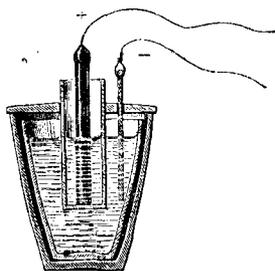


Fig. 141.

doit être maintenu à quelques centimètres de distance du fond du creuset de porcelaine. On emplit jusqu'à la même hauteur le creuset de porcelaine et le vase poreux de chlorures d'aluminium et de sodium, et on chauffe. On introduit les électrodes et on fait passer le courant. L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux; on détruit les fumées qui se produisent pendant la réaction en introduisant de temps en temps du sel marin sec et pulvérisé dans les vases poreux. Ce sel se transporte, pendant l'opération, au pôle négatif en même temps que l'aluminium. On enlève de temps en temps la plaque de platine quand elle est suffisamment chargée du dépôt métallique et salin. On la laisse refroidir, on brise rapidement la masse saline et on introduit de nouveau la lame dans le courant. On prend un creuset de porcelaine qu'on enferme dans un creuset de terre, et l'on y fond la matière brute détachée de l'électrode. Après le refroidissement, on traite par l'eau qui dissout une grande quantité de sel marin, et l'on obtient une poudre métallique grise qu'on réunit en culots par des fusions successives, en employant au besoin, comme fondant, le chlorure double d'aluminium et de sodium.

A la fin de l'opération, on trouve, dans le vase poreux, une grande quantité de charbon qui s'est détaché de l'électrode positif. Les premières portions de ce métal obtenues par ce procédé sont presque toujours cassantes: c'est de la fonte d'aluminium. On peut cependant, par la pile, l'obtenir aussi beau que par le sodium, mais il faut employer du

chlorure d'aluminium plus pur ou qui ait déjà servi. En effet, dans le procédé par le sodium, on enlève, au moyen de l'hydrogène, le silicium, le soufre, et même le fer qui passe à l'état de protochlorure fixe, tandis que toutes ces impuretés restent dans le liquide que l'on décompose par la pile et sont enlevées avec les premières portions du métal réduit.

Extraction par le sodium et la cryolithe. — M. le docteur Percy annonça, en 1855, qu'il avait extrait de l'aluminium de la cryolithe (Voyez fluorure double d'aluminium et de sodium) au moyen du sodium.

Presque à la même époque, M. H. Rose publia des détails sur le mode d'opérer le plus convenable pour réussir dans cette préparation. Voici le mode opératoire : On pulvérise la cryolithe et on la mélange avec la moitié de son poids de sel marin; on met cette poudre dans un creuset de porcelaine par couches, en alternant avec des plaques de sodium jusqu'à ce que le creuset soit plein. La dernière couche doit être composée de cryolithe pure que l'on recouvre avec du sel marin. On chauffe rapidement jusqu'à fusion parfaite, et on laisse refroidir, après avoir agité la matière avec une baguette de terre cuite. En cassant le creuset, on trouve le plus souvent l'aluminium réuni en gros globules faciles à séparer. Il contient presque toujours du silicium, ce qui augmente encore la teinte bleuâtre du métal et s'oppose à son blanchiment dans l'acide azotique, à cause de l'insolubilité du silicium dans cet acide. Le rendement de l'aluminium, à l'aide de ce procédé, est très-faible.

Extraction industrielle de l'aluminium. — Voici le mode opératoire de la première fabrication en grand de l'aluminium: le chlorure d'aluminium brut, introduit dans un cylindre A (fig. 142), chauffé par un foyer G, dis-

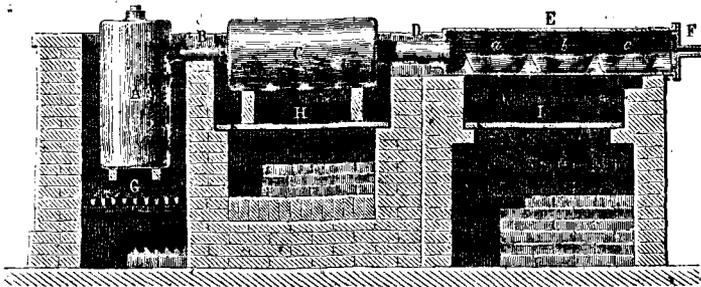


Fig. 142.

tille facilement et passé, au moyen du tube B, dans un cylindre C contenant 60 à 80 kilogrammes de pointes de fer et chauffé au rouge sombre par un foyer H. Le fer arrête le perchlorure de fer qui se transforme en protochlorure, l'acide chlorhydrique et le chlorure de soufre qui passe à l'état de protochlorure et de sulfure de fer. Le cylindre C est suivi d'un tube très-large D, où s'arrêtent des lamelles minces de protochlorure de fer que les vapeurs entraînent mécaniquement. Enfin, celles-ci arrivent dans un cylindre de fonte E, placé sur le fourneau I et dans lequel sont

disposées trois grandes nacelles du même métal *a, b, c*, recevant chacune 500 grammes de sodium. Le tube D est maintenu à une température de 300 degrés, suffisante pour empêcher la condensation du chlorure d'aluminium et à laquelle cependant le protochlorure de fer reste fixe. Quant au tube E, on le chauffe à peine au rouge sombre dans sa partie inférieure. Lorsque le chlorure d'aluminium arrive au contact du sodium, il se forme du sel marin et de l'aluminium. Bientôt après, le chlorure de sodium se combine avec l'excès de chlorure d'aluminium, et il se forme un chlorure double assez volatil pour aller se condenser sur le sodium de la nacelle voisine, où il se décompose de nouveau pour reconstituer de l'aluminium et du sel marin aux dépens du sodium. On s'aperçoit aisément que la réaction, qui ne commence dans une nacelle qu'après avoir été épuisée dans celle qui la précède, est terminée dans tout le cylindre, lorsque, en ouvrant le couvercle F, on voit le sodium de la dernière nacelle entièrement transformé en une matière mamelonnée noire et baignant dans un liquide incolore, qui est le chlorure d'aluminium et de sodium. On enlève alors les nacelles, que l'on remplace immédiatement par d'autres, et on les laisse refroidir en les recouvrant d'une nacelle vide.

On retire le contenu de chaque nacelle, et on l'introduit dans des pots de fonte ou dans des creusets de terre que l'on chauffe dans le réverbère du four à sodium, jusqu'à ce que la fusion de la matière soit complète et que le chlorure double commence à se volatiliser. Dans la plupart des cas, la réaction entre le chlorure d'aluminium et le sodium ne s'achève pas dans le cylindre, le sodium étant protégé à une certaine épaisseur par le sel marin formé à ses dépens. Mais le chlorure double d'aluminium et de sodium qu'on trouve à la partie supérieure des nacelles suffit toujours pour que le sodium soit entièrement absorbé dans les pots ou creusets, et que l'aluminium reste, au contact d'un grand excès de son chlorure; ce qui est indispensable pour le succès de la fabrication. Lorsque les pots ou les creusets sont froids, on extrait de leur partie supérieure une couche de sel marin qu'on met de côté, et de la partie inférieure des globules de métal plus ou moins pur, par un lavage à l'eau; mais cette eau, dissolvant le chlorure d'aluminium du fondant, exerce une action destructive très-rapide, et l'on ne retire de cette opération que les globules plus gros que la tête d'une épingle. On les réunit, on les sèche, on les met dans un creuset de terre que l'on chauffe au rouge, et, lorsqu'ils commencent à fondre, on les écrase avec une baguette de verre. Il se forme alors un seul culot que l'on coule dans une lingotière. Depuis cette époque, la fabrication industrielle de l'aluminium a été perfectionnée.

Le four qui est employé aujourd'hui présente toutes les dimensions relatives d'un four à soude. Les dimensions absolues sont d'ailleurs variables avec la quantité d'aluminium qu'on veut obtenir dans chaque opération et ne sont pas limitées. Avec une sole de 1 mètre carré de surface, on peut réduire de 6 à 40 kilogrammes d'aluminium.

Comme chaque opération dure environ quatre heures et comme on peut recharger le four immédiatement après le déchargement des matières qu'on y a traitées, on voit qu'avec une sole aussi petite on fabriquerait, en vingt-quatre heures, 60 à 100 kilogrammes d'aluminium sans la moindre difficulté. Les proportions employées sont les suivantes :

Chlorure double d'aluminium et de sodium concassé.	10 parties.
Fluorure de calcium.....	5 —
Sodium en lingots.....	2 —

Le rendement est toujours un peu meilleur et la réunion du métal en un seul culot un peu plus facile quand on substitue au fluorure de calcium la cryolithe, dont le prix, après avoir été assez élevé, a beaucoup diminué dans ces derniers temps. Aussi on peut employer avec avantage le mélange suivant :

Chlorure double d'aluminium et de sodium.	10 parties.
Cryolithe.....	5 —
Sodium.....	2 —

La cryolithe et le chlorure double d'aluminium et de sodium pulvérisés sont mélangés avec le sodium coulé en petits lingots : la masse est ensuite jetée sur la sole du four que l'on a chauffée à l'avance. Les registres du four sont alors fermés pour empêcher autant que possible l'accès de l'air. Bientôt une réaction très-vive se manifeste avec production d'une quantité de chaleur telle, que les parois du four et la matière elle-même sont portées au rouge vif.

La fusion du mélange s'opère presque complètement sous cette influence. Cependant, il faut ouvrir les registres, faire rendre la flamme sur la sole de manière à échauffer également toute la masse des scories et à réunir l'aluminium. Quand on juge l'opération finie, on coule par une ouverture faite à la face postérieure du four et on reçoit la scorie dans des bacs de fonte. A la fin de la coulée arrive l'aluminium en un seul jet qui vient se réunir à la partie inférieure de la scorie encore liquide qui s'est écoulée avant lui. L'aluminium ainsi formé se réunit en un seul culot qui souvent pèse de 6 à 8 kilogrammes. On doit pulvériser la scorie grise qui est venue la dernière et la passer au tamis pour en retirer quelquefois 2 à 300 grammes de globules répartis dans une centaine de kilogrammes de scories. Cette pulvérisation est indispensable dans le traitement subséquent de ces matières pour en obtenir l'alumine. Il existe deux sortes de scories : l'une fluide et légère, qui recouvre le bain, et qui est très-riche en sel marin ; l'autre moins fusible et pâteuse, de couleur grise, qui est plus dense et qui est en contact avec l'aluminium. La matière colorante est du charbon provenant, soit du sodium, soit de l'huile dont ce métal est imprégné, soit enfin des fumées de houille. Il est probable que l'état un peu pâteux de cette scorie est dû à de l'alumine que les fluorures dissolvent bien, mais

en perdant leur fluidité. Cette scorie est en grande partie composée de sel marin et de fluorure d'aluminium dans les proportions suivantes :

Sel marin.....	60
Fluorure d'aluminium.....	40
	100

Quand on lave cette scorie, le sel se dissout et il reste du fluorure d'aluminium, un peu de cryolithe et de l'alumine. C'est l'alumine qui a été dissoute ou retenue par le bain de fluorure. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que le bain de scories ne contient pas d'autre fluorure que le fluorure d'aluminium, qui n'attaque les creusets de terre et les matières siliceuses en général qu'à une température très-élevée. C'est pour cela que la sole et les différentes parties des fours à aluminium résistent avec facilité à une scorie fluorée uniquement composée de fluorure d'aluminium, qui n'a pas la propriété de se combiner avec le fluorure de silicium aux dépens de la silice des briques, comme le ferait le fluorure de sodium en pareille circonstance. Dans ce procédé, la cryolithe ne joue que le rôle de fondant; dans le procédé de préparation de l'aluminium qui est basé sur la réduction de la cryolithe seule par le sodium, le fluorure de sodium qui en résulte est au contraire excessivement dangereux pour les creusets, et c'est à lui surtout qu'est due l'absorption rapide du silicium par l'aluminium; cette réaction se produit toujours dans cette méthode.

Le procédé suivant permet de purifier l'aluminium qui renferme des scories. On fond 3 à 4 kilogrammes d'aluminium dans un creuset de plombagine sans couvercle, et on maintient pendant très-longtemps, au rouge, le métal au contact de l'air. Presque toujours il s'exhale de sa surface des fumées acides qui indiquent la décomposition par l'air ou par l'humidité de la substance saline interposée entre ses molécules. On retire le creuset du feu et on promène dans la masse métallique une écumoire de fonte dont la surface ne doit pas être décapée et qui, dans cette opération, n'est pas du tout mouillée par l'aluminium. On enlève ainsi des matières blanchâtres et scoriacées, en entraînant un peu d'aluminium que l'on met à part pour le refondre. Dans cette purification, en effet, on ne perd aucune portion du métal. Après avoir ainsi écumé l'aluminium, on le coule dans une lingotière. On recommence cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le métal soit parfaitement sain, ce qui n'est pas facile à voir à son aspect, car, dès la première fusion, l'aluminium brut, coulé en lingots, possède une couleur et un éclat tels qu'on le jugerait tout à fait irréprochable. Mais le métal n'est pas sain quand il est ouvré, et surtout quand il est poli, il présente une multitude de petits points, de *piqûres*, qui donnent à la pièce un aspect désagréable, surtout après quelque temps. L'aluminium pur et dépouillé de scories gagne en couleur lorsqu'on en fait usage. C'est le contraire pour l'aluminium impur

ou pour le métal qui n'a pas été dépouillé de scories. Quand l'aluminium est soumis à une action lente, à laquelle sa nature ne lui permet pas de résister, sa surface peut se couvrir uniformément d'une poussière blanche et ténue qui est de l'alumine. Toutes les fois qu'il se ternit en noircissant, l'aluminium contient une matière étrangère et son altération dépend de son impureté.

OXYDE D'ALUMINIUM (ALUMINE). Al^2O^3 .

ALUMINE ANHYDRE.

Al^2	341,96	53,28
O^3	300,00	46,72
	<u>641,96</u>		<u>100,00</u>

L'alumine est blanche, pulvérulente, happant à la langue; elle est infusible aux températures les plus élevées que l'on puisse produire dans les fourneaux; elle entre en fusion au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène et devient alors 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. (M. GAUDIN.)

L'alumine est indécomposable par la chaleur: elle est insoluble dans l'eau; elle dissout dans les acides lorsqu'elle n'a pas été calcinée: mais si on la soumet à l'action d'une température élevée, elle ne se dissout plus que très-difficilement dans les acides.

L'alumine est complètement soluble dans la potasse et la soude.

Lorsqu'on chauffe l'alumine avec de l'azotate de cobalt, elle forme un composé d'un beau bleu. Cette propriété est caractéristique pour l'alumine.

Elle est indécomposable par le chlore et par les autres métalloïdes.

L'alumine exposée à l'air ne paraît pas en absorber l'acide carbonique. Suivant quelques chimistes cependant, l'alumine peut se dissoudre en petite quantité dans une eau chargée d'acide carbonique.

(TH. DE SAUSSURE, BLONDEAU.)

D'autres chimistes admettent une opinion contraire.

(MAUMENÉ, LANGLOIS.)

L'alumine anhydre ne se combine pas directement avec l'eau; mais on connaît des hydrates d'alumine dont les uns ont été obtenus par voie artificielle, tandis que les autres existent dans la nature.

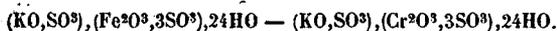
On détermine la composition de l'alumine en brûlant un poids connu d'aluminium dans l'oxygène pur.

Quoiqu'il n'existe qu'un degré de combinaison de l'aluminium avec l'oxygène, on représente l'alumine par la formule Al^2O^3 , parce que cette base est isomorphe avec la plupart des oxydes dont l'équivalent est représenté par 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène.

Ainsi l'alumine cristallise comme le sesquioxyde de fer et le sesquioxyde de chrome qui ont pour formules 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 :



ÉTAT NATUREL. — L'alumine est très-répandue dans la nature. On la trouve dans les argiles, les marnes, les feldspaths, les micas, les zéolithes, et dans un grand nombre d'autres minéraux.

Lorsque l'alumine est pure, on lui donne le nom de *corindon*. Il existe plusieurs variétés de corindons qui, suivant Dufrenoy, peuvent être réunies en trois groupes : le *corindon hyalin*, le *corindon lamelleux* ou *harmophane* et le *corindon granulaire* désignés par Werner sous les noms de *télésie*, *spath adamantin* et *émeri*.

Le corindon est la substance la plus dure que l'on connaisse après le diamant, sa densité considérable qui varie de 3,95 à 4,16 est caractéristique et a fait croire pendant longtemps que les cristaux de spath adamantin étaient mélangés de spath pesant.

Corindon hyalin. — Cette variété de corindon se présente en cristaux diaphanes, tantôt incolores, tantôt colorés en bleu, rouge; jaune ou vert. La couleur bleue est la plus ordinaire, mais elle n'est pas uniformément répandue; et tandis que les extrémités des cristaux sont d'un beau bleu, la partie intermédiaire est souvent incolore.

Les corindons hyalins portent, suivant leur teinte, des noms différents : le corindon incolore est nommé *saphir blanc*; le corindon rouge cramoisi ou rouge rose, *rubis oriental*; bleu d'azur, *saphir oriental*; bleu indigo, *saphir indigo*; violet, *améthyste orientale*; jaune, *topaze orientale*; vert, *émeraude orientale*. Cette dernière variété est la plus rare de toutes les pierres quand la teinte est riche.

Sous ces différentes variétés, le corindon constitue des pierres précieuses dont la valeur est souvent comparable à celle du diamant. On a vu des rubis dont la valeur était supérieure à celle même de cette pierre précieuse. Ainsi la collection de pierres fines du marquis de Drée renfermait un diamant de 2 karats du prix de 800 francs, tandis qu'un rubis du même poids valait 1000 francs, et qu'un autre de 2 karats et demi était estimé 14000 francs.

D'après Dufrenoy, les pesanteurs spécifiques des corindons sont repré-

sentées par les nombres suivants : le corindon bleu pèse 3,979 ; le rouge, 3,909 ; le vert, 3,949 ; le vio-let, 3,921.

Plusieurs corindons, taillés perpendiculairement à l'axe, et surtout en *cabochon*, c'est-à-dire selon une surface arrondie, présentent, soit par réflexion, soit par réfraction, lorsqu'on les place entre l'œil et une vive lumière, une étoile blanchâtre à six rayons, que l'on peut faire changer de place en faisant mouvoir la plaque taillée. Cette variété particulière de corindon était déjà connue des anciens. Pline l'a spécialement décrite sous le nom d'*astérie*. Les astéries ne se laissent bien apercevoir que sur les variétés de corindon dont la transparence est un peu trouble. Elles sont plus fréquentes dans les saphirs que dans les rubis.

Les corindons jouissent de la double réfraction à un degré médiocre. On l'observe lorsque les deux faces de l'angle réfringent sont inclinées par rapport à l'axe du rhomboèdre. La cassure des corindons hyalins, inégale ou conchoïde, est toujours éclatante.

Le Pégu fournit presque toutes les espèces de corindons hyalins susceptibles d'être employés en bijouterie.

Corindon lamelleux ou harnophane. — Cette variété de corindon est ordinairement d'un gris brunâtre ou jaunâtre, d'un vert grisâtre : elle se présente avec des teintes grises, vertes, brunes et quelquefois roses. La cassure de ce corindon est lamelleuse et assez brillante. On rencontre le corindon lamelleux en Chine, au Thibet, à Ceylan, au Pégu, dans le fer oxydulé de Gellivara (Suède), au Saint-Gothard et à Mozzo (Piémont).

Corindon granulaire. — Le corindon granulaire ou *émeri* est une variété toujours impure, formée de petits cristaux de corindon disséminés dans une roche qui est plus connue que le minéral même. (Dufrenoy.) L'émeri est d'une couleur gris de fumée, gris bleuâtre, gris foncé. Dans certains échantillons, on voit des taches bleuâtres qui se dessinent sur la masse d'un gris foncé. Ces taches, qui appartiennent à des cristaux de corindon quelquefois discernables à l'œil nu, confirment l'opinion de Dufrenoy sur la nature de l'émeri. La cassure du corindon granulaire est unie en grand, mais inégale en petit ; elle est presque toujours mate, opaque ou seulement translucide sur les bords. La dureté est son principal caractère ; il raie le verre et le quartz.

L'émeri est répandu dans les roches anciennes et se trouve ainsi toujours mélangé de mica. L'émeri de l'île de Naxos est le plus estimé ; il est mélangé à du fer oxydulé. Il existe de très-beaux gisements d'émeri dans l'Asie Mineure, à Gumuch-Dagh, près d'Éphèse. La plus grande partie de l'émeri que fournit le commerce, vient des Indes. On exploite également de l'émeri à Ochsenkopf, près de Schwartzenberg (Saxe).

D'après les recherches de M. Smith, il paraît que beaucoup de saphirs et de rubis contiennent une proportion d'eau qui varie de 1,60 à 3,90, et que leur pesanteur spécifique, ainsi que leur dureté, dépendent de la quantité d'eau qu'ils contiennent. Ainsi les saphirs des Indes et les rubis en cristaux nets et transparents, qui possèdent la dureté

absolue 100 et une densité de 4,06 à 4,08 ne renferment pas d'eau, tandis que les corindons harmophanes de la Chine et les corindons de l'Asie Mineure qui contiennent 3,80 à 3,91 d'eau, quoique bleus et en cristaux nets, mais opaques, d'une densité de 3,24 à 3,40, n'ont offert que des puissances d'usure de 59 à 55. Des corindons qui contiennent 1,90 d'eau, et dont la pesanteur spécifique est de 3,290 ont une puissance d'usure de 77. Ces différences essentielles ne sont pas le résultat de la décomposition des corindons, mais de leur formation. La présence de l'eau qui influe sur leur dureté et leur densité, tendrait à prouver que ces cristaux ont été mélangés d'eau au moment même de leur cristallisation et que cette eau n'est pas essentielle à la composition de ces substances.

• M. Smith apprécie la dureté des corindons en usant un disque de verre de 9^m,400 de diamètre avec 1 gramme de poudre de corindon passée à travers un tamis de crin de 900 mailles au centimètre carré. On porphyrise vivement la poudre sur le verre, avec une molette d'agate jusqu'à ce que le corindon ne crie plus et ne fasse éprouver aucune résistance. La poudre de corindon est alors réduite en poudre impalpable et empâtée de poussière de verre qu'elle a détachée du disque. Le poids de cette poussière donne la puissance de la pierre qu'on essaie.

Ce procédé est d'une assez grande exactitude et donne des résultats qui varient à peine de 2 pour 100. (DUPRÉNOY.)

Le tableau suivant donne la composition des divers corindons.

	SAPHIR			CORINDON HARMOPHANE			ZÉRI			
	Bleu.	Rouge.	Bleu.	de la Chine.	de l'Inde.	du Bengale.	de Karos.	de Karos.	de Nicaria.	de Gumuch-Dagh.
Alumine.....	98,5	97,60	92,00	84,0	93,12	89,50	86,0	68,53	75,12	77,82
Oxyde de fer.	1,0	0,80	2,40	7,5	0,91	1,25	4,0	»	»	»
Silice.....	»	1,20	4,30	6,5	0,96	5,50	3,0	3,10	6,88	8,13
Chaux.....	0,5	»	»	»	1,02	»	»	0,86	9,72	1,80
Magnésie....	»	»	»	»	»	»	»	24,10	13,06	8,62
Eau.....	»	»	»	»	2,86	»	»	4,72	3,10	3,11
	Klaproth	Chenevix	Vauquelin	Klaproth	»	»	Tennant	M. Smith	»	»

* PRÉPARATION. — Les procédés suivants permettent d'obtenir de l'alumine pure.

1° On prend du sulfate d'alumine du commerce (8^{kil},5 donnent 1 kilogramme d'alumine sèche), on le dissout dans son poids d'eau et on précipite la liqueur par une dissolution concentrée et bouillante d'acétate de plomb, en ayant soin de mettre un petit excès de ce dernier sel. La liqueur séparée du sulfate de plomb par décantation est mélangée avec la plus petite quantité possible d'acide tartrique, qui doit être suffi-

sante néanmoins pour empêcher toute précipitation de l'alumine quand on sursature par l'ammoniaque l'acétate d'alumine. Cette dissolution ammoniacale est alors traitée en vase clos par un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et exposée dans une étuve à une température de 50 à 60 degrés qui détermine la précipitation des sulfures de fer et de plomb qu'on sépare d'abord par décantation, et que l'on recueille ensuite sur le filtre, mais sans laver celui-ci. La liqueur claire, quoique jaune, consistant en acétate et en tartrate ammoniacal d'alumine avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, est évaporée rapidement, et le résidu est carbonisé par portions dans des creusets qu'on ne nettoie jamais entièrement après chaque opération. Enfin le mélange de charbon et d'alumine qui reste, est mis en pâte avec de l'huile et fortement calciné pour chasser le soufre provenant d'un peu d'acide sulfurique qui reste dans l'alumine et qu'on ne peut enlever entièrement par l'acétate de plomb.

2° On calcine de l'alun ammoniacal du commerce ou bien même du sulfate d'alumine impur de manière à avoir de l'alumine qui peut paraître pure, parce que la plupart du temps elle est blanche, mais qui, en réalité, contient de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse provenant des argiles ou des schistes pyriteux et, en outre une notable proportion de fer. Cette alumine, qui est très-friable, après avoir été passée à un tamis fin, est introduite dans une marmite de fonte avec deux fois son poids au moins de lessive de soude caustique à 45 degrés. On fait bouillir et on évapore en même temps en faisant subir à l'alumine, dans la lessive sirupeuse, une sorte de *cuite*, qui détermine sa dissolution complète, quand même elle aurait été fortement calcinée. On dissout dans une grande quantité d'eau, l'aluminate de soude, et quand la liqueur ne s'éclaircit pas immédiatement, on fait passer de l'hydrogène sulfuré qui accélère la précipitation du fer. Cette opération doit être faite dans un flacon bouché dans lequel on laisse reposer le tout pendant quelque temps. La liqueur, décantée et claire, est soumise encore chaude à l'action de l'acide carbonique, qui transforme la soude en carbonate et précipite l'alumine sous la forme d'une poudre dense qui se rassemble dans un espace vingt fois moins considérable que celui qu'occupe l'alumine gélatineuse.

L'appareil dont on se sert pour la carbonatation de la soude, se compose d'une série de cylindres concentriques A, A, A, A, de hauteurs variables, percés à leur partie inférieure de trous d'autant plus petits que la base du cylindre dans lequel ils

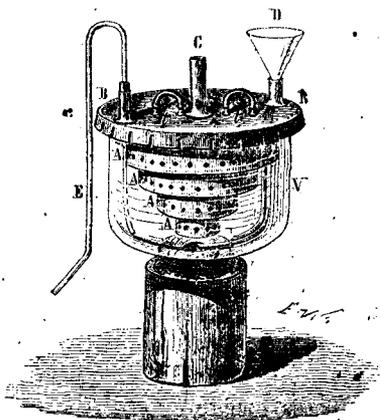


Fig. 143.

sont percés, est plus large; tous ces cylindres viennent se souder sur une plaque de zinc, BC, qui intercepte entre eux toute communication. Sur la plaque de zinc sont posées de petites tubulures t, t , qui mettent en communication deux à deux, et au moyen de petits tubes en caoutchouc, les espaces cylindriques A, A, A, A, une tubulure C par laquelle arrive le gaz acide carbonique, un entonnoir D pour servir à l'introduction du liquide à carbonater, et un siphon E destiné à faire écouler l'alumine et le carbonate de soude après l'opération. Le liquide sera contenu dans une cloche à gaz V qui doit être peu élevée. Il faut avoir soin de maintenir le plan des trous bien horizontal, afin que le gaz se distribue uniformément sur toute la surface du liquide. Au sortir de l'appareil à carbonatation, on laisse déposer l'alumine très-dense qu'on y a précipitée et qu'on lave par décantation avec la plus grande facilité. Il faut un très-grand nombre de lavages pour enlever tout le carbonate de soude; il est même bon d'ajouter avant la fin, aux eaux de lavage, un peu de sel ammoniac.

(M. H. DEVILLE.)

On obtient de l'alumine cristallisée, dont les propriétés sont les mêmes que celles du corindon, en maintenant à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de 1 partie d'alumine et de 3 à 4 parties de borax. Le borax se volatilise peu à peu et abandonne des cristaux qui sont colorés en rouge comme le rubis oriental, si l'on ajoute au mélange une petite quantité de chromate de potasse.

Lorsqu'on prépare l'alumine cristallisée au moyen du borax, on obtient en même temps un borate d'alumine cristallisé en aiguilles allongées (Al^2O^3), BO^3 ; mais si l'on ajoute au mélange une quantité de silice égale aux $\frac{2}{3}$ environ du poids de l'alumine, il ne se forme plus de borate d'alumine, et la masse, devenant plus fusible, abandonne de l'alumine sous forme de larges lames hexagonales. On arrive au même résultat en remplaçant la silice par les carbonates de soude, de baryte ou de chaux.

En opérant sur un mélange d'oxyde de manganèse, d'alumine et d'acide borique, on obtient des lames translucides, d'un brun violacé, qui contiennent beaucoup d'oxyde de manganèse et d'acide borique, qu'on peut leur enlever en les traitant par l'acide chlorhydrique concentré; les cristaux bruns deviennent ainsi roses et transparents, et n'ont point changé de forme; ce sont des cristaux d'alumine colorés par une petite quantité d'oxyde de manganèse. On voit donc que l'alumine, cristallisant au milieu du borate de manganèse en fusion, se laisse pénétrer par ce corps comme un tissu par une matière colorante. Les phénomènes de ce genre sont assez fréquents dans le règne minéral: ainsi la *chaux carbonatée quartzifère* est du carbonate de chaux cristallisé qui a été pénétré par du quartz sans changer de forme.

Les cristaux roses de la préparation précédente sont mélangés de petits cristaux octaédriques d'un brun violacé, qui sont de l'aluminate de protoxyde de manganèse.

(EBELMEN.)

En faisant réagir le fluorure d'aluminium sur un composé oxygéné tel

que l'acide borique, on peut obtenir de l'alumine sous les diverses formes naturelles.

Le corindon se prépare très-facilement et en très-beaux cristaux en introduisant dans un creuset de charbon du fluorure d'aluminium au-dessus duquel on assujettit une petite coupelle de charbon remplie d'acide borique. Le creuset de charbon muni de son couvercle et convenablement protégé contre l'action de l'air, est chauffé au blanc pendant une heure environ. Les deux vapeurs de fluorure d'ammonium et d'acide borique, se rencontrent dans l'espace libre qui existe dans le creuset, se décomposent mutuellement en donnant du corindon et du fluorure de bore. Ces cristaux sont généralement des rhomboédres, basés avec les faces du prisme hexagonal régulier; ils n'ont qu'un axe et sont négatifs, possédant ainsi, outre la composition, toutes les propriétés optiques et cristallographiques du corindon naturel dont ils possèdent la dureté. On a produit ainsi de grands cristaux de plus de 1 centimètre de long, très-larges, mais manquant en général d'épaisseur.

On obtient le rubis avec une facilité remarquable et de la même manière que le corindon; seulement on ajoute au fluorure d'aluminium une petite quantité de fluorure de chrome, et l'on opère dans des creusets d'alumine en plaçant l'acide borique dans une coupelle de platine. La teinte rouge violacé de ces rubis est exactement la même que la teinte des plus beaux rubis naturels; elle est due au sesquioxyde de chrome. Le saphir bleu se produit dans les mêmes circonstances que le rubis: il est également coloré par l'oxyde de chrome. Mais à cet égard l'analyse ne peut rien indiquer de précis, à cause de la petite quantité de la matière colorante. Dans certaines préparations, on obtient, placés l'un à côté de l'autre, des rubis rouges et des saphirs du plus beau bleu dont la teinte est d'ailleurs identique à la teinte du saphir oriental. Quand la quantité d'oxyde de chrome est très-considérable, les corindons qu'on obtient sont d'un très-beau vert, comme l'*ouwarowite* qui contient 25 pour 100 d'oxyde de chrome. (MM. DEVILLE ET CARON.)

HYDRATE D'ALUMINE.

On obtient l'alumine hydratée en précipitant un sel d'alumine par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate d'ammoniaque. Il se forme un précipité gélatineux, qui est presque insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. (MM. MALAGUTI ET DUROCHER.)

L'hydrate d'alumine obtenu par précipitation retient fortement l'eau et ne l'abandonne complètement qu'au rouge vif. Lorsqu'elle a été calcinée, l'alumine ne s'hydrate plus de nouveau et n'est plus soluble dans les acides et dans les alcalis, tandis que, avant sa calcination, elle jouissait de cette dernière propriété.

Lorsqu'on maintient pendant 24 heures l'alumine en ébullition dans

l'eau, elle devient insoluble dans les acides et dans les alcalis, précisément comme l'alumine fortement calcinée (PÉAN DE SAINT-GILLES) ; mais elle se distingue de cette dernière en ce qu'elle contient 26,1 pour 100 d'eau, c'est-à-dire 2 équivalents : l'alumine ainsi modifiée a reçu le nom d'*alumine allotropique* et peut être représentée par la formule $Al^2O^3 + 2HO$.

L'alumine peut condenser une grande quantité d'humidité, et son poids augmente alors de 15 pour 100. L'agriculture tire un grand parti de cette propriété ; c'est l'alumine, en effet, qui, se trouvant en quantité variable dans les différents terrains, leur conserve l'humidité qui est utile à 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*. 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 par un alcali, 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*.

ÉTAT NATUREL. — Il existe des hydrates d'alumine naturels. On donne le nom de *gibbsite* à l'hydrate qui a pour formule : $Al^2O^3, 3HO$. Le *diaspore*, qui a été trouvé en Sibérie, ainsi que l'*hydrargylite*, sont aussi des hydrates d'alumine. Le diaspore présente la propriété caractéristique de se réduire en poussière lorsqu'on le chauffe fortement au chalumeau. On rencontre différentes espèces de diaspore dans l'Asie Mineure, dans les Alpes et à Schemnitz. L'hydrargylite provient d'Achmatowsk près Slatoust dans l'Oural ; la *claussénite*, de Mariana : au Brésil, est une variété d'hydrargylite.

On obtient 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. DE BONDORFF.)

ALUMINE BIHYDRATÉE ALLOTROPIQUE. $Al^2O^3 + 2HO$.

L'action prolongée de la chaleur sur le biacétate d'alumine soluble détermine peu à peu la séparation des éléments de ce sel, sans qu'il se dégage de l'acide acétique ou qu'il se précipite de l'alumine. En même temps les propriétés de cette base sont notablement modifiées ; elle devient soluble dans l'eau.

On peut préparer de la manière suivante une solution d'hydrate d'alumine :

Une solution de biacétate d'alumine, ne renfermant que 1 partie d'alumine sur 200 parties d'eau, est introduite dans un vase bouché qu'on plonge dans un bain d'eau bouillant. On la chauffe ainsi sans inter-

ruption pendant dix jours et dix nuits. Au bout de ce temps, elle a presque entièrement perdu la saveur astringente de l'alun et a pris celle de l'acide acétique. La liqueur est alors versée dans un vase plat dans lequel on la fait bouillir vivement pendant une heure et demie, en ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Dans cette opération, qui a pour but de chasser l'acide acétique, il faut que la liqueur soit assez étendue pour qu'elle ne renferme que 1 partie d'alumine sur 400 parties d'eau. La solution d'alumine que l'on obtient ainsi, n'a aucune saveur et est presque aussi transparente qu'elle l'était avant le dégagement de l'acide acétique. Par une ébullition prolongée et surtout lorsqu'elle devient plus concentrée, elle prend de plus en plus une consistance gommeuse.

Lorsqu'on ajoute une solution de 5 centigrammes d'acide sulfurique dans 50 grammes d'eau à 400 grammes de cette solution d'alumine (renfermant 1 gramme d'alumine), le mélange se prend en une gelée ferme et transparente. Ce coagulum est formé par une combinaison très-basique d'acide sulfurique et d'alumine (1 équivalent d'acide et 15 équivalents d'alumine).

Un grand nombre d'autres acides possèdent, comme l'acide sulfurique, la propriété de coaguler la solution d'alumine.

De petites quantités d'alcali produisent le même effet. Ainsi 5 centigrammes de potasse, dissous dans 50 grammes d'eau, coagulent 450 grammes de solution alumineuse.

Des solutions bouillantes de potasse ou de soude dissolvent le coagulum, en même temps qu'elles transforment l'alumine allotropique en alumine ordinaire. L'acide sulfurique, concentré et chaud, dissout également le coagulum avec formation de sulfate d'alumine ordinaire.

L'alumine soluble, qui paraît constituer une modification allotropique de l'alumine ordinaire, est un hydrate renfermant $Al_2O_3 + 2HO$. On l'obtient sous cette forme en évaporant au bain-marie une solution d'alumine débarrassée d'acide acétique. Une des propriétés les plus caractéristiques de la solution d'acétate d'alumine modifiée par la chaleur, c'est qu'elle n'agit plus comme mordant. (WALTER CRUM.)

D'autre part, après avoir maintenu en ébullition dans l'eau, pendant vingt-quatre heures, de l'alumine gélatineuse précipitée d'un sel aluminique, on a reconnu qu'elle était devenue insoluble dans les alcalis et dans les acides, précisément comme l'alumine fortement calcinée, quoiqu'elle contint 26,1 pour 100 d'eau, et qu'elle fût par conséquent dihydratée comme l'alumine obtenue au moyen du biacétate d'alumine.

(PÉAN DE SAINT-GILLES.)

ALUMINATE DE POTASSE. KO, Al_2O_3 .

L'alumine paraît jouer dans quelques circonstances le rôle d'acide; elle se dissout dans la potasse et la soude.

On produit l'aluminate de potasse cristallisé en soumettant à une évaporation lente une dissolution d'alumine dans la potasse. Il se dépose des cristaux blancs grenus, dont la saveur est sucrée et la réaction fortement alcaline. L'aluminate de potasse, a pour formule : KO, Al^2O^3 .

(FREMY.)

ALUMINATE DE SOUDE.

L'aluminate de soude est blanc, incristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, qui, suivant son degré de concentration, peut le décomposer en alumine et en hydrate de soude. Les acides décomposent également l'aluminate de soude. Ce sel est peu fusible.

Les aluminates de soude et de potasse sont très-employés en Angleterre comme mordants dans la teinture et l'impression des tissus de coton.

ALUMINATE DE CHAUX.

L'aluminate de chaux se présente sous la forme d'un précipité blanc gélatineux, soluble dans les acides et très-fusible. (M. TISSIER.)

ALUMINATE DE MAGNÉSIE.

L'alumine se combine avec la magnésie ; on connaît un minéral très-dur, cristallisé en octaèdres, auquel on a donné le nom de *spinelle*, qui a pour formule : MgO, Al^2O^3 . Le *spinelle rouge*, ou *rubis spinelle*, est coloré par une petite quantité d'oxyde de chrome ; le *spinelle bleu* renferme des traces d'oxyde de cobalt, et le *spinelle noir* de l'oxyde de fer.

On connaît encore le *spinelle ceylanite* en cristaux octaèdres opaques d'un vert foncé ; la *candite* de Bournon qui se présente en octaèdres réguliers noirs et doit sa couleur au silicate, de fer. L'*houghite* et la *volknérite* peuvent être considérées comme des spinelles décomposés.

Le *pléonaste* est un spinelle dans lequel une partie de la magnésie a été remplacée par du fer et qui peut être représenté par MgO, FeO, Al^2O^3 . Il en est de même de l'*hercynite*, minéral que l'on rencontre en Bohême.

Le *chlorospinelle* est un minéral de l'Oural dans lequel, une partie de l'alumine a été remplacée par du fer.

Les spinelles sont très-recherchés des lapidaires. Les variétés de spinelles rouges et verts appartiennent aux terrains anciens : on les trouve disséminés dans les granits, les gneiss et les roches amphiboliques ; les cristaux sont surtout abondants dans les sables qui résultent de la destruction de ces terrains. Le spinelle noir se trouve généralement dans les terrains volcaniques ; il en existe dans les roches de la Somma et dans celles du Puy en Velay : toutefois il se pourrait que cette variété se trouve également dans les roches anciennes. La candite se rencontre dans les sables qui contiennent à la fois les tourmalines, les zircons, les grenats, les topazes, etc., et qui proviennent de la destruction de ce genre de terrains. (DUFRENOY.)

Nous donnerons ici la composition des divers spinelles :

	SILICE.	ALUMINE.	MAGNÉSIE.	CHAUX.	PROTOXYDE de fer.	PEROXYDE de fer.	OXYDE de chrome.	OXYDE de cuivre.	PROTOXYDE de manganèse.	EAU.
Rubis spinelle?.....	2,02	69,01	26,21	»	0,71	»	1,10	»	»	»
Spinelle bleu d'Aker..	2,25	68,94	25,72	»	3,49	»	»	»	»	»
Spinelle vert d'Amity.	4,59	62,78	17,86	10,56	2,80	»	»	»	»	0,98
Ceylanite.....	2,00	65,00	13,00	2,00	16,50	»	»	»	»	»
Chlorospinelle.....	»	64,13	26,77	0,22	»	8,70	»	0,27	»	»
Pléonaste d'Arendal..	5,09	55,17	17,65	18,33	»	»	»	»	2,71	»
Pléonaste du Vésuve.	2,38	67,46	5,06	»	»	25,94	»	»	»	»
Volknérite.....	»	16,96	37,07	»	»	»	»	»	»	46,87
Hereynite.....	»	61,32	2,92	»	35,52	»	»	»	»	»

Plusieurs variétés de spinelles ont été reproduites en dissolvant dans l'acide borique, à la haute température d'un four à porcelaine, un mélange d'alumine, de magnésie et de différents oxydes métalliques, dans les proportions qui constituent le spinelle ; l'acide borique se vaporise lentement et laisse déposer de petits cristaux identiques avec ceux du spinelle.

La même méthode a permis de préparer plusieurs autres aluminates cristallisés en octaèdres, dont quelques-uns n'existent pas dans la nature. (EBELMEN.)

SELS D'ALUMINE.

Potasse. — Précipité blanc, gélatineux, d'alumine hydratée, soluble dans un excès du précipitant.

Ammoniaque. — Précipité d'alumine, insoluble ou à peine soluble dans un excès d'ammoniaque : l'ammoniaque ne forme pas de précipité dans les dissolutions très-étendues des sels d'alumine.

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 donne, avec le sulfate d'alumine, un précipité cristallin d'alun. Le précipité se dépose rapidement lorsqu'on agite la liqueur.

Sulfate d'ammoniaque. — Ce sel forme, avec le sulfate d'alumine, un précipité cristallin d'alun ammoniacal.

Sulfures solubles. — Précipité blanc d'alumine, accompagné d'un dégagement d'acide sulfhydrique.

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. Ils

ne sont précipités de leur dissolution par aucun acide, pas même par l'acide hydrofluosilicique.

DOSAGE. — Un grand nombre des combinaisons de l'alumine qui sont insolubles dans l'eau, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique libres. Mais presque toutes les substances minérales naturelles contenant de l'alumine (saphir, rubis, corindon) ne sont pas attaquées par les acides. Elles doivent être attaquées par le carbonate de soude, la potasse caustique, l'hydrate de baryte, ou le bisulfate de potasse en fusion.

On précipite ordinairement l'alumine de ses dissolutions à l'état d'hydrate d'alumine qui, soumis à la calcination, se transforme en alumine anhydre.

Les sels d'alumine à acides volatils ou à acides organiques donnent immédiatement de l'alumine pure par la calcination; il suffit donc, pour analyser des composés de cette nature, de les soumettre à l'action d'une température modérée dans un creuset de platine; on chauffe au rouge et on examine ensuite si le creuset renferme un résidu d'alumine pure.

L'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et l'hyposulfite de soude sont les trois réactifs qui servent généralement à précipiter l'alumine.

Afin que la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque soit complète, il faut que la liqueur à analyser soit concentrée et contienne une certaine quantité de sels ammoniacaux, sans cependant renfermer de l'ammoniaque libre. Les matières organiques fixes, telles que le sucre, l'acide tartrique, empêchent la précipitation de l'alumine. On ajoute à la dissolution dans laquelle on veut opérer la précipitation, du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un léger excès d'ammoniaque caustique. Ce mélange est abandonné à une température modérée jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'ammoniaque. Le précipité, recueilli sur un filtre et lavé avec beaucoup de soin à l'eau bouillante, est soumis à la dessiccation, calciné dans un creuset de platine et pesé après le refroidissement.

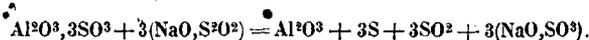
Il n'est pas sans intérêt de remarquer que l'alumine qui a été précipitée en présence des sulfates, retient toujours des traces d'acide sulfurique que les lavages et la calcination n'éliminent pas. Lorsque ce cas se présente, on doit redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et précipiter ensuite par l'ammoniaque.

Quand la liqueur ne renferme pas de métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, on peut employer ce réactif pour précipiter l'alumine.

(M. MALAGUTI.)

La combinaison que forment l'alumine et l'acide hyposulfureux, si elle existe, est d'une extrême instabilité. Ainsi, quand on verse un excès d'hyposulfite de soude dans une dissolution d'alumine parfaitement neutre, dans de l'alun par exemple, la liqueur conserve toute sa limpidité à froid, du moins pendant quelque temps, mais, sous l'influence de la chaleur, elle se trouble immédiatement, donne lieu à un dégagement

d'acide sulfureux et laisse déposer l'alumine mélangée au soufre devenu libre :



Les sels d'alumine cèdent donc leur acide à l'hyposulfite alcalin, qui se décompose alors de la même manière qu'au contact d'un acide libre. Toutefois, la précipitation de l'alumine n'est complète qu'autant qu'on opère sur une liqueur assez étendue et qu'on maintient le liquide en ébullition jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus aucune odeur d'acide sulfureux.

Pour appliquer cette réaction au dosage de l'alumine, on ajoute un excès d'hyposulfite de soude à la solution étendue d'une quantité d'eau suffisante pour qu'elle ne contienne pas plus de 1 décigramme d'alumine par 30 centimètres cubes, et l'on fait bouillir le mélange pendant le temps nécessaire pour que tout l'acide sulfureux soit expulsé. On recueille le précipité sur un filtre et on le lave complètement à l'eau bouillante. Après la dessiccation, on met le filtre et son contenu dans un creuset de porcelaine taré, on chauffe d'abord doucement pour volatiliser le soufre, puis on découvre le creuset et on calcine à une chaleur plus intense jusqu'à ce que le filtre soit entièrement incinéré. L'alumine reste à l'état de pureté sous forme d'une masse pulvérulente, opaque et d'un très-beau blanc ; on la pèse après le refroidissement.

Ce mode de dosage est exact et très-expéditif ; ce qui le rend surtout avantageux, c'est l'état particulier qu'affecte l'alumine précipitée dans ces conditions ; elle est compacte, nullement gélatineuse et se dépose avec beaucoup de rapidité. Il en résulte que l'alumine est facile à recueillir sur le filtre, où elle n'occupe, même mélangée avec le soufre, qu'un volume six fois moindre que celui du précipité produit par l'ammoniaque. Aussi quelques lavages suffisent pour la débarrasser complètement des matières solubles entraînées.

(M. CHANCEL.)

L'alumine, à l'état de corindon (saphir, rubis), présente une densité telle qu'elle est insoluble dans les acides, même après avoir été maintenue en fusion avec du carbonate de soude ou de potasse. Dans un cas semblable, il faut pulvériser le corindon à analyser, dans un mortier d'acier, passer la poudre obtenue à travers un tamis de soie à mailles excessivement serrées, et faire digérer cette poudre dans l'acide chlorhydrique afin d'enlever les parcelles métalliques qui auraient pu être détachées du mortier. Le produit, lavé et desséché, est ensuite fondu, dans un creuset de platine, avec sept fois son poids de bisulfate de potasse. La masse refroidie est traitée par l'eau qui donne une dissolution dans laquelle on précipite l'alumine par l'une des méthodes précédentes. Comme l'alumine ainsi obtenue contient ordinairement du bisulfate de potasse, il est nécessaire de la redissoudre dans l'acide chlorhydrique et de précipiter de nouveau cette dissolution.

Séparation de l'alumine et de la magnésie. — Ordinairement on opère la

séparation quantitative de l'alumine et de la magnésie par le procédé suivant : La dissolution de ces deux oxydes est additionnée d'une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque en quantité assez forte pour empêcher la précipitation de la magnésie par un alcali, et on précipite l'alumine par l'ammoniaque, le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'alumine précipitée, retenant encore une petite quantité de magnésie, il est nécessaire, après plusieurs lavages, de la traiter par le bisulfate de potasse ou mieux par l'hydrate de potasse. On prend donc le précipité d'alumine, on le traite par l'acide chlorhydrique et on fait bouillir la liqueur dans une capsule en y ajoutant un excès de potasse caustique.

L'alumine se dissout complètement, tandis que la magnésie se dépose au fond de la capsule. On la recueille sur un filtre, on la lave à l'eau bouillante et on la dissout dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution est réunie à celle dans laquelle l'alumine avait été précipitée par l'ammoniaque au début de l'analyse. Le mélange de ces deux liqueurs renferme toute la magnésie que l'on peut doser par l'une des méthodes que nous avons indiquées précédemment.

Il ne reste plus qu'à doser l'alumine dissoute dans la potasse. On ajoute à cette dissolution de l'acide chlorhydrique en excès, et on précipite l'alumine au moyen d'un des réactifs mentionnés plus haut.

Une autre méthode consiste à traiter la dissolution de la matière à analyser par un excès de carbonate de baryte; en ayant soin d'ajouter du carbonate de potasse ou de soude lorsque la liqueur est acide. L'alumine se précipite seule. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on élimine la baryte à l'aide de l'acide sulfurique et on traite la dissolution par le sulfhydrate d'ammoniaque. La dissolution qui renferme la magnésie, est traitée par l'acide sulfurique, saturée par l'ammoniaque et additionnée de phosphate de soude.

Quand l'alumine et la magnésie sont en dissolution dans l'acide azotique, on peut effectuer la séparation de ces deux oxydes de la manière suivante : On évapore la dissolution à siccité, on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, on humecte la masse avec de l'azotate d'ammoniaque et on chauffe. Cette opération répétée plusieurs fois, ne doit être arrêtée qu'au moment où il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales. La masse, reprise par l'eau, donne un résidu d'alumine et une dissolution de magnésie dans laquelle l'ammoniaque ne doit produire aucun précipité. (M. H. DEVILLE.)

Séparation de l'alumine et de la chaux. — La séparation quantitative de l'alumine et de la chaux s'effectue ordinairement en saturant par l'ammoniaque pure la dissolution de ces deux bases. On doit recueillir le précipité et le laver rapidement, en évitant le contact de l'air, afin que la chaux n'absorbe pas l'acide carbonique et ne forme pas ainsi un précipité cristallin qui rendrait l'alumine impure. Le précipité, après avoir été calciné, ne doit pas faire effervescence avec les acides; s'il en est autrement, il contient du carbonate de chaux. Dans ce cas, il faut redis-

soude cette alumine dans l'acide chlorhydrique et précipiter cette dissolution par l'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur filtrée, réunie à la première, est traitée par l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux.

Le procédé qui a été indiqué pour séparer l'alumine et la magnésie par l'azotate d'ammoniaque, peut également être appliqué à la séparation de l'alumine et de la chaux. (M. H. DEVILLE.)

Séparation de l'alumine, de la magnésie et de la chaux. — On effectue cette séparation en traitant la dissolution des trois bases par le chlorhydrate d'ammoniaque et en ajoutant à la liqueur de l'ammoniaque parfaitement pure pour précipiter l'alumine qu'on recueille et qu'on lave rapidement sur un filtre en évitant le contact de l'air. Mais il se précipite toujours une petite quantité de magnésie; il est donc nécessaire de redissoudre le précipité dans la potasse caustique et d'opérer ainsi qu'il a été dit plus haut. Dans la première liqueur, on précipite la chaux à l'état d'oxalate; le liquide filtré qui contient la magnésie, joint à la liqueur séparée du second traitement de l'alumine, est alors traité par la méthode ordinaire qui indique la quantité de magnésie que renfermait la substance à analyser.

Une méthode moins compliquée consiste à ajouter de l'ammoniaque, puis du chlorhydrate d'ammoniaque, et à faire bouillir pour chasser l'ammoniaque devenue libre. L'alumine est complètement précipitée, tandis que la magnésie et la chaux restent dissoutes. Mais l'alumine qui se sépare ainsi, présente un aspect transparent et gélatineux, de manière que lorsqu'on veut la laver, elle bouche complètement les pores du filtre. Il faut, dans ce cas, laisser égoutter l'alumine sur un filtre, sans la laver et l'exposer sur l'entonnoir même à l'action d'une faible chaleur, jusqu'à ce que le précipité soit devenu à moitié sec et se soit, en se contractant, réduit à un volume bien plus petit que celui qu'il occupait : le lavage peut alors s'effectuer avec facilité. La magnésie et la chaux sont séparées et dosées par les méthodes ordinaires. Par ce procédé, on n'a pas besoin de se préserver aussi rigoureusement du contact de l'air; en effet, même lorsqu'il s'est formé du carbonate de chaux qui s'est mélangé avec le précipité, ce carbonate de chaux se décompose complètement et se dissout par l'ébullition avec le chlorhydrate d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

Séparation de l'alumine et de la strontiane. — La séparation de l'alumine et de la strontiane peut être opérée comme celle de l'alumine et de la chaux, en précipitant, dans une liqueur étendue, l'alumine par l'ammoniaque et en évitant le contact de l'air pour empêcher la formation du carbonate de strontiane qui se précipiterait avec l'alumine.

On peut également employer le chlorhydrate d'ammoniaque pour séparer l'alumine et la strontiane.

Séparation de l'alumine et de la baryte. — La séparation de l'alumine s'effectue facilement à l'aide de l'acide sulfurique qui précipite la baryte. On dose, dans la liqueur filtrée, l'alumine par les méthodes ordinaires.

Séparation de l'alumine, de la lithine, de la soude et de la potasse. — Cette séparation doit être opérée à l'aide de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine et laisse une liqueur qui est filtrée et évaporée. Le résidu, après avoir été calciné, est traité par les méthodes qui ont été indiquées pour le dosage des bases alcalines.

Séparation de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins. — On sursature par l'ammoniaque la dissolution du mélange à analyser, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un peu d'ammoniaque, et on fait bouillir; l'alumine se précipite seule, à l'état gélatineux. On opère le lavage de l'alumine, ainsi qu'il a été dit plus haut, après l'avoir desséchée. Dans la dissolution filtrée, on sépare la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, et, après avoir concentré par évaporation la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un petit volume, on sépare la magnésie des oxydes alcalins au moyen d'une dissolution concentrée de carbonate neutre d'ammoniaque. Dans cette méthode, il n'est pas nécessaire, après la précipitation par l'ammoniaque, de préserver avec soin la liqueur du contact de l'air pour éviter la formation du carbonate de chaux.

CHLORURE D'ALUMINIUM. Al^3Cl^3 .

Al ³	341,80	20,45
Cl ³	1329,60	79,55
	<hr/>	<hr/>
	1671,40	100,00

Le chlorure d'aluminium est solide, volatil, d'une couleur légèrement jaune. Il est très-soluble dans l'eau; il répand, à l'air, des 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.

Une dissolution de chlorure d'aluminium se décompose par l'évaporation en alumine et en acide chlorhydrique: aussi ne peut-on jamais obtenir le chlorure d'aluminium anhydre en évaporant à sec une dissolution d'alumine dans l'acide chlorhydrique.

En maintenant à une température qui dépasse 350°, dans un tube fermé aux deux bouts, une dissolution d'alumine dans un grand excès d'acide chlorhydrique, on obtient de petits cristaux d'alumine anhydre ou hydratée, suivant les circonstances. (M. DE SÉNARMONT.)

Le chlorure d'aluminium se combine avec l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré et le gaz ammoniac. Cette dernière combinaison contient 1 équivalent de chlorure d'aluminium et 3 équivalents d'ammoniaque. (M. PERSOZ.)

Le chlorure d'aluminium peut se combiner avec quelques protochlorures pour former une série de composés fusibles à une basse température, volatils au rouge sans altération, et dont la composition se repré-

sente par la formule Al^2Cl^3, MCl . Ce sont des *spinelles chlorés*. Ces composés s'obtiennent avec facilité; il suffit, en effet, de mélanger du chlorure d'aluminium avec la moitié de son poids de sel marin pour obtenir le composé de sodium de cette série. Une simple distillation le donne pur.

(M. H. DEVILLE.)

Liquéfié par la chaleur, le chlorure d'aluminium est aisément décomposé par le courant électrique en chlore et en aluminium.

(BUFF.)

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 Oerstedt qui l'a préparé en suivant une méthode dont le principe avait été indiqué par Gay-Lussac et Thenard. Le chlore seul ne décompose pas l'alumine; mais si on soumet à l'action du chlore sec, sous l'influence de la chaleur, l'alumine préalablement mélangée de charbon, il se forme du chlorure d'aluminium et de l'oxyde de carbone; on voit que, dans cette expérience, on fait intervenir deux affinités, celle du chlore pour l'aluminium et celle du carbone pour l'oxygène.

Cette préparation peut être faite dans un tube de porcelaine, où l'on introduit un mélange intime d'alumine et de noir de fumée; mais on ne peut opérer ainsi que sur une quantité très-limitée de matière; il vaut mieux préparer le chlorure d'aluminium dans une cornue de grès tubulée qu'on remplit du mélange d'alumine et de charbon; le chlore est amené par un tube qui plonge jusqu'au fond de la cornue.

On commence par faire de petites boulettes d'alumine, de noir de fumée et d'huile, que l'on calcine fortement dans un creuset, afin de décomposer la ma-

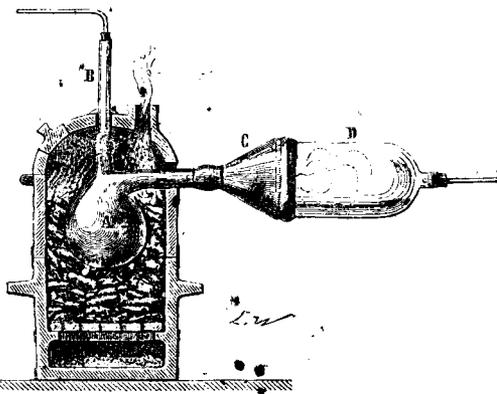


Fig. 144.

tière grasse et de chasser complètement l'humidité. On introduit ensuite ces boulettes dans la cornue de grès (*fig. 144*) qui est chauffée au rouge vif; on fait arriver par la tubulure un courant de chlore bien sec; le col de la cornue, communiqué avec une allonge où se condense une partie du chlorure d'aluminium: il faut avoir soin de déboucher de temps en temps le col de la cornue, qui est obstrué assez rapidement par le chlorure d'aluminium qui s'y condense. Le chlo-

rure d'aluminium obtenu doit être renfermé aussitôt dans des flacons à l'émeri bien secs.

Pour préparer en grand le chlorure d'aluminium destiné à la fabrication de l'aluminium, M. H. Deville remplace le mélange d'huile, de charbon et d'alumine par un mélange d'alumine et de goudron, la cornue tubulée par une cornue à gaz et le récipient en verre par une petite chambre en briques, recouverte en faïence vernissée.

L'alumine provient de la calcination de l'alun ammoniacal contenant 11 p. 100 d'alumine. La calcination s'effectue dans les pots qui servent à préparer le noir animal. L'alun, une fois calciné au rouge vif, est pulvérisé et mélangé avec du goudron de houille. Après la cessation des fumées de goudron qui portent très-vite la température du four à un point très-élevé, on enlève les pots, et autant que possible, on emploie le charbon alumineux pendant qu'il est encore chaud. Ce charbon est dur, luisant; il est poreux et crevassé comme la pierre ponce; il contient du soufre, de l'acide sulfurique, un peu de fer, de l'acide phosphorique en petite quantité, une proportion notable de chaux provenant de l'alun, dans lequel elle existe sans doute à l'état de sulfate de chaux, enfin de la potasse qui entre toujours dans la composition du kaolin et même des argiles avec lesquelles on fabrique l'alun.

Le courant de chlore est fourni par une batterie de huit bombonnes, contenant chacune 45 litres d'acide chlorhydrique; on en charge quatre toutes les vingt-quatre heures, pendant que les quatre autres se refroidissent. En réalité, le chlore ne vient jamais que de quatre bombonnes à la fois. Le gaz se rend, au moyen de tuyaux de plomb refroidis par un courant d'eau, dans une bouteille de plomb contenant de l'acide sulfurique, et traverse une bombonne de chlorure de calcium avant de se rendre à la cornue à gaz.

Cette cornue à gaz, de 300 litres environ, est coupée à sa partie béante de manière à diminuer sa hauteur d'au moins 30 à 40 centimètres. Elle est placée verticalement dans une cheminée (*fig. 145*), où pénètre la flamme produite dans un foyer F; cette flamme est renversée par l'autel P et circule autour de la cornue au moyen d'une colimaçon N. A sa partie inférieure, la cornue est percée d'une ouverture carrée de 2 décimètres de côté que l'on peut fermer par une brique maintenue au contact des bords de l'ouverture par une vis de pression V. Un tube de porcelaine traversant les parois du fourneau et venant percer la cornue en O, porte le chlore jusqu'au centre de la couche de charbon alumineux. Ce tube de porcelaine est garanti contre l'action de la flamme par un creuset de terre percé à son fond qu'il traverse; de plus, ce creuset est rempli d'un mélange de terre et de sable. A sa partie supérieure, la cornue est fermée par une plaque Z en briques réfractaires, au centre de laquelle on a pratiqué une ouverture carrée K de 10 à 12 centimètres de côté; c'est par là que l'on verse le charbon alumineux au fur et à mesure qu'il disparaît. Enfin une ouverture Y, placée à 30 centimètres au-dessous de la plaque Z,

donne issue aux vapeurs qu'un creuset de terre, à fond coupé et luté contre cette ouverture, conduit dans la chambre de condensation L.

La chambre L est un parallépipède rectangle, dont la base a envi-

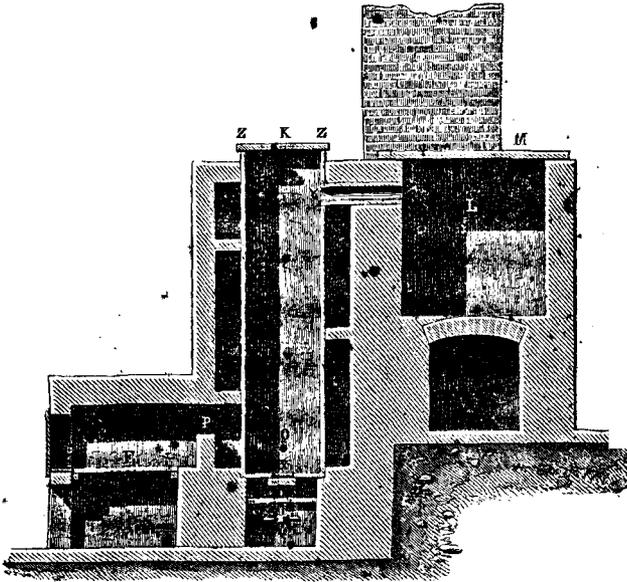


Fig. 145.

ron 1 mètre carré et dont la hauteur est de 1^m,20. Elle a une paroi en briques commune avec le four : ce qui contribue à la maintenir à une température assez élevée. Toutes les autres parois doivent être très-peu épaisses, en briques à peine garnies de mortier, et la base doit reposer sur une voûte bien évidée.

Le toit M est mobile et formé par une ou plusieurs plaques de faïence vernissée. L'intérieur de la chambre doit être également tapissé avec ces plaques, qu'on use les unes contre les autres pour éviter les fuites : on les assujettit avec du lut gras à l'argile. Une ouverture de 2 à 3 décimètres carrés, placée à la partie inférieure de la chambre, la met en communication avec des tuyaux mobiles en bois, garnis de plomb intérieurement, dans lesquels on trouve une certaine quantité de chlorure d'aluminium entraîné, et qui s'ouvrent au moyen d'une ouverture étroite, dans une cheminée d'un bon tirage. Il faut ménager dans ces tuyaux un registre qui permette d'interrompre plus ou moins complètement la communication de la cheminée d'appel avec l'appareil à chlorure d'aluminium.

Avant de faire fonctionner cet appareil, il faut en sécher avec le plus grand soin les diverses parties, surtout la chambre de condensation, dans laquelle on introduit des fourneaux pleins de charbons secs et bien enflammés jusqu'à ce que les parois cessent d'exhaler de

l'humidité à l'extérieur et soient fortement chauffées à l'intérieur. On monte lentement la chaleur de la cornue en mettant dans le foyer des escarbilles et ajoutant peu à peu de la houille. La cornue est laissée ouverte en Z jusqu'à ce qu'on juge qu'elle est bien sèche, et on l'emplit de charbon alumineux récemment calciné et presque rouge. On pose alors la plaque Z et l'on pousse le feu jusqu'à ce que la cornue soit partout au rouge sombre bien caractérisé. On fait enfin arriver le chlore, mais on ne bouche l'ouverture K et on ne laisse les gaz pénétrer dans la chambre de condensation que lorsque les fumées de chlorure d'aluminium paraissent très-abondantes à l'ouverture K.

Lorsque l'opération marche bien, on trouve presque tout le chlorure d'aluminium adhérent en une masse solide et très-dense contre la plaque M.

Quand le chlorure d'aluminium n'est pas pur, on le chauffe dans un vase en terre ou en fonte, avec de petits clous ou de la tournure de fer. Dès que l'acide chlorhydrique, l'hydrogène et les gaz permanents sont sortis de l'appareil, on le ferme et on continue de chauffer, ce qui produit une légère pression sous l'influence de laquelle le chlorure d'aluminium fond et entre en contact immédiat avec le fer. Le perchlorure de fer, qui est aussi volatil que le chlorure d'aluminium, se transforme en protochlorure, qui est beaucoup plus fixe, et le chlorure d'aluminium se purifie d'une manière si complète, qu'il cristallise, par volatilisation, en gros prismes transparents et incolores. Une simple distillation dans l'hydrogène complète la purification.

CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM.

Le chlorure double d'aluminium et de sodium, qui sert à la fabrication de l'aluminium, est une substance fusible à 200 degrés environ et cristallisable par le refroidissement.

A l'état de pureté, il est tout à fait incolore, et il faut éviter surtout qu'il ne contienne du fer qui le colore en jaune.

C'est à cause de cet inconvénient qu'on doit donner la plus grande attention au choix de l'alumine et à la confection des vases où se fait sa transformation au moyen du chlore. Le chlorure double est un produit très-peu altérable lorsqu'il est en masses compactes, et on le manie avec la plus grande facilité, à cause de sa fixité absolue à la température ordinaire, ce qui lui enlève toute odeur. Pour fabriquer le chlorure double d'aluminium et de sodium, on introduit un mélange de sel marin et de charbon alumineux dans un appareil semblable à celui qui sert à la fabrication du chlorure simple. M. H. Deville remplacé la cornue à gaz par un appareil plus petit en terre, lequel doit être porté à une température très-élevée par le foyer F que l'on transporte à la partie supérieure.

La chambre I peut être remplacée par un simple vase conique en terre, où le chlorure vient couler en se condensant.

BROMURE D'ALUMINIUM. Al^2Br^3 .

Le bromure d'aluminium existe à l'état anhydre ou à l'état hydraté. Le bromure d'aluminium anhydre se prépare en faisant passer de la vapeur de brome sur un mélange d'aluminium et de charbon chauffé au rouge vif, ou en chauffant dans un tube de verre de l'aluminium pur dans du brome à une température rouge; il y a, dans ce dernier cas, dégagement de chaleur et de lumière, et le produit se condense sous la forme d'un liquide qui se concrète en se refroidissant. Il ressemble beaucoup au chlorure d'aluminium. Il est incolore et cristallisé. Il est encore plus délicuescent que le chlorure d'aluminium: il fond à 93° ; mais il est susceptible d'une surfusion prolongée bien au-dessous de cette température, à laquelle la masse revient lorsque la solidification s'opère. Sa densité à l'état solide est 2,54. Son point d'ébullition est de 260 degrés: (DEVILLE.) Le bromure d'aluminium hydraté prend naissance quand on fait dissoudre l'alumine dans l'acide bromhydrique ou que l'on précipite une dissolution de sulfate d'alumine par du bromure de baryum. La dissolution, soumise à l'évaporation, donne des aiguilles qui se décomposent lorsqu'on veut éliminer leur eau de cristallisation.

IODURE D'ALUMINIUM. Al^2I^3 .

L'iodure d'aluminium anhydre s'obtient en chauffant dans un tube de verre de l'aluminium pur avec de l'iode à une température voisine du rouge.

L'iodure d'aluminium est une matière solide, cristallisable par fusion, incolore et fusible à 125° degrés. Sa densité à l'état solide est de 2,63, ce qui indique une contraction bien moins considérable que la contraction du bromure correspondant.

L'iodure d'aluminium bout à 350° degrés, et à cette température, ou plutôt à quelques degrés au-dessus, il détone par son mélange avec l'air. Ainsi la vapeur d'iodure d'aluminium mélangée d'air, fait explosion à l'approche d'un corps enflammé, et même il pourrait arriver des accidents si l'on ne prenait pas des précautions en le distillant dans un gaz inerte: la cornue où l'on ferait l'opération dans l'air, volerait en éclats. Cette vapeur arrivée au contact de l'air et légèrement surchauffée, brûle avec une flamme blanche en donnant de l'iode et de l'alumine. Il est évident, d'après cela, que l'iode et l'aluminium sont très-facilement séparables par l'action de la chaleur. (DEVILLE.)

On obtient l'iodure d'aluminium à l'état d'hydrate en dissolvant l'alumine en gelée dans l'acide iodhydrique: cet hydrate se décompose lorsqu'on veut le priver d'eau.

FLUORURE D'ALUMINIUM. Al^2F_6 .

Al^2	341,80	32,3
F_6	712,50	67,7
	<hr/>		<hr/>
	1054,30	100,0

Le fluorure d'aluminium n'est volatil qu'au rouge blanc. Il cristallise en rhomboèdres de $88^{\circ},30$. Il est insoluble dans l'eau et inattaquable par tous les acides, même par l'acide sulfurique bouillant qui en dégage à peine quelques traces d'acide fluorhydrique. La potasse dissoute et bouillante n'exerce qu'une action insensible sur cette combinaison qu'il faut nécessairement traiter par le carbonate de soude fondu au rouge clair pendant longtemps si l'on veut la dissoudre : toutefois, pendant cette opération, il se volatilise du fluorure de sodium.

Le fluorure d'aluminium n'existe pas seulement à l'état anhydre, on peut l'obtenir à l'état hydraté. Lorsqu'on traite à chaud l'acide hydrofluosilicique par un léger excès d'alumine ou de kaolin de manière à être sûr que la saturation soit complète, il ne reste plus d'acide hydrofluosilicique en dissolution, mais il s'y trouve du fluorhydrate d'alumine ou du fluorure d'aluminium hydraté.

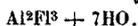
Avant que cette transformation soit effectuée et quand la liqueur est encore fortement chargée d'acide, si on la traite par l'alcool concentré, on précipite une matière huileuse qui se concrète bientôt en cristallisant et qui est une sorte d'acide hydrofluoaluminique : elle a pour composition :



Si l'on évapore la liqueur acide au lieu de la traiter par l'alcool, il se dégage de l'acide et il reste une matière cristalline qui, lavée à l'eau bouillante et séchée à l'air, a pour composition :



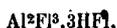
Enfin si l'on sature complètement l'acide hydrofluosilicique faible par l'alumine ou par le kaolin en excès, on obtient une liqueur qui, pendant l'évaporation, ne perd pas d'acide et exhale une faible odeur alcaline : elle dépose, au fur et à mesure qu'elle se concentre, une poudre cristalline qui, séchée à l'étuve, perd un peu d'eau et a pour composition :



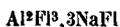
Tous ces composés se transforment au rouge en fluorure d'aluminium que l'on peut volatiliser dans un creuset de platine au rouge blanc.

Il est assez extraordinaire que le fluorure d'aluminium, si insoluble dans l'eau, si parfaitement inattaquable par les acides, se présente dans cette circonstance sous la forme d'un hydrate dissous dans un liquide

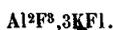
tout à fait neutre. On peut supposer, pour expliquer ce fait, qu'il existe un acide hydrofluoroaluminique ayant pour composition



analogue par conséquent à l'acide hydrofluosilicique et dont la cryolite



serait un sel neutre aussi bien que la cryolite de potasse,



qu'on peut préparer en versant dans un sel de potasse une solution d'alumine dans l'acide fluorhydrique.

Dans ce cas le fluorure d'aluminium soluble ne serait qu'un fluoaluminate neutre d'alumine



ou de l'acide hydrofluoroaluminique $\text{Al}^2\text{F}^3 + 3\text{HF}^1$, dans lequel chaque équivalent d'hydrogène serait remplacé, d'après la règle de formation ordinaire des sels neutres d'alumine, par $\frac{2}{3}$ d'équivalent d'aluminium.

Quant à l'acide hydrofluoroaluminique, on le prépare en partageant une certaine quantité d'acide fluorhydrique, en deux portions égales, qu'on mélange après avoir saturé l'une d'elles par l'alumine.

PRÉPARATION. — On obtient le fluorure d'aluminium hydraté et soluble en soumettant l'acide hydrofluosilicique faible à une digestion prolongée avec un excès d'alumine.

Le fluorure d'aluminium anhydre peut être préparé de différentes manières.

1° On prend de l'alumine calcinée provenant de l'alun ammoniacal pur, puis on l'arrose d'acide fluorhydrique liquide en excès. L'alumine s'échauffe beaucoup et ne change pas d'aspect. On sèche la matière et on l'introduit dans un tube de charbon protégé contre l'action du feu par une enveloppe en terre réfractaire enduite à l'intérieur de terre à creuset : les bouchons qui ferment ces tubes, doivent être également en charbon percé d'un trou pour laisser passer un tube de verre et doivent être lutés avec un peu de terre à poêle délayée et mélangée de bouse de vache. On chauffe au blanc l'appareil après y avoir fait passer un courant d'hydrogène qu'on maintient pendant l'opération pour faciliter la volatilisation du fluorure d'aluminium. Quand le tube est froid, on peut en retirer des cristaux très-beaux et très-volumineux de fluorure d'aluminium.

2° On mélange avec du fluorure de calcium en excès, soit de l'alumine, soit même du kaolin ; après les avoir pulvérisés, on introduit le tout dans des nacelles de charbon et celles-ci dans un tube de charbon convena-

blement garanti contre l'action du feu et de l'air. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et on voit, à la chaleur blanche, se dégager une quantité d'eau très-notable provenant de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'alumine, et distiller, dans les parties encore chaudes du tube, du fluorure d'aluminium que l'on obtient ainsi à l'état cristallisé.

On peut encore l'obtenir à l'état cristallisé par la décomposition du fluorure de silicium au moyen de l'aluminium : dans ce cas, il contient toujours un peu de silicium qu'on enlève facilement au moyen d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique qui dissout très-bien le silicium.

On le prépare très-facilement à l'état amorphe en fondant un mélange de cryolite et de sulfate d'alumine ~~soe~~ équivalent, on obtient du sulfate de soude et du fluorure d'aluminium que l'on sépare au moyen de l'eau.

Le fluorure d'aluminium a été également obtenu en chauffant au rouge blanc la wawellite. (M. H. DEVILLE.)

USAGE. — Le fluorure d'aluminium, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, a été utilisé pour reproduire par voie sèche quelques minéraux artificiels. (M. H. DEVILLE et CARON.)

FLUORURE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM.

Lorsque l'on verse une dissolution de fluorure de potassium dans une dissolution de fluorure d'aluminium en excès, on obtient un fluorure double correspondant à la formule



Cette combinaison se forme également quand on laisse un excès d'alumine en gelée en digestion avec du fluorhydrate de fluorure de potassium.

Il existe un autre fluorure double $Al^2F^3, 3KF$ qui prend naissance lorsque l'on verse peu à peu une dissolution de fluorure d'aluminium dans une dissolution de fluorure de potassium, en laissant cette dernière dissolution en excès. On peut obtenir ce fluorure double en traitant par l'acide fluorhydrique pur en excès 1 partie d'alumine calcinée, et 3 parties de carbonate de potasse, en desséchant le mélange et en l'amenant à fusion.

FLUORURE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM.

Il existe au Groënland un dépôt assez considérable d'un minéral qui a été très-rare, même dans les collections minéralogiques, jusqu'à l'année 1855, époque à laquelle on en apporta quelques tonnes à Copenhague, où il parut sous le nom de *soude minérale* et depuis sous celui de *cryolite*. On en fit, par un procédé très-simple, de l'alumine et de la soude, qui fut en partie convertie en un savon aluminéux et alcalin.

C'est en 1855 que M. le docteur Percy en Angleterre, et presque à la même époque M. H. Rose, en Allemagne, retirèrent l'aluminium de cette substance dont la formule correspond à $Al^2F^{13}, 3NaF$, et que M. H. Deville a reproduite artificiellement en versant l'acide fluorhydrique pur en excès sur 1 partie d'alumine calcinée et 3 parties de carbonate de soude. En desséchant et fondant le mélange, on obtient une matière lipide et homogène qui présente tous les caractères extérieurs de la cryolite fondue. Cette cryolite, artificielle comme la cryolite naturelle, donne de l'aluminium lorsqu'on la réduit par le sodium, elle en donne encore sous l'influence d'un courant électrique.

La cryolite s'obtient aussi en traitant le fluorure de sodium par le fluorure d'aluminium hydraté; elle se précipite à l'état pulvérulent.

(M. H. DEVILLE.)

FLUORURE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM.

On obtient ce sel double en faisant dissoudre l'alumine en gelée dans le fluorure d'ammonium. La dissolution de ce sel, soumise à l'évaporation dans un vase de platine, laisse dégager de l'ammoniaque et du fluorhydrate de fluorure d'ammonium: le résidu est formé de fluorure d'aluminium basique indécomposable par la chaleur.

AUTRES FLUORURES DOUBLES.

On a encore obtenu un fluorure d'aluminium et de cuivre, un fluorure d'aluminium et de nickel, et un fluorure d'aluminium et de zinc: mais ces combinaisons salines ont été peu étudiées jusqu'ici.

HYDROFLUOBORATE D'ALUMINE.

On obtient ce sel par double décomposition, en mêlant une dissolution d'hydrofluoborate de soude avec une dissolution de chlorure d'aluminium; il se forme un précipité qui reste en partie en dissolution dans la liqueur acide qui s'est formée. L'hydrofluoborate d'alumine, soumis à l'action de la chaleur, dégage du fluorure de bore et abandonne un résidu de borate d'alumine.

HYDROFLUOSILICATE D'ALUMINE.

L'hydrofluosilicate d'alumine est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution, évaporée, donne une gelée transparente, incolore, qui se fendille pendant la dessiccation et devient jaunâtre, mais sans perdre sa translucidité; l'eau la redissout en totalité, bien que lentement. L'hydrofluosilicate d'alumine est obtenu en faisant dissoudre l'alumine en gelée dans l'acide hydrofluosilicique.

SULFURE D'ALUMINIUM. Al^2S^3 .

On produit le sulfure d'aluminium en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur l'alumine chauffée au rouge.

Ce sulfure est fusible; l'eau le décompose avec vivacité en produisant de l'alumine hydratée soluble dans les acides et de l'acide sulfhydrique; ce corps peut, comme les autres sulfures décomposables par l'eau, jouer un rôle dans la formation des eaux sulfureuses naturelles. (FREMY.)

PHOSPHURE D'ALUMINIUM.

Le phosphure d'aluminium prend naissance lorsqu'on chauffe l'aluminium dans des vapeurs de phosphore ou dans un courant d'hydrogène phosphoré gazeux; cette combinaison s'effectue avec dégagement de lumière. Le phosphure d'aluminium est d'un gris noirâtre, pulvérulent; à l'air, il répand une odeur d'hydrogène phosphoré; il se décompose au contact de l'eau, absorbe de l'oxygène et dégage de l'hydrogène phosphoré. (BERZELIUS.)

CYANURE ET SULFOCYANURE D'ALUMINIUM.

Le cyanure n'a pas encore été obtenu.

Le sulfo-cyanure d'aluminium Al^23CyS se prépare directement en faisant dissoudre l'alumine en gelée dans l'acide sulfo-cyanhydrique. La dissolution de ce sel ne peut pas être évaporée sans décomposition: il se dégage de l'acide sulfo-cyanhydrique et il se dépose de l'acide persulfo-cyanhydrique. (M. RAMMELSBURG.)

AZOTATE D'ALUMINE. $Al^2O^3, 3AzO^5$.

La dissolution d'alumine dans l'acide azotique, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux rayonnés d'azotate d'alumine qui, par une dessiccation rapide, se transforment en une masse gommeuse. Ce sel est soluble dans l'alcool, déliquescent, décomposable par la chaleur. Une dissolution d'azotate d'alumine, traitée par l'ammoniaque, laisse déposer un sous-sel de forme pulvérulente.

PERCHLORATE D'ALUMINE. $Al^2O^3, 3ClO^7$.

Le perchlorate d'alumine est un sel incristallisable, très-déliquescent, soluble dans l'alcool.

CHLORATE D'ALUMINE. $Al^2O^3, 3ClO^5$.

Le chlorate d'alumine est un sel déliquescent, qui, projeté sur des charbons incandescents, détone à peine, mais brûle avec une flamme violette. On l'obtient en précipitant, à chaud, une dissolution d'hydrofluosilicate d'alumine par une dissolution de chlorate de potasse.

BROMATE D'ALUMINE. $Al^2O^3, 3BrO^5$.

Le bromate d'alumine est une masse transparente, déliquescente, que l'on obtient soit en saturant l'acide bromique par l'alumine en gelée,

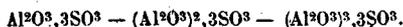
soit en précipitant le bromate de potasse par l'hydrofluosilicate d'alumine.

• IODATE D'ALUMINE. $Al_2O_3, 3IO_3$.

L'iodate d'alumine est un sel déliquescent qui, desséché dans le vide, se présente sous la forme d'une masse transparente dans laquelle se trouvent quelques cristaux. On le prépare comme le sel précédent.

SULFATES D'ALUMINE.

• L'acide sulfurique se combine avec l'alumine en plusieurs proportions, et forme une série de sels dont les plus importants sont représentés par les formules suivantes :



• Sulfate neutre d'alumine. $Al_2O_3, 3SO_3$.

Al ₂ O ₃	61,80	29,97
3SO ₃	1500,00	78,08
	2141,80	100,00

Le sulfate d'alumine, qui a pour formule $Al_2O_3, 3SO_3$, est considéré comme le sulfate neutre ; il cristallise en petites lamés minces, flexibles, 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. On le prépare en unissant directement l'alumine à l'acide sulfurique ; on l'obtient sous forme de tables incolores en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique chaud, et en abandonnant la liqueur au refroidissement. Lorsqu'on fait cristalliser le sulfate neutre d'alumine à une basse température, il retient 27 équivalents d'eau.

Une dissolution de sulfate d'alumine mise en ébullition avec du zinc, dégage de l'hydrogène en même temps qu'il se forme un sous-sulfate d'alumine insoluble.

Depuis plusieurs années, on commence à remplacer, dans quelques fabriques de toiles peintes, l'alun par le sulfate d'alumine, dont l'emploi est plus économique. En effet, le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque contenus dans l'alun ne jouent aucun rôle dans les opérations de la teinture ; ces sels ne sont employés que pour rendre plus facile la purification des sels d'alumine par cristallisation.

Pour préparer le sulfate d'alumine en grand, on traite l'argile par l'acide sulfurique. On choisit pour cette préparation une argile aussi peu ferrugineuse que possible (le kaolin de Cornouailles, par exemple) ; on la maintient pendant plusieurs heures à une température de 300° envi-

ron; on la pulvérise et on la fait chauffer avec de l'acide sulfurique. Le produit traité par l'eau fournit une dissolution de sulfate d'alumine, contenant toujours une certaine quantité de fer. Pour purifier le sulfate d'alumine, on précipite le fer par le cyanoferrure de potassium; la dissolution filtrée et évaporée donne une masse que l'on fait fondre et que l'on coule sur des plaques de plomb relevées sur les bords.

Le bleu de Prusse résultant de l'action du cyanoferrure de potassium sur le sel de fer contenu dans le sulfate d'alumine impur est converti au moyen de lessives de soude en cyanoferrure de sodium qui sert à purifier de nouvelles quantités de sulfate d'alumine. Comme les argiles contiennent de la potasse, il arrive souvent que lorsqu'on évapore leur dissolution dans l'acide sulfurique, les premiers cristaux qui se déposent sont de l'alun à base de potasse.

Jusqu'à présent on ne connaît aucun moyen économique de retirer le sulfate d'alumine pur des schistes alumineux. On ne peut en séparer le fer par des procédés vraiment industriels qu'en faisant passer le sulfate d'alumine à l'état de sel double par l'addition d'un sel de potasse ou d'ammoniaque.

SULFATES D'ALUMINE BASIQUES.

Le sulfate d'alumine bibasique $(Al^2O^3)^2, 3SO^3$ peut être obtenu en faisant digérer une dissolution concentrée de sulfate neutre d'alumine avec de l'alumine hydratée.

On prépare le sulfate d'alumine tribasique $(Al^2O^3)^3, 3SO^3$ en précipitant le sulfate d'alumine par une petite quantité d'ammoniaque; il se forme une poudre blanche de sulfate d'alumine basique qui contient 9 équivalents d'eau. Ce sel se rencontre dans la nature et constitue l'espèce minéralogique connue sous le nom de *webstérite*. Le sulfate basique d'alumine peut se combiner en différentes proportions avec l'alumine et produit alors d'autres sels basiques.

ALUNS.

Les deux séries de bases salifiables, qui correspondent aux formules $MO - M^2O^3$, peuvent, en se combinant à l'acide sulfurique, former deux classes de sulfates neutres :



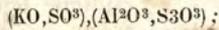
dont la composition peut être représentée ainsi :

Exemples :

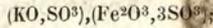
$KO, SO^3;$	$Fe^2O^3, 3SO^3;$
$NaO, SO^3;$	$Al^2O^3, 3SO^3;$
$MnO, SO^3;$	$Cr^2O^3, 3SO^3;$
$FeO, SO^3;$	$Mn^2O^3, 3SO^3.$

On donne le nom d'*aluns* aux sulfates doubles, formés par les combi-

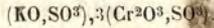
naisons d'un sulfate de la première classe avec un sulfate de la seconde. Ainsi l'alun d'alumine et de potasse aura pour formule :



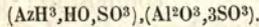
l'alun de fer et de potasse sera



l'alun de potasse et de chrome sera représenté par



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 NaO, SO^3 , et même par le sulfate d'ammoniaque : ainsi l'alun que l'on nomme *alun ammoniacal* a pour formulé :



Les aluns cristallisent tous en cubes ou en octaèdres.

Tous les aluns contiennent le même nombre d'équivalents d'eau, qui s'élève à 24. Les aluns à base d'ammoniaque font seuls exception ; ils cristallisent avec 25 équivalents d'eau (Pelouze). Ce fait s'explique facilement. On se rappelle, en effet, que tous les sels ammoniacaux formés par les oxacides contiennent 1 équivalent d'eau qui est nécessaire à leur existence : le sulfate d'ammoniaque n'est pas $\text{AzH}^3, \text{SO}^3$, mais bien $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3$; on comprend alors que le sulfate d'ammoniaque $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3$, en formant des aluns, augmente de 1 équivalent la quantité d'eau contenue ordinairement dans cette classe de sels.

ALUN DE POTASSE. $(\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3), 24\text{HO}$.

KO.....	588,93	8,24
Al ² O ³	641,80	10,82
4SO ³	2000,00	33,72
24HO.....	2700,00	47,22
	<hr/>		<hr/>
	5930,73		100,00

Ce sel est blanc, sa saveur est astringente, et sa réaction acide. Sa densité est représentée par 1,71.

La solubilité de l'alun a été déterminée à diverses températures :

100 parties 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, exposé à l'air, s'effleurit très-lentement. Il peut cristalliser en

octaédres (*fig. 147 et 148*) ou en cubes. Une dissolution concentrée d'alun dans l'eau bouillante laisse déposer des cristaux octaédriques. L'alun

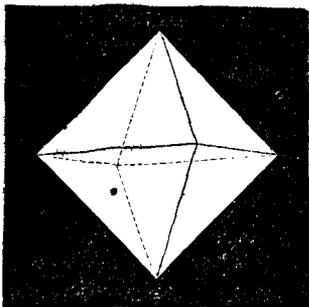


Fig. 146.

cubique tend surtout à se former sous l'influence d'un excès d'alumine et à une température qui n'excède pas 40 ou 50°. En dissolvant l'alun octaédrique dans de l'eau à 40 ou 45°, ajoutant du carbonate de potasse jusqu'à ce que le précipité cesse de se dissoudre en totalité, et faisant cristalliser à une douce chaleur la liqueur filtrée, on obtient de l'alun cubique exempt de fer et aussi pur que celui qu'on retire de l'alunite.

L'alun cubique possède la même composition que l'alun octaédrique, et lorsqu'on le dissout dans l'eau froide, il se dépose par l'évaporation spontanée des cristaux d'alun octaédrique. (M. H. LÖEWEL.) Souvent ces

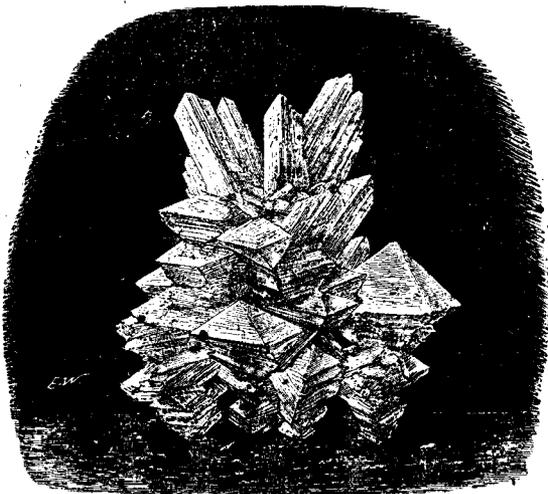


Fig. 147.

deux formes se combinent, et les faces du cube remplacent les angles solides de l'octaèdre.

Lorsqu'on fait dissoudre 2 parties d'alun dans 1 partie d'eau bouillante et qu'on laisse refroidir cette dissolution dans un ballon que l'on a bouché, la dissolution ne cristallise pas ; mais dès qu'on enlève le bouchon, on voit se former à la partie supérieure du liquide des octaédres volumineux qui augmentent rapidement, et déterminent bientôt la solidification de la liqueur : dans ce cas, la dissolution d'alun se comporte comme celle du sulfate de soude.

(M. H. LÖEWEL.)

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*. En continuant à le chauffer, il perd de l'eau, se boursoufle beaucoup et forme une espèce de champignon volumineux et opaque (*fig. 148*); employé en médecine, comme caustique, sous le nom d'*alun calciné*.

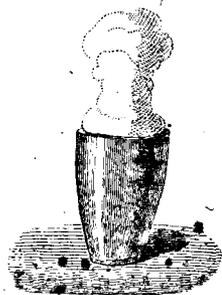


Fig. 148.

L'alun, maintenu à 100°, perd d'abord 10 équivalents d'eau; à la température de 120°, il dégage de nouveau 9 équivalents d'eau; on obtient ainsi de l'alun retenant 5 équivalents d'eau qui peut supporter une température de 160° sans se déshydrater. (M. HERTWIG.) Porté à 180°, il perd 4 équivalents d'eau; il reste alors un sel contenant 1 équivalent d'eau, qui dégage encore 1/2 équivalent d'eau à 200°. L'alun desséché à 200° retient donc 1/2 équivalent d'eau.

L'alun, dissous dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, se précipite par le refroidissement avec 3 équivalents d'eau seulement.

Si l'on chauffe l'alun à une température élevée, on le décompose complètement. Le résidu de cette décomposition est un mélange d'alumine et de sulfate de potasse. A une chaleur très-intense, le sulfate de potasse est lui-même décomposé par l'alumine, et le résidu est alors formé d'alumine et 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.

ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION DE L'ALUN.

Il existe à Pouzzoles, près de Naples, une roche contenant de l'alun tout formé qui se présente sous forme d'efflorescences à la surface du sol; on pulvérise cette roche et on la soumet à l'action de l'eau: les liqueurs laissent déposer par l'évaporation des cristaux octaédriques d'alun.

La production naturelle de l'alun peut se comprendre facilement. On rencontre dans les mêmes localités des pyrites de fer et des roches feldspathiques, qui contiennent de la potasse. Les pyrites, au contact de l'air, se transforment en sulfate de fer et en sulfate d'alumine acide; ce dernier sel réagit par son acide sur les roches feldspathiques et produit du sulfate de potasse, qui s'unit au sulfate d'alumine et forme l'alun.

On trouve encore en Italie, à la Tofa, près de Civita-Vecchia, une pierre qui porte le nom de *pierre d'alun* ou *alunite*, et qui peut être représentée dans sa composition par de la silice et de l'alun ordinaire, combinés avec un excès d'alumine hydratée. Lorsqu'on soumet cette pierre à

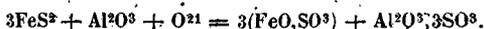
une légère calcination, on déshydrate environ les deux tiers de l'alumine qu'elle contient, et l'on rend cet excès de base insoluble. La chaleur doit être ménagée, car une température trop élevée décomposerait incomplètement l'alun. La pierre d'alun, ainsi calcinée, est abandonnée à l'air, où elle se désagrège; on la traite ensuite par l'eau; les liqueurs, convenablement évaporées, donnent de l'alun pur que l'on nomme *alun de Rome*. Cet alun a presque toujours une faible teinte rougeâtre, qui est due à la présence du peroxyde de fer; cet oxyde à l'état de liberté étant insoluble dans l'eau, ne peut nuire dans les applications de l'alun à la teinture. L'alun de Rome est cristallisé en cubes opaques; sa dissolution, portée au-dessus de 40°, laisse déposer une très-petite quantité d'alun basique, et l'on en retire par l'évaporation des cristaux octaédriques d'alun ordinaire.

FABRICATION DE L'ALUN AU MOYEN DES SCHISTES ALUMINEUX.

La plus grande partie de l'alun que l'on trouve en France, en Allemagne et en Angleterre, s'extrait d'un schiste alumineux contenant du sulfure de fer et des matières bitumineuses; 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 :



Certaines espèces de schistes, exposées à l'air, se transforment spontanément en sulfates. On en forme des tas de 60 mètres environ de longueur sur 14 de largeur et 2 de hauteur. Ces tas reposent sur un sol argileux; ils sont recouverts par un toit et quelquefois même exposés à l'air libre. Ce n'est qu'au bout d'un an au moins que l'oxydation des pyrites est complète. Pour reconnaître l'état de décomposition de la masse, on en éprouve une petite quantité par l'eau et on essaie la dissolution. Si l'on voyait que l'oxydation devint trop rapide et que la masse prit feu, on y ajouterait une nouvelle quantité de pyrite; quand elle se fait au contraire avec trop de lenteur, on y met le feu au moyen de canaux ménagés sous les tas. Lorsque la combustion est achevée, la masse n'occupe plus que la moitié environ de sa hauteur primitive: il ne reste plus qu'à la soumettre à la lixiviation.

En Picardie, où il existe des gites nombreux et puissants de schistes alumineux, connus sous le nom de *terre noire* ou *endre noire*, on en fait des tas qu'on expose à l'air libre et qu'on remue de temps en temps à la pelle, en prenant la précaution d'éteindre le feu, s'il apparaît en quelque point; la masse est ensuite soumise à un lessivage méthodique qui four-

nit des liqueurs à 20° de l'aréomètre et qu'on évapore jusqu'à ce qu'elles marquent 49 ou 50° à chaud. A ce moment, on les coïlle dans des caisses où elles se prennent en *magma*. Avant d'atteindre ce terme, la dissolution laisse cristalliser par le refroidissement une grande quantité de sulfate de fer (vitriol vert).

Le résidu de la *cencre noire*, après avoir été lessivé, est abandonné au contact de l'air, où il se dessèche. Un ouvrier en fait un petit tas auquel il met le feu, la combustion est entretenue en ajoutant chaque jour de nouvelles quantités de résidus. Il donne au tas une hauteur d'un mètre environ sur une longueur de 40 à 50 mètres. La combustion convertit une grande partie du fer en sesqui-oxyde, qui colore la masse en jaune sale. Une nouvelle lixiviation fournit des liqueurs riches en sulfate d'alumine contenant encore des sulfates de sesqui-oxyde et de protoxyde de fer. Ces liqueurs, concentrées au même degré que les dissolutions précédentes, fournissent le *magma rouge* qui sert à préparer l'alun comme le magma précédent (1).

Dans plusieurs localités, les schistes alumineux sont immédiatement soumis à un grillage qui rend leur oxydation plus rapide. Pour opérer ce grillage, on mêle les schistes avec de la houille, lorsqu'ils ne contiennent pas assez de bitume pour être inflammables; on en forme des tas très-étendus en surface, et on y met le feu sur différents points. On doit chercher dans cette opération à produire une chaleur contigue, mais faible; une température trop élevée décomposerait le sulfate de fer et d'alumine.

Lorsque la calcination est complète, le tas est diminué environ de moitié; la masse est devenue très-poreuse, et l'air peut facilement pénétrer dans l'intérieur pour oxyder les sulfures qui ne sont pas encore sulfatisés.

La masse étant refroidie, on la traite par l'eau dans des réservoirs de maçonnerie; les eaux sont ensuite évaporées dans des chaudières de cuivre. Lorsqu'elles contiennent une grande quantité de sulfate de fer, on doit séparer une partie de ce sel par cristallisation. Les dissolutions sont évaporées jusqu'à ce qu'elles aient atteint une densité égale à 1,4; on les verse ensuite dans un cristalliseur de maçonnerie. Quand le sulfate de fer s'est déposé, on décante la liqueur, et on la mêle avec un sel de potasse qui, en s'unissant au sulfate d'alumine, forme de l'alun; cette opération porte le nom de *brevetage*. Le chlorure de potassium doit être préféré au sulfate, parce qu'il change les sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer en protochlorure et en sesquichlorure de fer, qui sont très-solubles.

L'alun qui se précipite est coloré en brun verdâtre par des sels de fer; on le lave à l'eau froide ou on le laisse égoutter, puis on le fait dissoudre dans l'eau bouillante: cette dissolution se fait dans une chaudière de

(1) 100 kilogrammes de terre noire de Picardie fournissent, en général, 250 kilogrammes de magma ou 125 kilogrammes d'alun.

plomb. Quand l'eau est saturée d'alun, on la fait arriver dans des cristallisoirs de bois que l'on nomme *masses*, qui sont construits avec de fortes douves de bois bien ajustées les unes contre les autres et maintenues par des cercles de fer. La dissolution d'alun forme en se refroidissant une croûte cristalline qui se dépose contre les parois du cristallisoir. Après huit ou dix jours, on enlève les cercles de fer et les douves, et l'on trouve une masse d'alun ayant la forme du cristallisoir : on perce cette masse avec un pic, afin de laisser écouler l'eau mère.

Il existe dans certaines localités des schistes assez riches en matières organiques pour qu'on puisse les employer comme combustibles, et qui laissent une cendre avec laquelle on peut préparer de l'alun sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter un sel de potasse.

En Silésie, on se sert des cendres de certaines houilles alumineuses pour faire de l'alun.

FABRICATION DE L'ALUN AU MOYEN DES ARGILES.

On produit quelquefois l'alun en traitant par l'acide sulfurique l'argile préalablement calcinée. Cette calcination a pour but de peroxyder le fer qui se trouve dans l'argile et de le rendre moins soluble dans l'acide sulfurique. Il ne faut pas calciner trop fortement l'argile, car elle deviendrait alors difficilement attaquable par l'acide sulfurique.

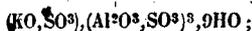
L'argile calcinée est réduite en poudre fine et mêlée avec la moitié de son poids d'acide sulfurique à 52°. Le mélange pâteux est maintenu pendant deux jours à la température de 70° environ ; on le traite ensuite par l'eau, et on précipite la dissolution de sulfate d'alumine ainsi obtenue par le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque : 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 employé dans la fabrication des toiles peintes comme mordant, dans la préparation des peaux de mouton, le collage du papier, la clarification des liquides, etc.

L'alun que l'on destine à la teinture peut être essayé au moyen du 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.

ALUN BASIQUÉ.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'alun avec de l'alumine en excès, il se précipite un sel cristallin qui a reçu le nom d'*alun basique*. Ce composé a pour formule :



il présente la même composition que la pierre d'alun (alunite) qui sert à préparer l'alun de Rome.

SULFATE D'ALUMINE ET DE SOUDE. ALUN DE SOUDE.
(NaOSO_3), ($\text{Al}^2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$), 24HO .

L'alun de soude affecte la même forme cristalline que l'alun de potasse, mais les cristaux, abandonnés au contact de l'air, s'effleurissent bientôt et deviennent pulvérulents. Le sulfate d'alumine et de soude est très-soluble dans l'eau; 11 parties d'alun de soude se dissolvent dans 10 parties d'eau à 16° .

Cet alun a été trouvé à l'état natif dans la province de Saint-Jean, située au nord de Mendoza, sur le revers des Andes.

Il est blanc et formé de fibres accolées longitudinalement, mais ayant quelque étendue et possédant une certaine grosseur. Sous ce rapport, l'alun sodifère est fort analogue aux fibres de plusieurs échantillons de gypse. Il est un peu plus dur que ce minéral, qu'il raye facilement.

(DUFRENOY.)

Sa composition est la suivante :

Acide sulfurique.....	37,70
Alumine.....	12,00
Soude.....	6,96
Eau.....	41,96
Silice.....	0,01
Chaux.....	0,14
Peroxyde de fer.....	0,11
Protoxyde de fer.....	0,42

(THOMSON.)

ALUN D'AMMONIAQUE. ($\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3$), ($\text{Al}^2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$), 24HO .

AzH^3	212,50	3,75
Al^2O_3	641,80	11,32
4SO^3	2000,00	35,29
25HO	2812,50	49,64
	5666,80	100,00

On obtient directement l'alun ammoniacal en unissant le sulfate d'ammoniaque au sulfate d'alumine; ce sel cristallise en octaèdres comme l'alun de potasse, avec lequel il est isomorphe.

Lorsqu'on le calcine au rouge, il laisse un résidu d'alumine parfaitement pure.

(GAY-LUSSAC.)

Une dissolution d'alun d'ammoniaque, additionnée d'ammoniaque, laisse déposer un précipité qui se redissout jusqu'à ce que la dissolution renferme $2(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3)$, ($\text{Al}^2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$), combinaison qui se décompose pendant la cristallisation. Si l'on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à persistance du précipité, celui-ci aura pour composition :



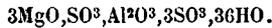
Les propriétés générales, la solubilité et les usages de l'alun à base

d'ammoniaque, sont les mêmes que ceux de l'alun à base de potasse. On le distingue de ce dernier sel par le dégagement d'ammoniaque qu'il produit lorsqu'on le mêle avec une base alcaline et qu'on chauffe le mélange.

On rencontre l'alun d'ammoniaque en petite quantité dans une couche de lignite à Tchernig en Bohême.

SULFATE D'ALUMINE ET DE MAGNÉSIE.

Lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de magnésie et une dissolution de sulfate d'alumine et qu'on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur, celle-ci laisse déposer, par l'évaporation, du sulfate d'alumine et de magnésie en groupes mamelonnés d'aiguilles prismatiques qui ont pour composition :



Il existe dans la nature un minéral assez rare, connu sous le nom d'*alun fibreux*, qui est représenté par $3\text{MgO}, \text{SO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3$, et dans lequel la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de manganèse.

SULFITE D'ALUMINE.

Une dissolution d'alumine dans l'acide sulfureux, évaporée dans le vide, laisse déposer une masse gommeuse dont la composition n'est pas connue. Cette dissolution, chauffée jusqu'à 74°, dégage de l'acide sulfureux et abandonne une poudre blanche qui disparaît par le refroidissement de la liqueur, mais ne se redissout pas lorsque l'acide sulfureux a été éliminé de la liqueur par une longue ébullition. L'acide sulfureux, que renferme ce précipité, se transforme en acide sulfurique au contact de l'air.

HYPOSULFATE D'ALUMINE $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{S}^2\text{O}^5$.

On l'obtient en précipitant l'hyposulfate de baryte par le sulfate d'alumine, mais il est difficile de l'obtenir sous forme cristalline, car la dissolution se décompose par l'évaporation.

SÉLÉNIATE D'ALUMINE. $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SeO}^3$.

Le séléniate d'alumine présente les mêmes propriétés que le sulfate et peut, comme celui-ci, former des sels basiques et des aluns qui ont la même forme cristalline et contiennent le même nombre d'équivalents d'eau que les sulfates doubles.

SÉLÉNITES D'ALUMINE.

Il existe un sélénite neutre, $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SeO}^2$, blanc, pulvérulent, insoluble, décomposable à une haute température.

On l'obtient en précipitant le chlorure d'aluminium par le sélénite

d'ammoniaque. Le sélénite neutre se dissout dans l'acide sélénieux; la dissolution, soumise à l'évaporation, abandonne une masse transparente et gommeuse.

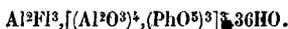
TELLURATE ET TELLURITE D'ALUMINE.

Le tellurate d'alumine, $Al_2O_3, 3TeO_3$, est un précipité blanc, floconneux, soluble dans les sels d'alumine.

Le tellurite d'alumine $Al_2O_3, 3TeO_2$, se précipite sous la forme de flocons blancs et volumineux, qui sont insolubles dans les sels d'alumine.

PHOSPHATES D'ALUMINE.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution de sulfate d'alumine dans une dissolution de phosphate de soude, il se précipite un sous-sel qui, desséché à l'air libre, contient $Al_2O_3, PhO^5, 9HO$. Il est soluble dans l'acide phosphorique, et cette solution abandonne, par l'évaporation, une masse déliquescence, sirupeuse; en la dissolvant dans un acide et précipitant cette dissolution par l'ammoniaque caustique, on obtient un composé encore plus basique qui ressemble par son aspect au précédent et qui a pour formule $(Al_2O_3)^2, (PhO^5)^3$. Ce dernier sel est soluble dans la potasse; le chlorhydrate d'ammoniaque le précipite de cette dissolution. Exposé à une haute température, il se transforme en une masse vitreuse. Le phosphate d'alumine bibasique se rencontre dans la *wawellitè*, minéral renfermant également du fluorure d'aluminium et dont la composition correspond à



La *childrénite*, minéral qui a été trouvé dans le Cornouailles et le Devonshire, se présente en petits cristaux brillants. L'analyse de ce minéral fournit les nombres suivants :

Acide phosphorique.....	28,92
Alumine.....	14,44
Protoxyde de fer.....	30,68
Protoxyde de manganèse.....	9,07
Eau.....	16,98

(M. RAMMELSBURG.)

La *turquoise* est une pierre précieuse très-recherchée qui représente la composition suivante :

	Bleu de ciel.	Verte.
Alumine.....	47,45	50,755
Acide phosphorique.....	27,34	5,640
Oxyde de cuivre.....	2,02	1,420
Oxyde de fer.....	1,10	1,100
Oxyde de manganèse.....	0,30	0,600
Silice.....	»	4,260
Phosphate de chaux tribasique.....	3,61	18,100
Eau.....	18,18	18,125
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,000

(HERMANN.)

La turquoise, désignée également sous les noms de *calaité*, *agaphite*, *johnite*, possède des caractères extérieurs prononcés : elle est d'un bleu céleste, quelquefois simplement bleuâtre ou verdâtre, opaque ou faiblement translucide sur les bords; sa dureté, qui est un peu supérieure à celle du phosphate de chaux naturel, permet de lui donner un poli qui sans être vif, est toutefois très-agréable. Sa densité varie de 2,836 à 3. Elle est infusible au chalumeau; les acides ne l'altèrent pas.

La turquoise provient des environs de Maschad ou Mesched, entre Téhéran et Hérat en Perse. Elle forme de petits rognons dans des argiles ferrugineuses, qui elles-mêmes remplissent des fissures dans des terrains dont la nature est peu connue, mais qui paraissent appartenir à du schiste siliceux.

La turquoise est une pierre très-recherchée et qui se maintient toujours à des prix élevés quand la teinte en est belle.

Le haut prix de la turquoise a été cause que, à plusieurs reprises, on a employé dans la bijouterie des matières colorées en bleu dont l'aspect est à peu près le même.

On s'est servi particulièrement pour cet usage de dents de mammifères fossiles colorées par du phosphate de fer et trouvées en France, à Simorre, Auch, etc., dans le département du Gers. Ces turquoise, dont la valeur est presque nulle relativement aux turquoise de Perse, ont été désignées, par opposition à celles-ci, sous le nom de *turquoises de nouvelle roche*. La dureté des dents de mammifères est moindre que celle de la turquoise; elles sont, en outre, attaquables par les acides et répandent au feu une odeur animale : ces caractères fournissent des moyens faciles de distinguer ces deux matières bleues, si la différence des nuances laisse quelque doute.

(DUFRÉNOY.)

La *chlorophyllite* est un minéral qui a été trouvé aux États-Unis, près de la mine de Neal. Ce composé naturel se présente sous la forme de prismes réguliers à six faces, courts et tabulaires. L'acier raye la chlorophyllite.

La poudre de cette substance est d'un blanc verdâtre très-pâle et possède une densité de 2,705. La chlorophyllite présente la composition suivante :

Silice.....	45,20
Phosphate d'alumine.....	27,60
Magnésie.....	9,60
Protoxyde de fer.....	8,26
Protoxyde de manganèse.....	4,10
Eau.....	3,60
Potasse et perte.....	1,64

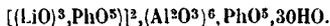
100,00

(M. WITTENEY.)

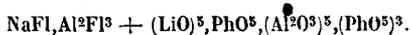
PHOSPHATE D'ALUMINE ET DE LITHINE.

Une dissolution de chlorure d'aluminium, versée dans une dissolution

de phosphate de lithine, précipite un sous-sel dont la composition est exprimée par :



L'*amblygonite*, minéral blanc, cristallin, que l'on rencontre à Chursdorff, près de Penig (Saxe), est une combinaison de phosphate d'alumine et de lithine avec le fluorure d'aluminium et de sodium. Sa composition est représentée par



(RAMMELSBURG.)

PHOSPHATE D'ALUMINE ET D'AMMONIAQUE.

Le phosphate d'alumine et d'ammoniaque a été rencontré dans une grotte volcanique de l'île Bourbon.

PHOSPHATE DE MAGNÉSIE ET D'ALUMINE.

On rencontre ce composé à l'état naturel sous le nom de *klaprothine*. La *klaprothine* cristallise en prisme droit rhomboïdal; sa densité est de 3,05; elle raye le verre; sa cassure est inégale, translucide sur les bords, elle est, dans les cristaux, d'une couleur bleu céleste, d'un bleu intense dans les morceaux amorphes; son éclat est vitreux. Chauffée au chalumeau, elle se boursouffle, perd de l'eau, prend un aspect gris vitreux, mais elle ne fond pas.

Les plus beaux échantillons de *klaprothine* proviennent de Werfen, dans le Salzbourg. On rencontre également cette substance à Krieglach et à Waldbach, près de Voran en Styrie, ainsi que dans la province de Minas-Geraës au Brésil. Les échantillons de Krieglach ont été désignés sous le nom de *blaüspath*. On a trouvé la *klaprothine* à Zermatt.

(DUFRENOY.)

La *klaprothine* soumise à l'analyse a donné :

	KLAPROTHINE de Krieglach.	KLAPROTHINE de Werfen.
Acide phosphorique.....	43,32	41,83
Alumine.....	34,50	35,74
Magnésie.....	13,56	9,34
Chaux.....	0,48	"
Oxyde de fer.....	0,80	2,64
Silice.....	0,50	2,10
Eau.....	6,50	6,06

(BRANDES.) (FUCHS.)

PHOSPHITE D'ALUMINE. $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^3.$

Le phosphite d'alumine se précipite lorsqu'on ajoute du protochlorure de phosphore à une dissolution concentrée d'alun préalablement additionnée d'ammoniaque.

Ce sel est peu soluble dans l'eau.

HYPOPHOSPHITE D'ALUMINE. $Al^2O^3, 3PhO$.

Ce sel se présente sous la forme d'une masse gommeuse, inaltérable à l'air.

ARSÉNIATE D'ALUMINE.

L'arséniate d'alumine $Al^2O^3, 3AsO^5$, est insoluble, mais il forme avec un excès d'acide un sel déliquescent.

CARBONATE D'ALUMINE.

Le carbonate d'alumine n'est pas connu. L'alumine se dissout dans une eau saturée d'acide carbonique, mais elle se précipite dès que l'acide carbonique a disparu. Le précipité qui se forme par l'addition d'un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel d'alumine, est un composé insoluble dans l'eau, mais se dissolvant avec effervescence dans les acides et qui paraît être formé d'acide carbonique, d'alcali et d'alumine.

Cependant l'alumine peut, à l'état de carbonate, se combiner avec les carbonates alcalins. (H. ROSE.)

MELLITATE D'ALUMINE. $Al^2O^3, 3C^4O^3, 18HO$.

Le mellitate d'alumine constitue un minéral fort rare, le *mellite* (*Honigstein*) qui se rencontre dans les lignites d'Artern (Thuringe). Il est jaune ambré, cristallisé en octaèdres carrés et susceptible de développer par le frottement de l'électricité négative. Le mellite est décomposé par les alcalis et les carbonates alcalins qui enlèvent l'acide mellitique et laissent déposer l'alumine.

RHODIZONATE ET CROCONATE D'ALUMINE.

Le rhodizonate d'alumine est une poudre brune, insoluble. Le croconate est une masse, jaune, gommeuse, très-soluble dans l'eau et l'alcool.

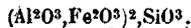
BORATE D'ALUMINE.

Le borate d'alumine est un sel astringent, déliquescent, fusible et vitrifiable.

SILICATES D'ALUMINE.

Les combinaisons de la silice et de l'alumine sont très-abondamment répandues dans la nature.

Les minéraux qui ont reçu les noms de *dysthène* ou *cyanite*, *andalousite*, *macle*, *sillimanite*, sont des silicates d'alumine anhydres, qui peuvent être représentés par la formule $(Al^2O^3)^3, (SiO^3)^2$. La *staurotide* est un autre silicate anhydre :



Les silicates d'alumine hydratés sont très-nombreux, et comprennent la *fahlunite*, l'*halloysite*, les *kaolins*, les *argiles*, etc.

L'histoire des silicates d'alumine simples ou combinés avec d'autres silicates constitue une des branches les plus importantes et les plus étendues de la minéralogie ; nous ne pourrions examiner avec détail ces nombreux composés sans sortir des limites de cet ouvrage.

Nous ferons connaître seulement les principales propriétés des argiles et des feldspaths, qui jouent un grand rôle dans la fabrication des poteries.

FELDSPATHS.

Les minéralogistes comprennent sous la dénomination générale de *feldspath*, des minéraux qui sont uniquement composés de silice, d'alumine et de protoxydes, au nombre de cinq, savoir : la potasse, la soude, la lithine, la chaux et la magnésie. Ces éléments s'associent entre eux, de manière que le rapport de l'oxygène de l'alumine à celui des protoxydes est invariablement 4 : 3. La silice constitue seule par ses variations les différentes espèces chimiques de ce groupe.

Ces variations paraissent suivre certaines lois numériques et sont comprises entre des limites telles que l'oxygène de la silice est au plus égal à 12 fois, et au moins égal à 4 fois celui de la somme des bases protoxydées. Ces bases, à l'exception de la magnésie, deviennent successivement l'élément basique dominant, et ces différences sont liées à des différences caractéristiques dans la formule chimique, la forme géométrique, les propriétés physiques et même le gisement des différents feldspaths qui en résultent.

Si l'on tient compte des différences de composition que nous venons de signaler et si l'on y joint l'étude des angles, on peut répartir les feldspaths en quatre classes :

1° Les feldspaths à base de potasse,

Feldspath proprement dit, ou orthose $(\text{K}, \text{SiO}_3), (\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3)$;

2° Les feldspaths à base de soude,

Albite $(\text{NaO}, \text{SiO}_3), (\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3)$,

Oligoclase $(\left\{ \begin{array}{l} \text{NaO} \\ \text{CaO} \end{array} \right\}, \text{SiO}_3), (\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_3)$;

3° Les feldspaths à base de lithine,

Pétalite $(\text{LiO}, \text{SiO}_3), (\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3)$,

Triphane $(\text{LiO}, \text{SiO}_3), (\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_3)$;

4° Les feldspaths à base de chaux,

Labradorite $(\left\{ \begin{array}{l} \text{NaO} \\ \text{CaO} \end{array} \right\}, \text{SiO}_3), (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_3)$.

Ces distinctions ne sont cependant pas absolues : la plupart de ces minéraux contiennent à la fois deux alcalis, comme les feldspaths vitreux du Mont-Dore et celui des environs de Naples : fréquemment, en outre, une certaine quantité d'un alcali remplace une proportion cor-

respondante de l'autre; de plus, les minéraux qui sont caractérisés par la chaux contiennent presque toujours de la soude. Malgré ces remplacements, on peut admettre les quatre classes que nous venons d'établir en ce sens que l'une des quatre bases domine.

L'orthose, l'albite et la pétalite présentent la même relation atomique; il en est de même pour la triphane et l'oligoclase. Cette dernière similitude de composition a même conduit beaucoup de minéralogistes à décrire l'oligoclase sous le nom de spodumène à soude, le mot *spodumène* étant synonyme de triphane.

Il résulte de ces relations que, sous le rapport de la composition, les feldspaths forment trois groupés représentés par les rapports 1 : 3 : 12; 1 : 3 : 9; 1 : 3 : 6, qui existent entre les quantités d'oxygène que contiennent la silice, l'alumine et le protoxyde ou les protoxydes qui les constituent.

1 : 3 : 12	{	Orthose.	(KO, SiO ³) (Al ² O ³ , 3SiO ³)
		Albite.....	(NaO, SiO ³) (Al ² O ³ , 3SiO ³)
		Pétalite.	(LiO, SiO ³) (Al ² O ³ , 3SiO ³)
1 : 3 : 9	{	Oligoclase.....	({ NaO } , SiO ³), (Al ² O ³ , 2SiO ³)
		Triphane. . . .	(LiO, SiO ³), (Al ² O ³ , 2SiO ³)
1 : 3 : 6	{	Labradorite. . . .	({ NaO } , SiO ³), (Al ² O ³ , SiO ³).
			({ CaO } , SiO ³), (Al ² O ³ , SiO ³).

Ces différents feldspaths sont bien loin de jouer un rôle analogue dans la constitution des roches. Le feldspath à base de potasse ou orthose est de beaucoup le plus important. L'albite ou feldspath à base de soude n'occupe qu'une place secondaire. La pétalite ou feldspath à base de lithine n'est jusqu'à présent qu'une rareté.

L'oligoclase et le labrador entrent dans la composition d'un assez grand nombre de roches; plus abondants que l'albite, ils ne forment cependant qu'une fraction assez faible, comparée à la grande masse d'orthose, qui entre dans la composition des roches granitiques.

Toutes ces espèces appartenant au groupe feldspathique sont cristallisées ou du moins cristallines. Leur distinction qui repose sur le double caractère de la forme et de la composition, est par conséquent certaine.

ORTHOSE.

L'orthose, que l'on nomme ordinairement *feldspath*, *petunzé*, *adulaire*, *orthoclase*, cristallise en prismes obliques rhomboïdaux; sa densité est 2,5. L'orthose raye le verre; elle entre en fusion au feu du four à porcelaine, et donne un verre qui est toujours laiteux.

L'orthose est employée pour fabriquer la porcelaine, dont elle forme la couverte: elle est rarement pure, et se trouve souvent mêlée à du quartz.

La coloration de l'orthose est ordinairement faible: elle est d'un blanc de lait avec des nuances de gris, de vert ou de rouge; certaines variétés sont opaques et d'un rouge de chair ou quelquefois d'un beau vert.

Le tableau suivant donne la composition de deux variétés d'orthose.

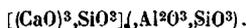
	ADULAIRE DU SAINT-GOTHARD. (M. Berth.)	ADULAIRE ROUGE. DE CAYENNE. (Beudant.)
Silice.....	64,20	65,03
Alumine.....	18,40	17,96
Peroxyde de fer.....	»	0,47
Potasse.....	16,95	16,24
Chaux.....	»	0,35
	99,55	100,02

Certains minéraux amorphes, contenant de la silice, de l'alumine, de la chaux et des alcalis, en proportions très-variables, ont été rattachés au groupe des feldspaths et forment les quatre classes suivantes :

- 1° Le *feldspath compacte*, ou *pétrosilex* ;
- 2° Le *feldspath tenace*, ou *jade* ;
- 3° Le *feldspath sonore*, *phonolite*, ou *klingsstein* ;
- 4° Le *feldspath résinite* ou *rétinite*, comprenant la *perlite*, l'*obsidienne* et la *ponce*.

Le *feldspath terreux* résulte de la décomposition des feldspaths ; lorsque cette décomposition est complète, il porte le nom de *kaolin*.

Le *grenat* est un silicate double d'alumine et de chaux basique, qui a pour formule :



D'après des observations récentes, les *zéolithes*, si remarquables parce qu'elles se rencontrent, quoique hydratées, dans des roches d'origine essentiellement ignée, le sont également par leur composition, qui, sauf la présence de l'eau, est la même que celle des feldspaths : elles peuvent donc être considérées comme des feldspaths hydratés.

(CH. SAINT-CLAIR DEVILLE.)

KAOLINS.

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 kaolinique qui en forme la partie essentielle.

Lorsqu'on enlève aux kaolins, par des lavages, les substances étrangères qu'ils contiennent, on obtient une argile complètement infusible au four à porcelaine, qui présente une composition constante correspondant à la formule $\text{SiO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$.

Les kaolins proviennent de la décomposition des roches feldspathiques

qui se sont transformées en silicates de potasse solubles dans l'eau, et en silicate d'alumine basique qui constitue le kaolin. La *pegmatite*, roche composée de quartz et de feldspath, est celle qui produit les plus beaux kaolins.

On a pu observer, dans certaines carrières, des transformations successives de feldspath transparent en feldspath opaque, friable, et enfin en kaolin terreux. On a trouvé des cristaux de feldspath complètement changés en kaolin. (MM. BRONGNIART et MALAGUTI.)

Il existe en France, dans les environs de Saint-Yrieix, près de Limoges, un gîte de kaolin qui alimente un grand nombre de manufactures de porcelaine. On distingue trois variétés de kaolin dans les carrières de Saint-Yrieix : le *kaolin caillouteux*, qui renferme des grains de quartz ou d'argile agglomérée; le *kaolin sablonneux*, qui contient un sable quartzueux très-fin; le *kaolin argileux*, qui est doux au toucher et forme avec l'eau une pâte assez liante.

Quatre analyses d'argiles obtenues par le lavage de différents kaolins ont donné les résultats suivants :

	ARGILE retirée du kaolin argileux.		ARGILE retirée du kaolin caillouteux	
	de	de	de	de
	TONG-KANG (Chine).	SAINT-YRIEIX (France).	SY-KANG (Chine).	SAINT-YRIEIX (France).
Eau	11,2	12,62	8,2	7,2
Silice	50,5	48,37	55,3	56,9
Alumine	33,7	34,95	30,3	31,6
Oxyde de fer	1,8	1,26	2,0	0,5
Magnésie	0,8	traces	0,4	»
Chaux	»	»	»	0,5
Potasse	1,9	2,40	1,1	3,4
Soude	»	»	2,7	»
Perte	0,1	0,10	»	— 0,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

(EBELMEN et M. SALVÉTAT.)

Ce tableau montre jusqu'à quel point la composition des argiles kaoliniques chinoises se rapproche de celle des argiles françaises; cependant les kaolins chinois proviennent de la décomposition des roches granitiques, tandis que le kaolin de Saint-Yrieix doit son origine à la pegmatite.

ARGILES.

On donne le nom d'*argiles* à des matières alumineuses qui deviennent éminemment plastiques lorsqu'elles sont imbibées d'eau, mais qui perdent cette propriété par la calcination.

Les argiles se trouvent en général à la base des formations sédimentaires, entre les grès et les calcaires.

Les argiles étant débarrassées par des lavages des corps étrangers qu'elles contiennent, peuvent être représentées par un silicate d'alumine de composition très-variable, renfermant 18 à 39 pour 100 d'alumine, 46 à 67 pour 100 de silice, et 6 à 19 pour 100 d'eau, qu'elles ne perdent entièrement que par l'action d'une très-forte chaleur.

Les argiles sont ordinairement mélangées de matières étrangères, telles que des débris de roches feldspathiques, du quartz, des pyrites, du carbonate de chaux, des traces de substances organiques, de la silice libre, etc.

La proportion de potasse contenue dans les argiles peut s'élever jusqu'à 4 pour 100. (M. MITSCHERLICH.)

On peut diviser les argiles en deux variétés principales : l'*argile plastique* et l'*argile figuline*.

L'argile plastique se trouve tantôt à la base des terrains tertiaires, tantôt dans la formation néocomienne, tantôt dans les formations carbonifères; elle est infusible à la température de 129° (WEDGEWOOD). Son extrême plasticité lui a fait donner le nom qu'elle porte. Elle forme la base des poteries de grès, des pâtes de faïence fines, des pots de verrerie, des cazettes à porcelaine, etc.

L'argile figuline est moins tenace que l'argile plastique; elle prend une teinte rouge sous l'influence d'une température élevée; elle contient au maximum 5 à 6 pour 100 de chaux; elle se rapproche des marpes par sa composition. Elle est employée dans la fabrication des faïences communes, des terres cuites, des briques, etc. (BRONGNIART.)

L'argile paraît d'abord ne pas se mêler avec l'eau; mais elle se délaye ensuite et forme une pâte liante et ductile; cette propriété fait employer l'argile dans la confection des poteries. Soumise à la calcination, elle perd son eau, se fendille, éprouve un retrait considérable, et devient assez dure pour faire feu au briquet.

Si l'argile était entièrement pure, elle serait infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux; mais la chaux, la potasse et l'oxyde de fer qu'elle contient toujours lui donnent de la fusibilité.

Les acides azotique et chlorhydrique dissolvent l'alumine des argiles, mais ils agissent assez lentement: l'acide sulfurique au contraire attaque rapidement les argiles.

Certaines argiles, l'argile de Dreux, par exemple, après avoir été légèrement chauffées, sont plus facilement attaquées par les acides que lorsqu'elles sont crues. Mais quand on les calcine plus fortement, elles deviennent presque inattaquables par les acides. La pâte à porcelaine, calcinée même très-légèrement, devient plus difficilement attaquable par les acides.

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 disso-

lution étendue de potasse, on dissout 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.

Quelques minéralogistes, et principalement M. Mitscherlich, admettent que l'argile tire son origine du feldspath, dont la décomposition aurait été déterminée par l'action des pyrites. Cette décomposition doit avoir été faite loin des terrains où se rencontrent actuellement les argiles ; en effet, les argiles sont en général déposées en amas dans des terrains de sédiments éloignés des terrains qui contiennent les feldspaths et les kaolins.

MARNES.

Les marnes sont des matières terreuses, essentiellement composées d'argile, de carbonate de chaux et de sable, dans des proportions très-variables. Elles sont employées dans la fabrication des faïences et des terres cuites. Elles font effervescence avec les acides, donnent avec l'eau une pâte courte, et sont plus ou moins fusibles.

On les distingue en *marnes argileuses*, *marnes calcaires*, *marnes limoneuses*. Les premières donnent avec l'eau une pâte assez liante ; elles prennent de la dureté par la cuisson et entrent presque seules dans la composition de la pâte des poteries communes. Les marnes calcaires ne sont point plastiques ; elles entrent comme *matières dégraissantes* dans la fabrication des faïences. Les marnes limoneuses sont brunes ou noires ; elles sont légères et poreuses ; elles forment avec l'eau une pâte assez liante, qui manque de ténacité.

Les marnes, ayant la propriété de se déliter à l'air, sont employées en agriculture pour diviser les terres trop argileuses ; elles fournissent en outre à la terre l'élément calcaire utile à la végétation.

OCRES.

On donne le nom d'*ocres* à des argiles fortement colorées par de l'hydrate de peroxyde de fer ; l'*ocre rouge* n'est autre chose que de l'ocre jaune calcinée : on rencontre cependant quelquefois des ocres rouges naturelles.

La composition des ocres est très-variable : les ocres de Saint-Georges, de Saint-Amand, contiennent 23 à 26 pour 100 d'oxyde de fer.

(M. BERTHIER.)

La *terre d'ombre* est un hydrate de peroxyde de fer mélangé à des proportions variables d'argile et d'hydrate de peroxyde ou de sesqui-oxyde de manganèse.

Les différentes espèces d'ocres sont employées comme couleurs.

TERRE À FOULON.

On emploie dans le dégraissage des laines et des draps, une argile qui porte le nom de *terre à foulon*; avant d'être appliquée à cet usage, la terre à foulon est soumise à un lavage qui la débarrasse des cailloux qu'elle contient ordinairement.

En mettant de la terre à foulon sur un drap graissé que l'on passe ensuite au cylindre, l'argile absorbe par capillarité toute la matière grasse du drap.

Pour compléter ce que nous avons dit précédemment sur les silicates d'alumine, de magnésie, de chaux, de soude et de potasse, nous donnons dans le tableau suivant la composition des principales espèces minérales qui sont formées par ces différents silicates et qu'on rencontre le plus fréquemment dans les roches. (Voy. l'énumération des espèces minérales qui constituent les roches, t. I, p. 111 et suiv.)

	FELDSPATH		MICAS		AMPHIBOLE des monts Ourals. (H. Berthier)	PYROXÈNE de l'Etna. (Vauquelin)	SERPENTINE de Jerwege. (H. Rose)	MILLAGE de Salzburg. (H. Rose)	TALC de Chauxoy. (H. Berthier)
	Orthose du Mont-Blanc. (H. Berthier)	Albite du Mt- Rose. (H. Defosse)	à un axe. (Vauquelin)	à deux axes. (H. Rose)					
Silice.....	66,20	68,00	42,12	47,50	44,80	52,00	38,50	51,51	62,58
Potasse.....	6,90	0,24	8,50	9,60	"	"	"	"	"
Soude.....	3,70	7,80	"	"	"	"	"	"	"
Chaux.....	"	trace	"	"	13,40	13,20	30,50	14,42	"
Magnésie....	2,00	0,40	26,15	"	17,00	10,00	34,50	21,78	35,40
Alumine....	19,80	2,00	12,83	37,20	14,60	3,33	23,00	2,16	"
Oxyde de fer.	"	"	10,38	3,20	10,00	14,66	4,50	5,82	1,08
Ox. de mang.	"	"	"	0,90	"	2,00	"	"	"
Ac. fluorhyd.	"	"	"	0,52	"	"	"	"	"
Eau.....	"	"	1,07	2,67	"	"	"	3,32	0,04
	98,00	98,90	101,05	101,59	98,80	95,19	101,00	99,31	100,00

GLUCINIUM.

ÉQUIVALENT : Gl = 87,12.

HISTORIQUE. — Le glucinium, connu également sous les noms de *glucium* ou de *beryllium*, a été isolé pour la première fois, en 1827, par Wæhler qui l'obtint en décomposant le chlorure de glucinium par le potassium. L'étude de ce métal a été reprise en 1853, par M. H. Debray.

PROPRIÉTÉS. — Le glucinium est un métal blanc dont la densité est de 2,1. Il peut être forgé et laminé à froid, sans qu'il soit même besoin de le recuire. Son point de fusion est inférieur à celui de l'argent. Ce métal peut être fondu dans la flamme oxydante du chalumeau sans jamais présenter le phénomène d'ignition qui accompagne la combustion du zinc ou du fer placés dans les mêmes circonstances. Il n'a pu être enflammé dans l'oxygène pur. Dans ces deux expériences, le glucinium se recouvre d'une légère couche d'oxyde qui paraît le préserver de toute oxydation ultérieure. Le chlore réagit sur le glucinium avec l'aide d'une douce chaleur; le métal devient rouge au milieu d'un courant rapide de chlore.

L'iode et le glucinium se combinent facilement au rouge sombre, sans dégagement de chaleur bien sensible. A une basse température, l'iode échappe en partie à la réaction, et forme, avec l'iodure, une masse rougeâtre qui devient même liquide et noirâtre sous l'influence d'une plus grande quantité d'iode.

Le silicium s'unit aisément au glucinium, et donne un composé dur et cassant, susceptible d'un beau poli. C'est ce corps que l'on obtient toutes les fois que l'on prépare le glucinium dans des vases de porcelaine, la silice étant réduite par ce métal. Après plusieurs fusions dans de tels vases, le glucinium peut renfermer jusqu'à 20 pour 100 de silicium.

Le glucinium ne décompose point l'eau à la température de l'ébullition. Il ne la décompose même pas au rouge blanc.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque le glucinium à la température produite par une lampe à alcool. La réaction est accompagnée d'une production de chaleur comme dans le cas de l'action du chlore. Lorsqu'on opère sur du métal contenant du silicium, il se produit en même temps du chlorure de silicium. L'acide chlorhydrique, même étendu, dissout facilement le glucinium, en dégageant de l'hydrogène. Si le métal contient du silicium, celui-ci reste inattaqué et présente alors la forme graphite.

L'acide sulfurique, étendu ou concentré, agit de la même manière que l'acide chlorhydrique. L'acide azotique, même concentré, n'agit pas, à la température ordinaire, sur le glucinium, qui se dissout avec difficulté dans l'acide azotique concentré et bouillant. L'ammoniaque est sans

action sur le glucinium, tandis que l'hydrate de potasse le dissout avec facilité.

PRÉPARATION. — Le glucinium est produit par la méthode suivante. Deux nacelles, l'une contenant du chlorure de glucinium, l'autre du sodium privé de la plus grande partie de son huile de naphte par la compression entre deux feuilles de papier, sont introduites dans un large tube de verre; ce tube est placé sur une grille à analyse : on y fait passer un courant d'hydrogène, qui va du chlorure au sodium. L'introduction du métal dans le tube n'a lieu qu'après l'expulsion complète de l'air qu'il renfermait. La partie du tube où se trouve la nacelle de sodium est soumise d'abord à l'action de la chaleur. Le sodium fond et se dépouille des dernières traces d'huile de naphte qu'il renfermait. On chauffe alors le chlorure. La vapeur du chlorure, entraînée par l'hydrogène, arrive sur le sodium fondu et le gonfle; sa surface, d'abord lisse et brillante, se recouvre d'aspérités cristallines formées sans doute par l'alliage des deux métaux. Cette partie de l'opération est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui porte au rouge la nacelle. Mais bientôt ces aspérités disparaissent sous l'influence d'un courant continu de chlorure, et leur destruction est accompagnée d'un dégagement de chaleur assez considérable, pour que la nacelle soit parfois brisée si elle est en porcelaine.

L'opération est terminée quand le chlorure de glucinium distille au delà de la nacelle.

Lorsque le tube est refroidi, on retire la nacelle à sodium, le métal est alors remplacé par une matière noirâtre composée de sel marin et de glucinium en paillettes brillantes; et quelquefois même en globules. Cette masse, détachée rapidement des nacelles et fondue dans un petit creuset, donne des globules de glucinium, qui peuvent être séparés du sel par un simple lavage à l'eau ordinaire. La réunion des particules métalliques s'effectue facilement; en ajoutant du sel marin bien desséché qui joue le rôle de fondant.

Les nacelles et les creusets qui servent à la préparation du glucinium pur, doivent être faits avec un mélange d'alumine et de chaux, préalablement calciné à une haute température. (M. H. DEBRAY.)

OXYDE DE GLUCINIUM (GLUCINE). Gl^2O^3 .

Gl^2	174,24	36,74
O^3	300,00	63,26
	<hr/>		<hr/>
	474,24	100,00

La glucine a été découverte par Vauquelin en 1797.

La glucine a l'aspect d'une poudre blanche, légère, sans odeur ni saveur. Elle est infusible à la température élevée du chalumeau à éther et oxygène; elle se volatilise alors à la manière de l'oxyde de zinc et de la magnésie. (M. GAUDIN.) La chaleur ne durcit pas la glucine comme

l'alumine; elle la rend toutefois moins soluble dans les acides. L'acide sulfurique concentré et bouillant la dissout toujours assez rapidement; mais l'action de l'acide azotique est d'autant plus lente que la glucine a été plus fortement calcinée. La potasse fondue la dissout facilement; elle peut même chasser l'acide carbonique du carbonate de potasse.

La glucine a été obtenue cristallisée sous forme de prismes hexagonaux, en exposant à une chaleur forte un mélange de glucine et d'acide borique fondu. (EBELMEN.) — Une méthode plus simple que la précédente, et qui consiste à décomposer à une haute température le sulfate de glucine, en présence d'une quantité considérable de sulfate de potasse, a fourni des cristaux de glucine, nettement visibles au microscope. Ces cristaux peuvent être séparés du sulfate de potasse par un simple lavage. (M. H. DEBRAY.) — La calcination du carbonate double de glucine et d'ammoniaque donne aussi de la glucine cristallisée.

L'hydrate de glucine peut être produit par la précipitation d'un sel de glucine au moyen de l'ammoniaque; la présence des sels ammoniacaux n'empêche pas la précipitation.

Lorsqu'il a été récemment préparé, l'hydrate de glucine ressemble à l'hydrate d'alumine; mais, en se desséchant à l'air, il absorbe une quantité notable d'acide carbonique.

Par l'action de la chaleur, l'hydrate de glucine perd facilement son eau, et devient insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. L'hydrate de glucine qui n'a pas été soumis à l'action de la chaleur, se dissout, au contraire, dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque; mais la dissolution est retardée par la présence de l'alumine et n'est complète, dans ce cas, qu'après une digestion de plusieurs jours. La potasse dissout l'hydrate de glucine, mais elle laisse précipiter la glucine par l'ébullition, lorsque la dissolution est convenablement étendue d'eau. La glucine ainsi obtenue est une poudre dense très-facile à laver. Si la dissolution est trop concentrée ou trop étendue, une partie de la glucine peut rester en dissolution. (M. SCHAFFGÖTSCH.) Les carbonates de potasse ou de soude peuvent aussi dissoudre la glucine hydratée. L'acide sulfureux et le bisulfite d'ammoniaque la dissolvent également. La glucine, précipitée de ces dissolutions par l'ammoniaque, est redissoute en totalité par une ébullition prolongée.

Ce fait se remarque particulièrement pour l'oxalate et l'acétate de glucine. Cette propriété, qui appartient aussi à l'alumine, paraît due à la tendance que ces acides possèdent de former avec l'ammoniaque, des bi-sels pouvant dissoudre différentes bases. (M. H. DEBRAY.)

Les principaux minéraux qui contiennent de la glucine, sont :

L'émeraude, le beryl, l'aigue-marine (Gl^2O^3, SiO^3), (Al^2O^3, SiO^3); l'eucrase [$(Gl^2O^3)^2, SiO^3$], [$(Al^2O^3)^2, SiO^3$], la phénakite (Gl^2O^3, SiO^3), le cymophane ou chrysoberyl, qui est composé de 1 équivalent de glucine et de 3 équiva-

lents d'alumine, et qui contient en outre de petites quantités de protoxyde de fer et d'acides silicique et titanique : les *gadolinites*, la *leucophane*, l'*helvine*.

PRÉPARATION. — La glucine est retirée en général de l'émeraude, et particulièrement de l'émeraude de Limoges, qui doit être considérée comme un silicaté basique double de glucine et d'alumine ($\text{Gl}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3$), ($\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3$), et qui contient en outre de la chaux, du chrome et du fer.

Pour préparer la glucine, on pulvérise l'émeraude dans un mortier de porphyre : en lavant la poudre par suspension, on en retire les parties les plus fines, qui sont fondues dans un creuset de platine avec 3 parties de carbonate de potasse. La masse calcinée est dissoute dans l'acide chlorhydrique; la dissolution est évaporée doucement jusqu'à siccité : le résidu, dissous dans l'eau, laisse la silice à l'état insoluble.

La liqueur qui contient du chlorure d'aluminium et du chlorure de glucinium, est précipitée par l'ammoniaque caustique. Le précipité est lavé avec soin, et, sans avoir été desséché, il est mis en digestion avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, qui dissout la glucine, sans attaquer l'alumine; il faut employer une très-grande quantité de sel ammoniac. La liqueur est soumise à l'ébullition qui chasse le carbonate d'ammoniaque. Il se précipite une poudre blanche qui est du carbonate de glucine. Ce sel, lavé bien et séché, puis calciné au rouge, donne la glucine pure. (BERZELIUS.)

La méthode suivante permet d'attaquer plusieurs kilogrammes d'émeraude, tandis que, par le procédé de Berzelius, le boursoufflement du mélange de carbonate d'ammoniaque et d'émeratide au moment de la fusion, ne permet d'employer que de petites quantités de matières.

L'émeraude pulvérisée est mélangée avec la moitié de son poids de chaux vive en poudre. Le mélange, placé dans un creuset, est fondu au fourneau à vent. Après avoir pulvérisé le verre résultant de la fusion, on l'humecte d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide azotique, de manière à former une bouillie assez épaisse, puis on y ajoute de l'acide azotique concentré, en ayant soin de remuer la masse, qui se transforme à froid, mais mieux à chaud, en une gelée homogène.

Le produit de l'attaque est soumis à l'évaporation qui chasse l'excès d'acide, et le résidu de l'évaporation est chauffé de manière à décomposer les azotates d'alumine, de glucine et de fer; il est convenable d'élever la température à la fin de l'opération pour qu'une faible portion de l'azotate de chaux soit détruite. On peut se servir pour cette calcination d'une capsule de porcelaine à fond plat, chauffée au bain de sable, ou mieux de capsules de fer émaillées dont le maniement est plus facile. Le résidu est composé de silice insoluble, d'alumine, de glucine, de sesqui-oxyde de fer, d'azotate de chaux et de chaux. On le fait bouillir

avec de l'eau renfermant du sel ammoniac. L'azotate de chaux est enlevé rapidement par l'eau, et la chaux, décomposant le sel ammoniac, se dissout à la longue en dégageant de l'ammoniaque. Ce dégagement cesse quand toute la chaux est dissoute; comme il prouve que l'alumine et la glucine ne sont pas dissoutes, la calcination des azotates devrait être reprise, si le dégagement d'ammoniaque n'avait pas eu lieu dans les circonstances qui viennent d'être indiquées. Lorsque la chaux est dissoute, on décante la liqueur et on lave (par décantation) la silice et les terres précipitées jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chaux.

La séparation de la silice et des terres est très-facile: il suffit de reprendre le précipité par l'acide azotique bouillant pour dissoudre l'alumine, la glucine et le fer; la silice reste complètement insoluble. Le temps nécessaire pour que la dissolution s'effectue, est d'autant plus long que la calcination a été plus forte; mais il n'excède jamais quelques heures.

La dissolution des azotates d'alumine, de glucine et de fer, est versée dans une dissolution ammoniacale de carbonate d'ammoniaque du commerce. La précipitation des terres a lieu sans dégagement d'acide carbonique; et la glucine se redissout à la longue dans le carbonate d'ammoniaque.

L'addition de l'ammoniaque a pour but d'empêcher la décomposition d'une partie du carbonate d'ammoniaque lorsqu'on mélange les dissolutions; l'ammoniaque n'empêche pas d'ailleurs la dissolution de la glucine dans le carbonate d'ammoniaque. Cette dissolution ne doit être considérée comme complète qu'après sept ou huit jours de digestion. Comme le carbonate d'ammoniaque peut dissoudre un peu de fer, il convient d'ajouter à la dissolution ammoniacale quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque qui le précipitent totalement. La liqueur filtrée est distillée dans une cornue de verre munie d'un récipient constamment refroidi; le carbonate d'ammoniaque se condense dans ce récipient, tandis que la glucine, précipitée à l'état de carbonate par l'ébullition de la liqueur, reste dans la cornue avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque. Le carbonate de glucine qui se sépare ainsi, est une poudre blanche assez dense, très-facile à laver. Le carbonate d'ammoniaque distillé sert aux opérations suivantes.

Le carbonate de glucine peut servir à la préparation des autres composés du glucinium; une simple calcination le transforme en glucine.

(M. H. DEBRAY.)

La glucine peut être obtenue complètement exempte d'alumine de la manière suivante: Les bases terreuses sont d'abord précipitées par l'ammoniaque; le précipité est traité par une dissolution concentrée de potasse qui dissout les terres et laisse le peroxyde de fer. La dissolution est saturée par l'acide chlorhydrique, puis décomposée par l'ammoniaque; il se forme un précipité de glucine et d'alumine qui est traité par l'acide

sulfureux ; les deux oxydes se dissolvent. En faisant bouillir la liqueur, toute l'alumine se précipite, tandis que la glucine reste en dissolution dans l'excès de carbonate d'ammoniaque ; une ébullition suffisamment prolongée détermine ensuite la précipitation du carbonate de glucine : ce dernier sel, soumis à la calcination, donne la glucine pure.

(M. BERTHIER.)

SELS DE GLUCINE.

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.

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.

Le cyanoferrure de potassium ne précipite pas les sels de glucine.

Les sels de glucine ne forment pas d'alun quand on les traite par le sulfate de potasse ; ils ne deviennent pas bleus comme les sels d'alumine lorsqu'on les calcine avec l'azotate de cobalt.

DOSAGE. — La glucine peut être précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque, en évitant d'ajouter un excès du précipitant.

La précipitation de la glucine à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque donne de meilleurs résultats.

La glucine peut être séparée des acides, même de l'acide sulfurique, par la calcination. Aussi, lorsque, dans une dissolution, la glucine est combinée avec un acide qui se volatilise à une température élevée, il est possible d'en déterminer la quantité en évaporant la liqueur à siccité et calcinant à une haute température la masse desséchée.

Lorsque la dissolution renferme du chlorhydrate d'ammoniaque, il est impossible de l'évaporer jusqu'à siccité et de calciner le résidu sans perdre de la glucine qui a été entraînée à l'état de chlorure par le chlorhydrate d'ammoniaque.

Séparation de la glucine et de l'alumine. — La solubilité de la glucine dans le carbonate d'ammoniaque fournit le moyen de séparer quantitativement l'alumine de la glucine. On ajoute une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque à la liqueur qui renferme la glucine et l'alumine, et on laisse reposer ce mélange dans un vase fermé, en ayant soin d'agiter de temps en temps.

Le carbonate d'ammoniaque doit être en excès ; en effet, la glucine est précipitée lorsque le sel ammoniacal est en faible proportion ; toutefois, un trop grand excès de ce sel dissoudrait de l'alumine.

Ces conditions étant observées, l'alumine doit être complètement pré-

cipitée, rectifiée sur un filtre, lavée, desséchée, calcinée et pesée.

La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de platine; pendant l'évaporation de la liqueur, le carbonate d'ammoniaque est éliminé et le carbonate de glucine se précipite. Le résidu de l'évaporation est composé de carbonate de glucine et d'un sel ammoniacal. Le sel ammoniacal, surtout si ce sel est formé en totalité de chlorhydrate d'ammoniaque, ne doit pas être séparé par la calcination de la masse desséchée; car, dans ce cas, une partie de la glucine pourrait se volatiliser à l'état de chlorure de glucinium. Il faut jeter sur un filtre le résidu de l'évaporation, le laver et le calciner; on obtient ainsi du carbonate de glucine dont le poids fait connaître celui de la glucine contenue dans le composé soumis à l'analyse. Cependant le poids est en général trop fort; l'erreur peut monter jusqu'à 1 pour 100. Il se dissout toujours une certaine quantité d'alumine dans le carbonate d'ammoniaque, surtout lorsque ce réactif reste longtemps en contact avec la glucine et l'alumine.

(M. WEEREN.)

La méthode suivante peut être employée pour effectuer la séparation de l'alumine et de la glucine: le composé à analyser est dissous dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution est additionnée de potasse caustique jusqu'à ce que le précipité qui s'est d'abord formé, ait complètement disparu; après avoir étendu la dissolution d'une grande quantité d'eau, on la fait bouillir pendant un quart d'heure dans une capsule de platine. La glucine se précipite seule de cette manière; le précipité de glucine ainsi obtenu est lavé avec de l'eau chaude, calciné, puis pesé. L'alumine qui est restée dissoute, est précipitée de sa dissolution dans l'hydrate de potasse par la méthode ordinaire.

(GAEELIN.)

L'alumine et la glucine peuvent être séparées au moyen du carbonate de baryte qui précipite l'alumine à la température ordinaire, mais ne précipite pas la glucine.

On ajoute à la dissolution du corps soumis à l'analyse un excès de carbonate de baryte en suspension dans l'eau et, après un contact peu prolongé, on filtre très-rapidement. Le résidu, après avoir été lavé avec soin, est dissous dans l'acide chlorhydrique; la baryte est séparée dans la dissolution au moyen de l'acide sulfurique; l'alumine est ensuite précipitée dans la liqueur dont le sulfate de baryte a été séparé. La liqueur filtrée qui renferme la glucine, est également traitée par l'acide sulfurique qui élimine la baryte; après la séparation du sulfate de baryte, on précipite dans la liqueur la glucine par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'analyse quantitative d'un mélange de glucine et d'alumine peut encore être opérée en faisant dissoudre ces deux bases dans l'acide sulfurique faible, et en ajoutant de petites quantités d'ammoniaque à la dissolution préalablement étendue d'eau; il se forme ainsi un précipité qui se dissout par l'action de la chaleur. L'addition de l'ammoniaque doit être continuée jusqu'à ce que le précipité persiste. On introduit alors du zinc

dans la dissolution, et on fait bouillir le tout en ayant soin de renouveler l'eau qui se volatilise par l'évaporation.

L'alumine est ainsi précipitée à l'état de sulfate basique d'alumine, tandis que la glucine reste en dissolution sous forme de sulfate basique de glucine, simultanément avec l'oxyde de zinc qui s'est produit. Il faut filtrer de temps en temps une portion de la liqueur et la faire bouillir avec du zinc métallique, pour voir s'il se produit encore un précipité. Les dernières portions d'alumine se précipitent difficilement; l'ébullition doit donc être continuée pendant plusieurs heures et la liqueur maintenue en contact avec le zinc pendant vingt-quatre heures. Dans la dissolution filtrée, l'oxyde de zinc est séparé au moyen de l'hydrogène sulfuré; la glucine est ensuite précipitée en sursaturant la liqueur par l'ammoniaque et par le sulfure d'ammonium. (M. H. DEBRAY.)

Séparation de la glucine et de la magnésie. — La dissolution de ces deux bases est saturée par le chlorhydrate d'ammoniaque et additionnée d'un excès d'ammoniaque. Le précipité de glucine est immédiatement dissous dans une dissolution concentrée et bouillante de potasse caustique, ou bien dans une dissolution froide et étendue du même alcali: dans les deux cas, il reste un petit résidu de magnésie. En employant le sulfhydrate d'ammoniaque à la place de l'ammoniaque, il est possible d'obtenir la glucine exempte de tout mélange de magnésie.

Séparation de la glucine, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des oxydes alcalins. — La séparation de la glucine et de la chaux peut être effectuée à l'aide de l'ammoniaque, en opérant comme pour la séparation de l'alumine et de la chaux. La séparation de la glucine et des alcalis se fait comme celle de l'alumine. La glucine est séparée de la baryte et de la strontiane au moyen de l'acide sulfurique; mais pour cette dernière, il faut ajouter de l'alcool. (M. H. ROSE.)

CHLORURE DE GLUCINIUM. GFCl_3 .

Le chlorure de glucinium se présente sous la forme de cristaux blancs, déliquescents, fumant à l'air; ils sont solubles dans l'eau sans résidu. Le chlorure de glucinium fond sous l'influence de la chaleur, et se volatilise à une température voisine du rouge sombre. Il est notablement moins volatil que le chlorure d'aluminium. Le chlorure de glucinium ne forme pas, comme le chlorure d'aluminium, avec quelques protochlorures, des combinaisons doubles analogues aux spinelles chlorés. Le chlorure de glucinium est très-soluble dans l'eau.

Pour obtenir le chlorure de glucinium cristallisé par voie humide, on est obligé d'évaporer le liquide sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique. La présence d'un excès d'acide chlorhydrique favorise la cristallisation.

Le chlorure de glucinium ainsi obtenu renferme 4 équivalents d'eau.

Il se décompose, sous l'influence de la chaleur, en acide chlorhydrique et en glucine.

PRÉPARATION. — Pour obtenir le chlorure de glucinium, on mélange la glucine avec la moitié de son poids de charbon en poudre fine; on y ajoute ensuite de l'huile, de manière à former une pâte épaisse, qui doit être calcinée à l'abri du contact de l'air dans un creuset de terre. La matière ainsi obtenue est introduite en morceaux ou en poudre dans un tube de porcelaine placé dans un fourneau à réverbère. Ce tube communique par l'une de ses extrémités avec un appareil pouvant donner du chlore sec; son autre extrémité est munie d'une allonge effilée qui sert surtout à empêcher l'entrée de l'air dans l'appareil. Le tube chauffé graduellement est porté au rouge; l'eau hygrométrique absorbée par le mélange est chassée dans l'allonge. On fait alors dégager le chlore qui, traversant le mélange, produit de l'oxyde de carbone et du chlorure de glucinium. Celui-ci se condense en masse compacte dans la partie du tube voisine du fourneau. La quantité de matière entraînée par l'oxyde de carbone et qui va se condenser dans l'allonge, est insignifiante. L'oxyde de carbone à l'extrémité du tube peut être enflammé; c'est le moyen le plus sûr de s'en débarrasser. L'appareil que M. H. Déville a indiqué pour la préparation du chlorure d'aluminium peut aussi être employé pour la production du chlorure de glucinium.

Un autre procédé pour préparer le chlorure de glucinium consiste à faire passer du chlore sur un mélange de charbon et d'émeraude finement pulvérisée. On opère alors dans une cornue de grès tubulée, dont le col traverse le fond du creuset en terre où viendra se condenser le chlorure. Ce creuset est fermé par un entonnoir, dont la douille débouche dans une allonge qui conduit les gaz dans une cheminée. Les produits de la réaction sont de l'oxyde de carbone, des chlorures de silicium, d'aluminium et de glucinium. Le dernier chlorure se condense seul dans le creuset, dont la température s'élève considérablement pendant le cours de l'opération. On trouve en outre ce chlorure contre les parois de l'entonnoir et dans l'allonge; mais il est alors mélangé avec tout le chlorure d'aluminium et un peu de chlorure de silicium. Le chlorure de glucinium ainsi obtenu, distillé une seule fois, est pur. La glucine peut être extraite du mélange des chlorures de glucinium et d'aluminium en le dissolvant dans l'eau et évaporant à siccité, afin de décomposer les chlorures et de rendre insoluble la silice provenant du chlorure de silicium qui les imprègne. Les oxydes sont dissous dans l'acide azotique, et la dissolution des azotates est traitée comme il a été indiqué pour la préparation de la glucine. (M. H. DEBRAY.)

BROMURE DE GLUCINIUM. Gl^2Br^2 .

Ce bromure est obtenu à l'état anhydre en chauffant le glucinium dans la vapeur de brome.

Le bromure de glucinium se sublime en longues aiguilles, blanches, très-fusibles et très-volatiles, qui se dissolvent dans l'eau avec dégagement de chaleur.

IODURE DE GLUCINIUM. GI^2I^3 .

L'iodure de glucinium présente une grande analogie avec le chlorure, mais il est un peu moins volatil. Il est facilement décomposé par l'oxygène, qui en dégage l'iode et le transforme en glucine. Cette réaction se produit à la température d'une lampe à alcool.

On prépare l'iodure de glucinium par le même procédé que le bromure.

FLUORURE DE GLUCINIUM. GI^2FI^3 .

Le fluorure de glucinium est très-soluble dans l'eau; on l'obtient en dissolvant l'hydrate de glucine dans l'acide fluorhydrique. La liqueur, évaporée à siccité, donne une masse incolore, transparente, limpide jusqu'à la température de 60°, mais qui, chauffée à 400°, perd son eau de cristallisation et devient opaline; à une température plus élevée, ce sel se boursouffle et, au rouge, il se décompose, si toute l'eau n'en a pas été préalablement chassée. Le sel calciné se redissout dans l'eau, sans laisser de résidu; la dissolution possède une saveur moins douce que celle des autres combinaisons de la glucine. (BERZELIUS.)

FLUORURE DE GLUCINIUM ET DE POTASSIUM. KFI,GI^2FI^3 .

Ce composé se produit en versant une dissolution de fluorure de potassium dans une dissolution de fluorure de glucinium. Le sel double, très-peu soluble à froid, se dépose sous forme d'écaillés brillantes.

HYDROFLUOSILICATE DE GLUCINE. $3(GI^2FI^3),2(SIFI^3)$,

L'hydrofluosilicate de glucine est très-soluble dans l'eau; sa dissolution est incolore et douée d'une saveur astringente, nullement sucrée. Ce sel devient blanc par la dessiccation, lorsqu'il contient un excès d'acide; il se détache facilement du vase, tandis que le sel neutre s'y attache fortement; mais, dans les deux cas, ce composé se dissout dans l'eau sans résidu. Il se boursouffle lorsqu'il est exposé à une forte chaleur. (BERZELIUS.)

SULFURE DE GLUCINIUM. GI^2S^3 .

Le glucinium s'enflamme dans la vapeur de soufre et produit une masse grise, agglutinée. (M. WOELER.)

On n'a pu reproduire cette réaction avec le métal fondu. (M. DEBRAY.)

Le sulfure de glucinium hydraté se prépare en versant un sulfhydrate de sulfure alcalin dans du chlorure de glucinium; il se dégage de l'acide

sulfhydrique, et on voit se précipiter une matière blanche, gélatineuse, qui paraît être du sulfure de glucinium hydraté.

La glucine, mélangée à du charbon et traitée par le sulfure de carbone comme l'alumine, ne produit pas de sulfure de glucinium. (M. FREMY.)

PHOSPHURE DE GLUCINIUM.

Le glucinium, chauffé dans la vapeur de phosphore, brûle avec vivacité et donne un phosphure gris, pulvérulent, qui dégage au contact de l'eau du phosphure d'hydrogène gazeux. (BERZELIUS.)

AZOTATE DE GLUCINE. $Gl^2O^3, 3AzO^5$.

L'azotate de glucine est très-déliquescent; il est soluble dans l'alcool. La dissolution de ce sel laisse, par l'évaporation, un sel basique.

SULFATE DE GLUCINE. $Gl^2O^3, 3SO^3$.

Le sulfate de glucine est blanc; sa saveur est acide et légèrement sucrée. Il cristallise en gros octaèdres qui dérivent du prisme droit à base carrée. Il est inaltérable à l'air; à la température ordinaire, il s'effleurit dans un air sec et chaud. La chaleur détermine d'abord sa fusion dans son eau de cristallisation, puis elle le décompose au rouge sombre en acide sulfurique, en oxygène et en glucine. L'eau en dissout environ son propre poids à la température de 44 degrés; sa solubilité augmente avec la température. L'acide sulfurique rend le sel moins soluble à froid; il en est de même de l'alcool, qui le dissout néanmoins en proportion notable quand il n'est pas à l'état d'alcool absolu. Le sulfate de glucine cède, dans beaucoup de cas, une partie de son acide avec une grande facilité. On peut en effet obtenir des sels basiques de glucine en dissolvant des quantités considérables de glucine ou de carbonate de glucine dans le sulfate ordinaire. Ces combinaisons sont solubles, du moins dans des dissolutions concentrées. Berzelius a prouvé que l'on pouvait obtenir aussi un sulfate tribasique de glucine en dissolvant le carbonate de glucine dans une dissolution concentrée de sulfate. L'opération doit être arrêtée quand il ne se dégage plus d'acide carbonique. La liqueur filtrée et évaporée donne pour résidu une masse gommeuse. Ce sulfate étendu d'une grande quantité d'eau laisse précipiter de la glucine et se transforme en sulfate tribasique également incristallisable.

Le sulfate de glucine peut aussi décomposer le carbonate de baryte. A froid, la moitié seulement de l'acide se précipite, si la dissolution est étendue, et il se forme du sulfate bibasique de glucine; mais, à chaud, la précipitation est complète.

Le sulfate de glucine dissout le zinc en dégageant de l'hydrogène qui brûle avec une flamme bleuâtre remarquable. Si la dissolution est étendue, il se produit un sulfate bi-basique de glucine et du sulfate de

zinc. Mais si la dissolution est concentrée, il peut se former par une longue ébullition un sulfate plus basique de glucine, décomposable par une addition d'eau.

Le sulfate de glucine s'obtient en dissolvant le carbonate de glucine dans l'acide sulfurique étendu. La liqueur évaporée laisse déposer le sel par le refroidissement. Il est essentiel de maintenir la liqueur acide; en effet le sel cristallise plus facilement, et, de plus, en dissolvant du carbonate de glucine jusqu'à cessation du dégagement d'acide carbonique, on obtiendrait un sulfate basique incristallisable. (M. H. DEBRAY.)

SULFATE DE GLUCINE ET DE POTASSE. $Gl^2O^3, 3(SO^2), 3(KO, SO^2)$.

Ce sel double a été obtenu, sous forme de croûtes cristallines, en faisant évaporer une dissolution contenant 15 parties de sulfate de glucine et 14 parties de sulfate de potasse. On arrête la concentration quand la liqueur devient trouble. Au bout de quelques jours, elle laisse déposer le sel, qu'on purifie par cristallisation. (M. AWDEJEW.)

Le sulfate double de glucine et de potasse se précipite à l'état de poudre cristalline lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une dissolution concentrée des deux sulfates. (M. H. DEBRAY.)

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, se dissout plus facilement dans l'eau bouillante. Une chaleur, suffisamment forte et prolongée, lui fait perdre d'abord son eau de cristallisation, puis le décompose complètement en glucine et en sulfate de potasse.

SULFITE DE GLUCINE. $Gl^2O^3, 3(SO^2)$.

L'hydrate de glucine se dissout dans l'acide sulfureux et donne naissance à un sel très-soluble qui se décompose pendant l'ébullition de la liqueur.

SÉLÉNITES DE GLUCINE.

Il existe un sélénite neutre de glucine $Gl^2O^3, 3(SeO^2)$, pulvérisé, blanc, insoluble, et un sélénite acide $Gl^2O^3, 6(SeO^2)$ soluble; la dissolution de ce dernier sel, évaporée à siccité, abandonne une masse gommeuse qui finit par se fendiller. Les deux sélénites sont décomposés à une chaleur rouge. (BERZELIUS.)

TELLURITE DE GLUCINE. $Gl^2O^3, 3(TeO^2)$.

Les tellurites alcalins forment dans les sels de glucine, un précipité blanc, volumineux, de tellurite de glucine.

TELLURATE DE GLUCINE. $Gl^2O^3, 3(TeO^2)$.

Les dissolutions des sels neutres de glucine donnent des précipités blancs et floconneux, tant avec le tellurate qu'avec le bi-tellurate de potasse. (BERZELIUS.)

PHOSPHATES DE GLUCINE.

Une dissolution d'azotate de glucine produit, dans une solution de phosphate de soude ordinaire, un précipité qui est formé d'une poudre blanche, amorphe même sous le microscope. Ce sel a pour composition $2\text{Gl}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^5 + 21\text{HO}$ lorsqu'il a été desséché à la température ordinaire, au-dessus d'un vase renfermant du chlorure de calcium.

Le phosphate de glucine séché à 100° , contient $2\text{Gl}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^5, 9\text{HO}$.

On a obtenu un phosphate triple de glucine, de soude et d'ammoniaque, en précipitant par le phosphate de soude une solution d'azotate de glucine, mélangée avec un excès de sel ammoniac. Ce phosphate triple se présente sous la forme d'un précipité grenu et cristallin qui renferme $\text{Gl}^2\text{O}^3, 3\text{NaO}, 3\text{H}^2\text{AzO}, 3\text{PhO}^5 + 21\text{HO}$.

Quand on dissout le phosphate de glucine dans une petite quantité d'acide phosphorique et qu'on ajoute de l'alcool à la solution concentrée, il se précipite un sel gommeux renfermant $5\text{Gl}^2\text{O}^3, 6\text{PhO}^5 + 24\text{HO}$.

L'eau décompose ce sel gommeux en dissolvant du phosphate de glucine et laissant un phosphate insoluble.

En ajoutant une solution de pyrophosphate de soude à une solution aqueuse d'azotate de glucine, il se produit un précipité pulvérulent de pyrophosphate de glucine renfermant $2\text{Gl}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^5 + 15\text{HO}$.

(M. SCHEFFER.)

PHOSPHITE DE GLUCINE. $\text{Gl}^2\text{O}^3, 3(\text{PhO}^3)$.

Le phosphite de glucine se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, insoluble, qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'hydrogène pur avec production de lumière.

HYPOPHOSPHITE DE GLUCINE. $\text{Gl}^2\text{O}^2, 3(\text{PhO})$.

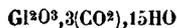
L'hypophosphite de glucine est une masse dure, d'une apparence vitreuse.

ARSÉNATES DE GLUCINE.

L'arséniate neutre de glucine $\text{Gl}^2\text{O}^3, 3(\text{AsO}^5)$ est insoluble dans l'eau : il se combine à l'acide arsénique et forme un sel incristallisable.

CARBONATE DE GLUCINE.

La 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 un carbonate de glucine pulvérulent dont la composition est représentée par la formule :



Mais en arrêtant l'ébullition au moment où le trouble apparaît et en filtrant la liqueur, on obtient une dissolution d'un carbonate double

de glucine et d'ammoniaque sans excès de carbonate d'ammoniaque. Cette dissolution, additionnée d'alcool jusqu'à ce qu'elle se trouble, laisse déposer à la longue des cristaux limpides de *carbonate double de glucine et d'ammoniaque* $9(\text{CO}^2), 4(\text{Gl}^2\text{O}^3) + 9(\text{CO}^2, \text{AzH}^3, \text{HO}) + 3(\text{HO})$.

Le carbonate double est blanc, très-soluble dans l'eau froide; il se décompose avec facilité dans l'eau chaude en dégageant du carbonate d'ammoniaque. Il donne du carbonate ordinaire pour résidu. Il est peu soluble dans l'alcool. La chaleur le décompose avec facilité, et il reste de la glucine en poudre cristalline. Quoique ce sel ne répande pas sensiblement d'odeur ammoniacale, il se décompose cependant à la longue en perdant son éclat.

(M. DEBRAY.)

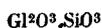
RHODIZONATE ET CROCONATE DE GLUCINE.

Le rhodizonate de glucine est un sel brun que l'on obtient en dissolvant l'hydrate de glucine dans l'acide rhodizonique.

Le croconate de glucine est un sel jaune, cristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool.

SILICATE DE GLUCINE.

Ce composé est un minéral très-rare connu sous le nom de *phénakite*, que l'on trouve aux environs d'Ekatherinenburg en Sibérie et dont la composition peut être exprimée par la formule :



Il est cristallisé en rhomboïdes obtus, incolores, transparents et très-durs.

Les cristaux de phénakite sont associés à une roche de texture micacée, et accompagnés de cristaux de béryl et de cymophane.

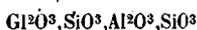
La phénakite a été trouvée récemment dans la mine de fer de Framont dans les Vosges et dans l'Ilmengebirge. Les cristaux de ces deux dernières localités ont des dimensions beaucoup moindres que ceux de l'Oural. La phénakite de Framont est disséminée dans un quartz ferrugineux, formant un filon dans le terrain de transition.

Nous donnons ici la composition de deux échantillons de phénakite.

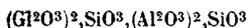
	Phénakite de Framont.	Phénakite de l'Oural.
Silice.....	54,37	55,14
Glucine.....	45,52	44,47
Chaux, magnésie.....	0,09	0,39
	<u>99,98</u>	<u>100,00</u>

SILICATES DOUBLES DE GLUCINE ET D'ALUMINE.

Le silicate de glucine et le silicate d'alumine se combinent en deux proportions différentes pour former l'*émeraude* et l'*euclase*. La composition de l'émeraude correspond à la formule :



Celle de l'éuclase peut être exprimée par :



(BERZELIUS.)

ÉMERAUDE. — L'émeraude est connue aussi sous les noms de *béryl*, *aigue-marine*, *smaragd*, *augustite*. Nous donnerons, d'après Dufrénoy, quelques détails sur les propriétés et le gisement de l'émeraude et de l'éuclase.

L'émeraude, quand elle possède une teinte verte d'une belle nuance et qu'elle est entièrement hyaline, est une des pierres les plus rares et les plus précieuses ; elle se trouve fréquemment à l'état de cristaux demi-transparents et d'un vert d'eau ; il est peu de montagnes granitiques dans lesquelles on n'en observe. En France, on en connaît dans la Bretagne, la Vendée, l'Auvergne et le Limousin ; dans cette dernière localité, les émeraudes atteignent même quelquefois des dimensions considérables.

Les émeraudes transparentes, incolores, ou légèrement colorées en vert d'eau, sont désignées sous les noms d'*aigue-marine* et de *béryl*. Pendant longtemps, on les a regardées comme formant une espèce particulière ; Haüy les a réunies à l'émeraude de Bogota par l'examen des modifications de leurs formes cristallines ; plus tard, la découverte de la glucine a démontré la complète exactitude de cette réunion, en faisant voir que l'émeraude et le béryl sont composés des mêmes éléments, et que la seule différence consiste dans une faible proportion d'oxyde de chrome qui donne à l'émeraude du Pérou sa richesse de ton et sa haute valeur commerciale.

L'émeraude cristallise en prismes réguliers à six faces dans lesquels le côté de la base est à peu près égal à la hauteur. Les cristaux d'émeraude présentent un clivage facile, parallèle à leur base ; la cassure a toujours lieu dans ce sens, quand on ne cherche pas à l'opérer en travers ; dans ce cas, elle est conchoïdale, et son éclat est vitreux ; la couleur verte, de teintes différentes, est la plus habituelle ; cependant les béryls du Salzbourg et de la Sibérie sont bleus ou bleuâtres.

Dans cette dernière contrée, il en existe également, de couleur jaune, jaune verdâtre, jaune rougeâtre et jaune orange, assez analogues par leur nuance à la topaze du Brésil. L'émeraude de l'île d'Elbe est rare. La dureté de l'émeraude est de 7,5 à 8. Elle raie le quartz ; la pesanteur spécifique de l'émeraude du Pérou est de 2,732 ; celle du béryl est de 2,678. L'émeraude est infusible à une très-forte chaleur ; elle devient, au chalumeau, blanche et opaque sur les bords des fragments aigus ; elle donne, avec le borax, un verre transparent et incolore. L'émeraude du Pérou produit un verre qui, en se refroidissant, prend une teinte verte, légère, mais pure et agréable à l'œil.

L'émeraude, comme nous l'avons déjà dit, se trouve dans presque toutes les contrées dont le sol est granitique ; elle existe, en outre, dans des calcaires compactes d'époques modernes. Ce second gise-

ment est celui qui fournit les belles émeraudes de la Nouvelle-Grenade.

MM. Nicaise et Montigny ont trouvé un gisement d'émeraudes dans les vallées de l'Harrach, à 15 kilomètres environ d'Ulida, dans la province d'Alger. Le terrain qui les renferme, est un calcaire compacte de l'époque crétacée.

Les émeraudes si abondantes aux environs de Limoges existent dans un granit à très-gros cristaux ; elles font même partie de ce granit et y remplacent en quelque sorte le quartz. A la montagne d'Odontschelan, en Sibérie, les émeraudes sont implantées sur du quartz hyalin enfumé, formant des filons dans le granit ; les émeraudes de Pœnig en Saxe, de Wicklow en Irlande, de Haddam dans le Connecticut, aux États-Unis, de Finbo en Suède, de Fabela en Finlande, sont dans des terrains analogues.

L'aigue-marine vient principalement du Brésil ; la province de Minas-Geraës, qui fournit le diamant, a eu pendant longtemps le monopole de la première de ces pierres. Mais c'est de l'Afrique, des montagnes situées entre l'Éthiopie et l'Égypte, que sont venues les premières émeraudes connues.

Les béryls les plus précieux pour la joaillerie sont ceux de Cangayum, dans le district de Coimboor, aux Indes Orientales ; ils sont accompagnés d'albite.

Suivant quelques chimistes, la couleur verte de l'émeraude est due à des traces d'oxyde de chrome : suivant d'autres chimistes, et en particulier d'après M. Lewy, cette coloration doit être attribuée à la présence d'une substance organique.

(M. H. ROSE.)

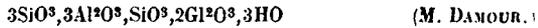
EUCLASE. — Ce minéral, qui est constamment cristallisé, présente un clivage très-facile. Les cristaux d'euclase sont complètement hyalins ; leur couleur habituelle est le vert d'eau, analogue à celle du beryl ; quelques échantillons sont bleuâtres et même bleus ; les faces des cristaux et la cassure sont très-brillantes ; leur éclat est vitreux. Ils raient le quartz, mais ils sont très-fragiles ; la cassure en travers est conchoïdale et vitreuse. Ils possèdent la réfraction double à un haut degré. La densité de l'euclase est de 3,098. L'euclase, soumise à l'action de la chaleur plus forte que donne le chalumeau, fond sur les bords et donne un émail blanc ; avec le borax, elle se gonfle, fait effervescence, blanchit et se convertit ensuite, par une dissolution lente, en un verre transparent, incolore.

Les premiers échantillons d'euclase ont été rapportés en Europe par Dombey, au retour d'un voyage dans le Pérou ; mais il paraît qu'ils provenaient de Rio-Janeiro ; depuis cette époque, ce minéral a été retrouvé au Brésil, dans la province de Minas-Geraës. L'euclase est recueillie presque exclusivement dans les alluvions qui produisent le diamant ; on la regarde comme associée aux itacolumites schistées de cette province du Brésil.

Des recherches récentes nous ont appris que l'euclase contient une proportion assez considérable d'eau dont on ne peut dégager les der-

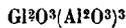
nières traces qu'en chauffant ce minéral au rouge blanc, et que le même minéral contenait en outre de l'étain et du fluor.

En ne considérant que la silice, l'alumine, la glucine et l'eau comme parties constituantes essentielles de l'eulase, ces recherches conduisent pour ce minéral à la formule :



ALUMINATE DE GLUCINE.

On rencontre l'aluminate de glucine à l'état cristallisé ; il est verdâtre, souvent d'une nuance bleuâtre. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *cymophane* ou *chrysobéryl*. Sa composition a été exprimée par la formule :



Mais ce minéral renferme en outre de petites quantités d'acide titanique, d'acide silicique et de protoxyde de fer.

La plupart des échantillons de cymophane que l'on possède dans les collections, sont en cristaux roulés qui proviennent de l'île de Ceylan et du Brésil ; on les trouve dans les mêmes sables qui contiennent des cristaux de topaze, de corindon et d'autres minéraux durs, résultant de la destruction des terrains anciens. Le cymophane a été retrouvé à Haddam dans le Connecticut : dans cette localité, il est en cristaux disséminés dans une roche composée de feldspath lamelleux, de quartz et de grenat. On l'a trouvé plus récemment dans l'Oural ; ses cristaux, beaucoup plus volumineux, ont des caractères extérieurs différents de ceux du Brésil et du Connecticut : ceux-ci sont d'un jaune verdâtre, qui leur avait fait donner le nom de *chrysolite* par comparaison avec certaines variétés de chaux phosphatée.

Le cymophane de Sibérie est d'un beau vert émeraude. Le cymophane raie le quartz ; la densité du cymophane du Brésil est de 3,733, tandis que la densité du cymophane de Sibérie n'est que de 3,689. Sa cassure est inégale, conchoïde, et légèrement vitreuse. (M. DUFRENOY.)

Le cymophane a été reproduit en exposant pendant plusieurs jours à une température très-élevée un mélange d'alumine, de glucine, de carbonate de chaux et d'acide borique : il se forme ainsi un borate fusible, qui se vaporise lentement à la chaleur blanche et abandonne deux espèces de cristaux ; les uns, sous la forme de fibres soyeuses, sont une combinaison d'alumine et d'acide borique : les autres sont des cristaux de cymophane de 5 à 6 millimètres de côté. (EBELMEN.)

L'action de l'acide borique sur un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de glucinium s'exerçant à une température élevée a fourni également des cristaux de cymophane artificiel.

(MM. H. DEVILLE ET CARON.)

ZIRCONIUM.

ÉQUIVALENT : Zr = 419,73.

HISTORIQUE.— Klaproth a découvert en 1789 la zirconne (oxyde de zirconium) dans une pierre précieuse de l'île de Ceylan, nommée *zircon*, qui est un silicate de zirconne (Zr^2O^3, SiO^3) ; il a trouvé plus tard de la zirconne dans l'*hyacinthe*, minéral transparent et d'un rouge foncé, qui présente la même composition que le zircon et qui peut être considéré comme appartenant à la même espèce minéralogique. Le *malakon* (silicate de zirconne hydraté) a été trouvé à Hitteroë (Suède) et à Chanteloube (Haute-Loire).

Le zirconne existe en outre en quantité notable dans la *catapléite*, dans la *tachyasphtite*, dans l'*æschynite*, dans la *polykrase*, dans la *woehlérite*, dans la *polyminite*, dans l'*oerstedtite* et dans l'*eudyalite*.

PROPRIÉTÉS. — Le zirconium se présente sous la forme d'une poudre noire, qui devient brillante sous le brunissoir ; il ne conduit pas l'électricité, et il entre difficilement en fusion. Le zirconium, chauffé au contact de l'air, s'enflamme bien au-dessous du rouge, et se transforme en oxyde de zirconium (zirconne). L'azotate et le chlorate de potasse n'oxydent que lentement le zirconium, même à la température rouge. Ce métal est au contraire oxydé rapidement lorsqu'on le chauffe avec les alcalis libres ou carbonatés, ou même avec le borax.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique et l'eau régale n'attaquent pas sensiblement le zirconium ; l'acide fluorhydrique est le seul acide qui le dissolve rapidement.

PRÉPARATION. — Le zirconium est obtenu en chauffant au rouge, dans un creuset de fer, le fluorure double de zirconium et de potassium avec du potassium ; il se forme du fluorure de potassium et du zirconium métallique. La masse est traitée par l'eau ; mais le zirconium, ayant la propriété de rester en suspension dans ce liquide, se laisse laver difficilement. L'eau de lavage doit être additionnée d'une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, qui détermine le dépôt du zirconium ; ce métal est ensuite séparé du chlorhydrate d'ammoniaque par des lavages à l'alcool.

(BERZELIUS.)

OXYDE DE ZIRCONIUM (ZIRCON). Zr^2O^3 .

Zr ²	839,46	73,67
O ³	300,00	26,33
	<hr/>		<hr/>
	1139,46	100,00

On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule combinaison de zirconium et d'oxygène, qui a reçu le nom de *zircone* et que nous représentons par la formule Zr^2O^3 .

Berzelius, qui a fait le premier l'étude de cet oxyde, lui a assigné la formule Zr^2O^3 ; l'examen des deux composés que forme le fluorure de potassium avec le fluorure de zirconium a servi principalement à établir cette opinion.

M. Hermann qui a publié plus tard des recherches intéressantes sur les composés du zirconium, s'est rangé à l'avis de Berzelius, en l'appuyant par un argument tiré de la volatilité du chlorure de zirconium.

L'opinion de Berzelius avait entraîné celle de la plupart des chimistes. Quelques-uns cependant, comme L. Gmelin, ont placé la zircone parmi les oxydes mono-atomiques.

Dès ses premiers travaux sur le zirconium, Berzelius avait remarqué que ce corps présentait quelque analogie avec le silicium et le bore. Cependant les propriétés de la zircone diffèrent notablement de celles de l'acide silicique; elles présentent, au contraire, une telle analogie avec celles de l'acide titanique, qu'on ne connaît aucune réaction chimique qui permette de séparer ces deux substances, fréquemment associées dans les minéraux. Le silicium, le zirconium et le titane pourraient donc être réunis dans un même groupe, et leurs composés oxygénés seraient représentés alors par des formules analogues.

MM. H. Deville et L. Troost ont proposé de donner à la zircone la formule ZrO^2 , analogue à celle de l'acide titanique. Ils ont été conduits à cette formule par la détermination de la densité de vapeur du chlorure de zirconium. En effet, cette densité (8,4) est telle que, si l'on conservait la formule Zr^2Cl^3 , celle-ci correspondrait à 3 volumes de vapeur, relation dont il n'existe pas d'exemple dans un composé bien défini. Au contraire, la formule $ZrCl^2$ correspondrait à 2 volumes; cette relation se rencontre souvent et établit d'ailleurs une analogie entre les chlorures de zirconium, de silicium, de titane et d'étain.

M. G. Rose, dans un mémoire récent, s'est rangé à cette dernière opinion, en l'appuyant par une observation importante. La formule ZrO^2 , admise pour la zircone, explique en effet l'isomorphisme souvent signalé de l'acide titanique (rutile) et du zircon. L'isomorphisme des fluosilicates et des fluotitanates, que M. Marignac a fait connaître, fait supposer que, dans certaines conditions, l'acide silicique pourrait être isomorphe avec l'acide titanique; par conséquent, le zircon, composé de deux élé-

ments isomorphes avec cet acide, doit l'être également comme l'observation le prouve. M. G. Rose rappelle d'ailleurs que si, dans le zircon ordinaire, les proportions relatives de la zircone et de la silice présentent une constance qui ne s'observe pas habituellement dans les composés renfermant des substances isomorphes, on connaît d'autres combinaisons de ces deux oxydes dans des rapports différents de ceux que présente le zircon, et qui n'en diffèrent point cependant par leur forme cristalline (auerbachite, peut être aussi œrstedtite).

M. Marignac, par l'étude approfondie de la constitution et des formes cristallines des fluozirconates et par la constatation de leur analogie avec la constitution et les formes cristallines des fluosilicates, des fluotitanates et des fluostannates, est venu apporter de nouveaux et importants arguments en faveur de l'hypothèse qui a été émise par MM. Deville et Troost.

PROPRIÉTÉS. — La zircone est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau ; elle devient très-dure par l'action de la chaleur, et peut alors rayer le verre.

La zircone hydratée, obtenue en précipitant une de ses dissolutions par un alcali, est très-soluble dans les acides ; quand on la calcine au rouge naissant, elle produit un vif dégagement de lumière et devient insoluble dans les acides, excepté toutefois dans l'acide sulfurique concentré.

La zircone est légèrement soluble dans le carbonate d'ammoniaque. La zircone peut être obtenue à l'état cristallisé en décomposant le fluorure de zirconium par l'acide borique. (H. DEVILLE ET CARON.)

PRÉPARATION. — La zircone s'extrait ordinairement des hyacinthes qui se trouvent en abondance dans les sables du ruisseau d'Expailly (Haute-Loire).

Les hyacinthes sont calcinées dans un creuset d'argent avec trois fois leur poids de potasse. La masse est reprise par l'acide chlorhydrique, et soumise à une évaporation jusqu'à siccité pour séparer la silice. Le résidu est traité par l'eau, qui dissout les chlorures de zirconium et de fer. Le peroxyde de fer et la zircone sont précipités par l'ammoniaque, et le mélange des deux oxydes est traité par l'acide oxalique, qui dissout l'hydrate de sesqui-oxyde de fer, et laisse la zircone à l'état d'oxalate insoluble. Ce dernier sel, soumis à la calcination, donne de la zircone pure.

Un autre procédé consiste à évaporer jusqu'à cristallisation la dissolution des chlorures de zirconium et de fer avec un excès d'acide chlorhydrique ; les cristaux de chlorure de zirconium, qui sont insolubles dans l'acide chlorhydrique, sont lavés à plusieurs reprises avec cet acide qui enlève complètement le chlorure de fer. (M. CHEVREUL.)

La zircone est obtenue complètement exempte de fer au moyen de la méthode suivante : la dissolution des chlorures de zirconium et de fer est évaporée à sec pour chasser l'excès d'acide ; on redissout le résidu dans l'eau pure et on plonge dans la liqueur une lame de zinc bien décapée : le métal entre en dissolution ; il se dégage de l'hydrogène, et toute la zircone se trouve précipitée au bout de très-peu de temps sous forme de gelée, tandis que le fer reste en dissolution à l'état de protochlorure.

Quand on a soin d'opérer à l'abri de l'air, la zircone ainsi précipitée ne retient aucune trace d'oxyde de fer ; pour l'obtenir parfaitement pure, il suffit de la recueillir sur un filtre, de la laver à l'eau distillée, de la dissoudre de nouveau dans l'acide chlorhydrique étendu et de la précipiter par un excès d'ammoniaque. (M. CLOEZ.)

Au lieu d'attaquer les hyacinthes par la potasse, on peut les mêler avec du sucre, après les avoir réduites en poudre très-fine, carboniser ce mélange dans un creuset, et le soumettre à l'action d'un courant de chlore dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il se produit du chlorure de silicium qui se dégage en raison de sa grande volatilité, et du chlorure de zirconium qui se condense dans les parties les moins chaudes du tube. Ce dernier chlorure est dissous dans l'eau, et purifié comme précédemment. (M. WÖHLER.)

La zircone est encore retirée du zircon par la méthode suivante : Le zircon pulvérisé, tamisé et traité par l'acide chlorhydrique qui le débarrasse du fer provenant du mortier, est mêlé avec deux ou trois fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium. Le mélange est chauffé dans une grande capsule de platine ; il subit d'abord une fusion aqueuse accompagnée d'un boursoufflement, mais bientôt il se prend en une masse sèche et dure. On peut alors le concasser et en remplir entièrement un grand creuset de platine qui est chauffé au rouge dans un feu de charbon. Une lampe à alcool suffirait, si l'on n'opérait que sur 20 à 30 grammes de zircon à la fois ; car une température peu élevée détermine la fusion. La matière devient parfaitement liquide, et, au bout de 10 à 15 minutes, le zircon est complètement attaqué. Le produit est coulé, puis, après avoir été grossièrement pulvérisé, il est soumis à l'ébullition avec de l'eau qui a été additionnée d'acide fluorhydrique. On devrait employer une grande masse d'eau pour le dissoudre complètement, à cause de la faible solubilité du fluosilicate de potasse ; mais il n'est pas nécessaire de dissoudre ce sel ; sa présence n'empêche pas la dissolution du fluozirconate de potasse qui est soluble dans l'eau bouillante. La liqueur doit être versée bouillante sur un filtre ; la texture cristalline du fluosilicate de potasse permet une filtration très-rapide et un lavage à l'eau bouillante qui est promptement terminé.

Le fluozirconate de potasse se dépose en cristaux, par le refroidissement, de la liqueur filtrée : on en retire encore une petite quantité par la concentration de l'eau-mère.

La presque totalité de la zircone peut être ainsi obtenue à l'état de fluozirconate de potasse. En effet, en réunissant la deuxième eau-mère avec le résidu de fluosilicate resté sur le filtre et en décomposant le tout par l'acide sulfurique pour chasser le fluorure de silicium, on obtient du sulfate de potasse qui, dissous dans l'eau et traité par l'ammoniaque, ne donne qu'un précipité insignifiant de zircone très-ferrugineuse.

Le fluozirconate de potasse est alors presque pur. On le purifie complètement en le faisant redissoudre dans l'eau chaude, et en le laissant cristalliser de nouveau par le refroidissement. La grande différence de solubilité de ce sel à chaud et à froid rend cette opération très-facile.

Le procédé le plus convenable pour extraire la zircone consiste à décomposer le sel par l'acide sulfurique, à calciner fortement le produit et à le laver à l'eau bouillante. La zircone ainsi obtenue se lave très-facilement et ne retient pas de potasse. (M. MARIGNAC.)

SELS DE ZIRCONÉ.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sels de zircone ont une saveur astringente, sans arrière-goût métallique. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc, un peu soluble dans un excès de réactif.

Sulfate de potasse. — Une dissolution concentrée de ce sel produit, au bout de quelque temps, un précipité blanc, peu soluble dans l'eau, qui se forme plus rapidement dans la dissolution du sulfate que dans celle du chlorure. La zircone est ainsi complètement précipitée. Cette propriété permet de séparer la zircone de plusieurs autres oxydes, et notamment de l'oxyde de fer. Le précipité est soluble, principalement avec l'aide de la chaleur, dans une grande quantité d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique étendu, surtout lorsqu'on ne l'a pas préalablement fait bouillir avec la liqueur. La dissolution peut être étendue d'une grande quantité d'eau et portée à l'ébullition sans se troubler.

Sulfate de soude. — Une dissolution concentrée de ce sel ne produit de précipité ni par un contact prolongé, ni par l'action de la chaleur.

Sulfate d'ammoniaque. — Ce sel en dissolution concentrée ne détermine pas de précipité, même avec l'aide de l'ébullition. Mais, en laissant le tout en contact pendant cinq ou six jours, il peut se former un précipité qui n'est pas dissous même par une grande quantité d'eau.

Acide oxalique. — Une petite quantité d'une dissolution de cet acide produit un précipité qui disparaît de nouveau lorsqu'on agite. Par l'addition d'une plus grande quantité d'acide oxalique, le précipité

reste fine, mais un grand excès d'acide oxalique redissout complètement le précipité. Si la dissolution aqueuse est saturée par l'ammoniaque, l'oxalate de zircon se précipite de nouveau : mais la précipitation n'est pas complète, parce que le précipité se dissout aussi dans l'oxalate d'ammoniaque. Un excès d'ammoniaque, en réagissant sur la dissolution oxalique, en précipite complètement la zirconie à l'état d'hydrate.

Cyanure de potassium. — Précipité abondant d'hydrate de zirconie, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Acide cyanhydrique. — Pas de précipité dans la dissolution de chlorure de zirconium. — Le même réactif produit, dans la dissolution de sulfate de zirconie, un précipité qui se dissout, mais difficilement, dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité jaune blanchâtre dans les dissolutions des sels neutres de zirconie. Pas de précipité dans les dissolutions acides.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité dans la dissolution du chlorure de zirconium ; par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique, il se sépare au bout de quelque temps un précipité verdâtre. Dans la dissolution de sulfate neutre de zirconie, le précipité se produit sans qu'il soit besoin d'ajouter d'acide.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de zirconie. Ce précipité ne se forme pas quand la liqueur contient de l'acide tartrique ; cette propriété est utilisée pour la séparation de la zirconie et du fer dont les dissolutions sont précipitées par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'acide tartrique.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Infusion de noix de galle. — Ce réactif ne produit pas de précipité dans la dissolution de chlorure de zirconium, même lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique. — Dans la dissolution neutre du sulfate de zirconie, il se produit un précipité brun jaunâtre qui ne se sépare pas immédiatement, mais seulement au bout de quelque temps : dans une dissolution légèrement acide, la précipitation n'a pas lieu. (M. H. ROSE.)

Les sels de zirconie présentent une certaine analogie avec ceux d'alumine ; toutefois la zirconie diffère de l'alumine en ce que, après avoir été précipitée par l'ammoniaque, elle est insoluble dans un excès de potasse, et soluble dans les bicarbonates alcalins.

DOSAGE. — La zirconie est complètement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le précipité est volumineux ; il ressemble à l'alumine et peut être lavé de la même manière, pourvu que l'on ait soin de le dessécher avant de le laver. La dissolution d'hydrate de potasse précipite complètement aussi la zirconie de ses dissolutions. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas la précipitation de la zirconie par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse.

Comme la zircone, précipitée par l'hydrate de potasse, contient toujours de la potasse, le précipité produit par la potasse est dissous de nouveau dans l'acide chlorhydrique, et la zircone est précipitée ensuite de cette dissolution par l'ammoniaque. Le précipité volumineux, après avoir été lavé, est calciné avec précaution et pesé. La calcination est accompagnée d'un phénomène de lumière.

Lorsqu'on mélange la dissolution d'un sel de zircone avec une dissolution de sulfate de potasse, la zircone est également précipitée. Si les cristaux de sulfate de potasse que l'on a ajoutés sont en quantité assez grande pour que la liqueur puisse en être saturée, la plus grande partie de la zircone est précipitée; la séparation complète de la zircone s'opère lorsque l'acide contenu dans la dissolution est exactement saturé par la potasse. Il se forme un sulfate basique de zircone qui contient de la potasse; ce sulfate basique de zircone est partiellement soluble dans l'eau pure et doit être lavé avec de l'eau qui contient un peu d'ammoniaque. Lorsqu'on a ainsi lavé le sel basique de zircone, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse pure et on obtient comme résidu de l'hydrate de zircone.

(BERZELIUS.)

Séparation de la zircone et de la glucine. — La séparation de la zircone et de la glucine peut être effectuée au moyen d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse. La glucine se dissout et la zircone reste insoluble. Une élévation de température et une trop longue digestion doivent être évitées.

Séparation de la zircone et de l'alumine. — La séparation de la zircone et de l'alumine s'opère au moyen d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse dont on ajoute un excès à la dissolution des deux bases. La séparation s'effectue mieux avec l'aide de la chaleur: on peut même chauffer jusqu'à l'ébullition. Il est utile de faire bouillir de nouveau avec l'hydrate de potasse la zircone qui ne s'est pas dissoute, pour en séparer toute l'alumine. La zircone, après avoir été lavée, est dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée de la dissolution par l'ammoniaque.

Séparation de la zircone et de la magnésie. — Pour opérer la séparation de la zircone et de la magnésie, on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution des deux bases dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'acide sulfurique, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de reconnaître à l'odeur aucun dégagement d'ammoniaque libre. Si la dissolution ne contient pas d'acide libre, on y ajoute du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque avant de faire bouillir. La zircone est complètement précipitée, tandis que la magnésie reste dissoute.

Séparation de la zircone et des oxydes alcalino-terreux. — La séparation de la zircone et des oxydes alcalino-terreux s'opère en traitant la dissolution par l'ammoniaque qui ne précipite que la zircone. On jette sur un filtre la zircone en la préservant du contact de l'air. Mais il est mieux de dissoudre les bases dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique, de sursaturer la dissolution par l'ammoniaque et de faire bouillir

jusqu'à ce que l'ammoniaque libre en excès se soit volatilisée. La liqueur filtrée contient alors les oxydes alcalino-terreux.

Séparation de la zircone et des oxydes alcalins. — La séparation de la zircone et des oxydes alcalins est effectuée au moyen de l'ammoniaque.

(M. H. ROSE.)

CHLORURE DE ZIRCONIUM. Zr^2Cl^3 .

Le chlore se combine avec le zirconium. En faisant passer un courant de chlore sur du zirconium ou sur un mélange de zircone et de charbon, il se produit un chlorure neutre, Zr^2Cl^3 , qui peut être obtenu également par l'action de l'acide chlorhydrique sur la zircone; dans ce cas, il se dépose en cristaux prismatiques, solubles dans l'eau et l'alcool.

Ce chlorure de zirconium, qui ne se volatilise que difficilement, par l'action de la chaleur et qui ne fume pas lorsqu'on l'expose au contact de l'air, se dissout complètement dans l'eau en produisant un sifflement et en déterminant une élévation de température; il donne ainsi une dissolution très-légèrement opaline dont l'opacité est moins prononcée lorsque, avant de traiter le chlorure par l'eau, ce corps a été exposé pendant longtemps à l'humidité de l'air: il se dissout alors dans l'eau, sans qu'il se produise aucune élévation de température; la dissolution filtrée ne se trouble ni par l'addition d'une très-grande quantité d'eau, ni par un contact prolongé, ni par une ébullition prolongée; l'acide chlorhydrique ne trouble pas la dissolution; mais cette dernière se trouble lorsqu'on ajoute un peu d'acide sulfurique, une grande quantité d'eau et qu'on élève la température: cette liqueur trouble, évaporée de manière à être amenée à un petit volume, redevient claire. La dissolution de chlorure de zirconium, évaporée jusqu'à siccité au bain-marie, perd de l'acide chlorhydrique et donne un résidu qui n'est pas soluble dans cet acide.

(M. H. ROSE.)

Il existe un oxychlorure de zirconium efflorescent représenté par la formule $2Zr^2Cl^3, Zr^2O^3, 24HO$, dont la dissolution coagule la gélatine. Ce sel, chauffé jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'acide chlorhydrique, se transforme en un composé $Zr^2Cl^3, 2Zr^2O^3$ qui est insoluble dans l'eau.

BROMURE DE ZIRCONIUM. Zr^2Br^3 .

Le bromure de zirconium cristallise en grains irréguliers, solubles dans l'eau et décomposables à la chaleur rouge.

FLUORURE DE ZIRCONIUM. Zr^2F^3 .

Le fluorure de zirconium s'obtient facilement en traitant par l'acide chlorhydrique, à une température rouge blanc, un mélange de zircone et de fluorure de calcium, de la même manière que le fluorure d'aluminium.

Le fluorure de zirconium est une substance incolore, transparente, moins bien cristallisée que le fluorure d'aluminium, et présentant quelques formes qui semblent appartenir au système hexagonal. Le fluorure de zirconium est insoluble dans l'eau, inattaquable par les acides et volatil à la température blanche.

(M. H. DEVILLE.)

On obtient un hydrate de fluorure de zirconium cristallisé, par l'évaporation lente d'une dissolution de fluorure de zirconium dans de l'eau acidulée au moyen de l'acide fluorhydrique. Lorsqu'on essaie de redissoudre l'hydrate de fluorure de zirconium dans l'eau pure, celle-ci se trouble légèrement. Il n'est pas possible d'en chasser complètement l'eau sans qu'il se produise aussi un dégagement d'acide fluorhydrique. Le fluorure de zirconium hydraté, chauffé pendant longtemps à une température inférieure au rouge, finit par se convertir entièrement en zircone.

(M. MARIGNAC.)

Fluozirconates. — Le fluorure de zirconium forme avec la plupart des fluorures métalliques basiques des sels solubles et cristallisables. Cependant le rôle acide de ce fluorure paraît moins marqué que celui des fluorures de silicium, de titane et d'étain.

Tous les fluozirconates, sauf ceux de potasse et de soude, se décomposent assez facilement par une calcination prolongée au contact de l'air, le fluor étant chassé à l'état d'acide fluorhydrique par l'intervention de l'air atmosphérique. Cette décomposition peut souvent être utilisée pour l'analyse de ces combinaisons salines. En effet, en traitant le produit par l'acide chlorhydrique, la zircone reste tout entière sans se dissoudre tandis que l'autre oxyde est dissous; cependant une très-petite quantité de cet oxyde est souvent retenue par la zircone. Il faut seulement avoir soin d'opérer la décomposition du fluozirconate par le grillage à une basse température, sans le faire rougir, tant qu'il se dégage de l'acide fluorhydrique; car si on le calcine trop rapidement, il se forme des vapeurs pesantes de fluorure de zirconium et le couvercle du creuset se recouvre d'un dépôt de zircone.

Lorsque les fluozirconates renferment de l'eau de cristallisation, il est rare qu'ils puissent être desséchés complètement sans subir d'altération; un dégagement d'acide fluorhydrique accompagne presque toujours celui de l'eau.

(M. MARIGNAC.)

Fluozirconates de potasse. — On a obtenu trois fluozirconates de potasse. Le fluozirconate neutre de potasse se forme presque toujours lorsqu'on mêle des dissolutions de fluorure de zirconium et de fluorure de potassium, à moins que l'un d'eux ne soit en très-grand excès. D'ailleurs, dans ce dernier cas, le sel qui se forme, passe à l'état de fluozirconate neutre lorsqu'on le fait dissoudre dans l'eau pure et cristalliser de nouveau.

Le fluozirconate de potasse ne renferme pas d'eau et peut être chauffé jusqu'au rouge sombre sans perdre de son poids. À une température rouge, il éprouve une fusion pâteuse, et laisse dégager à la longue de

l'acide fluorhydrique par suite de l'action décomposante de la vapeur d'eau atmosphérique. Ce sel est remarquable par la rapidité avec laquelle sa solubilité s'accroît avec la température. En effet une partie de ce sel exige pour se dissoudre :

128 parties d'eau à + 2° c.		
71	—	15°
59	—	19°
4	—	100°

Sa dissolution saturée à chaud se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles fines. Le refroidissement lent d'une dissolution peu concentrée fournit seul des cristaux déterminables.

En présence d'un grand excès de fluorure de potassium, il se produit un fluozirconate de potasse qui contient un excès de fluorure de potassium. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, la dissolution chaude laisse déposer en se refroidissant des cristaux aciculaires de fluozirconate neutre de potasse. Ce sel, chauffé au rouge sombre, décrépite; mais s'il a été préalablement pulvérisé et desséché, il ne perd pas de son poids.

Par l'addition d'un excès de fluorure de zirconium il se produit un fluozirconate de potasse qui contient un excès de fluorure de zirconium et qui se décompose quand on le dissout dans l'eau. Sa dissolution ne fait pas effervescence avec le carbonate d'ammoniaque : ce sel ne renferme donc pas d'acide libre. Il contient de l'eau qu'il perd à 100° : à une température supérieure, il laisse dégager de l'acide fluorhydrique.

Autres fluozirconates.—Les *fluozirconates d'ammoniaque, de soude, de magnésie, de manganèse, de cadmium, de zinc, de nickel et de cuivre*, ont été aussi obtenus.
(M. MARIGNAC.)

HYDROFLUOSILICATE DE ZIRCONÉ. $3Zr \cdot 2F^{13}, 2SiF^{13}$.

L'hydrofluosilicate de zircone est un sel qui se présente sous la forme de cristaux blancs, nacrés, solubles dans l'eau. La dissolution de ce sel se trouble légèrement par l'ébullition.

SULFURE DE ZIRCONIUM.

Le sulfure de zirconium est un corps pulvérulent, brun foncé, insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, soluble dans l'eau régale à la température de l'ébullition; l'acide fluorhydrique le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zirconium, fondu avec la potasse, donne de la zircone et du sulfure de potassium.

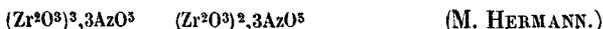
Le sulfure de zirconium peut être obtenu en chauffant un mélange de soufre et de zirconium dans un courant d'hydrogène.

CARBURE DE ZIRCONIUM.

Il se produit une combinaison de carbone et de zirconium quand on réduit le fluorure de zirconium et de potassium au moyen de potassium renfermant du carbone. Ce composé, traité par l'acide chlorhydrique, répand la même odeur que la fonte de fer. (BERZELIUS.)

AZOTATE DE ZIRCONÉ. $Zr^2O^3, 3AzO^5$.

L'azotate de zirconé est soluble dans l'eau ; sa dissolution, soumise à l'évaporation, laisse comme résidu une masse gommeuse et fendillée ; mais lorsque la liqueur est acide, le sel cristallise spontanément. Il existe des sous-azotates de zirconé dont la composition correspond à la formule :



SULFATES DE ZIRCONÉ.

Le sulfate neutre, $Zr^2O^3, 3SO^3$, est soluble dans l'eau. On l'obtient en dissolvant l'hydrate de zirconé dans l'acide sulfurique étendu du tiers de son poids d'eau. On évapore la liqueur, on soumet le résidu à la température du rouge naissant et on reprend par l'eau ; la dissolution, après avoir été évaporée, laisse une masse gommeuse qui, après la dessiccation, se présente sous la forme d'un sel blanc amorphe. Pour obtenir le sel à l'état cristallin, il faut évaporer la dissolution en présence d'un excès d'acide. Le sulfate de zirconé, ainsi obtenu, contient de l'eau de cristallisation, fond par l'action de la chaleur, se boursoufle comme l'alun et supporte la température du rouge naissant sans perdre d'acide sulfurique. Au rouge vif, il est décomposé et laisse de la zirconé pure. L'ammoniaque, versée en excès dans la dissolution de ce sel, en précipite de l'hydrate de zirconé et non un sous-sulfate.

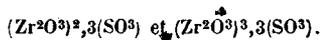
L'acide sulfurique concentré dissout le sulfate neutre de zirconé avec l'aide d'une faible chaleur ; mais, après le refroidissement, le sel neutre qui est soluble à une température élevée dans l'acide sulfurique concentré, mais qui n'y est pas soluble à la température ordinaire, se sépare et la liqueur prend alors un aspect laiteux ; cependant la masse sirupeuse chaude reste encore claire longtemps après le refroidissement, lorsqu'on ne l'agite pas.

La dissolution de sulfate de zirconé, lorsqu'elle est neutre ou faiblement acide, n'est pas décomposée par l'ébullition, à moins qu'elle ne contienne une trop grande quantité d'eau ; dans ce dernier cas, elle devient opaline, même à la température ordinaire ; la réaction s'opère plus rapidement lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition. Une grande quantité d'eau peut précipiter complètement la zirconé de sa dissolution

dans l'acide sulfurique avec l'aide de l'ébullition; cependant, le liquide qui surnage le précipité reste longtemps trouble; la zircone précipitée se dépose difficilement, et, si on verse la liqueur sur un filtre, elle passe légèrement trouble au travers du filtre. La zircone se sépare avec plus de lenteur encore de la liqueur opaline à la température ordinaire, par l'addition d'une grande quantité d'eau; cependant, même dans ce cas, la séparation est complète, mais seulement au bout d'un temps très-long.

Si on concentre jusqu'à un petit volume la dissolution de sulfate de zircone qui est devenue trouble, par son mélange avec une très-grande quantité d'eau ou par l'ébullition, elle redevient alors complètement claire.

La dissolution de sulfate de zircone, mise en ébullition avec de l'hydrate de zircone, donne des sels basiques dont la composition peut être exprimée par les formules :



Le bisulfate de potasse, en fusion, dissout la zircone et forme avec cette base un sel double, transparent. Ce sel, traité par l'eau, se décompose en sulfate de potasse et en sulfate de zircone basique peu soluble.

Lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de zircone et une dissolution de sulfate d'ammoniaque, il se précipite un sulfate double de zircone et d'ammoniaque. Ce sulfate double est soluble dans l'eau et les acides.

Le sulfate double de zircone et de potasse correspondant peut être obtenu de la même manière. (BERZELIUS.)

SULFITE DE ZIRCONIUM.

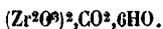
Il existe un sulfite de zircone basique qui se précipite par l'addition d'une dissolution de sulfite d'ammoniaque à une dissolution de chlorure de zirconium.



La dissolution de chlorure de zirconium, additionnée d'acide phosphorique, laisse déposer un précipité gélatineux de phosphate neutre de zircone insoluble dans l'eau. (M. HERMANN.)

CARBONATE DE ZIRCONIUM.

Les dissolutions de carbonate de potasse et de carbonate de soude ne précipitent pas immédiatement les dissolutions des sels de zircone. Il se forme un bicarbonate combiné à un sous-sel. Mais, en continuant à ajouter du carbonate alcalin, il se forme un précipité soluble dans le bicarbonate de potasse et qui est représenté par :



(M. HERMANN.)

SILICATES DE ZIRCONÉ.

Il existe une combinaison naturelle de zirconé et de silice qui a pour formule : Zr^2O^3, SiO^2 , et qui porte le nom de *zircon*.

Zircon. — Le zircon est un des minéraux les plus anciennement connus. Werner avait divisé les zircons en deux espèces sous les noms d'*hyacinthe* et de *zircon* ; une couleur d'un rouge brunâtre, jointe à une forme se rapprochant du dodécaèdre par suite de modifications sur les angles, caractérisait l'hyacinthe ; le zircon proprement dit se présentait sous la forme d'un prisme à base carrée, surmonté d'un pointement à quatre faces placé sur les arêtes, présentant une couleur jaune brunâtre et verdâtre. Les lapidaires avaient établi une distinction pareille en substituant seulement au mot zircon celui de *jargon de Ceylan*, parce que c'était principalement de cette île que provenaient les variétés qui se rapportent au zircon. On a trouvé récemment des zircons hyalins et des zircons blancs laiteux dans plusieurs localités, parmi lesquelles nous citerons Santa-Rosa dans la Nouvelle-Grenade, la Saxe et les environs d'Ax dans l'Ariège.

Le zircon est toujours cristallisé. Sa forme primitive est un prisme à base carrée. Ses modifications assez nombreuses peuvent se grouper en deux formes dominantes correspondant, ainsi qu'on vient de le dire, aux deux variétés de Werner : dans la première, la forme primitive domine ; dans la seconde, c'est le prisme à base carrée résultant de modifications parallèles aux plans diagonaux.

Depuis quelques années, on a trouvé dans les montagnes d'Ismer, près de Miask, dans l'Oural, des cristaux de zircon dans lesquels le prisme est seulement indiqué par de petites facettes ; ces cristaux, dont la couleur est à peu près celle du grenat grossulaire, ont la forme générale d'un octaèdre et diffèrent, au premier abord, des cristaux ordinaires de zircon ; mais l'incidence des faces du pointement établit bientôt l'identité entre ces deux variétés.

Les cristaux de zircon affectent deux couleurs différentes : le rouge brunâtre ou l'orangé brunâtre, le vert jaunâtre passant au gris. La première couleur est la plus fréquente ; les cristaux de zircon qui sont recueillis en si grande abondance dans les sables granitiques des côtes de Bretagne, dans les sables d'Expailly, dans la syénite de Norwège, etc., présentent une coloration orangé brunâtre foncée. Cette couleur est celle de l'hyacinthe, du jargon, et généralement des zircons les plus anciennement connus ; les zircons de Sibérie sont jaune verdâtre, vert jaunâtre ou gris ; il existe aussi des zircons complètement incolores : ces derniers, ordinairement hyalins, ont un éclat très-vif, approchant de celui du diamant, et quelquefois ils ont été mis dans le commerce sous ce nom.

La cassure du zircon est ondulée, conchoïde et brillante. Ce minéral

possède la double réfraction à un haut degré. Sa dureté est de 7,5 ; il raie le quartz ; sa pesanteur spécifique est de 4,505 ; M. Thompson annonce qu'il a trouvé 4,681 pour la pesanteur spécifique des cristaux d'Expailly très-purs ; ceux de l'Oural ont donné à M. G. Rose 4,663 à la température de 41° Réaumur.

Au chalumeau, le zircon pur se décolore, mais il conserve sa transparence sans éprouver la moindre trace de fusion. Le zircon chauffé un peu au-dessous du rouge sombre devient phosphorescent, et ce phénomène est en rapport intime avec la décoloration produite par la chaleur ; la pesanteur spécifique du zircon, qui était de 4,615, s'est élevée à 4,74 par la calcination (M. HENNEBERG). Avec le borax, le zircon se dissout très-difficilement en un verre diaphane qui, saturé jusqu'à un certain point, est susceptible de devenir opaque par le flamber. Il est complètement inattaquable par les acides.

Sa composition est identique dans tous ses gisements.

Le zircon appartient essentiellement aux terrains anciens ; il est disséminé dans les granits ; on en a recueilli, dans ce gisement, aux environs de Tulle, dans le département de la Corrèze ; le zircon existe surtout en abondance dans les sables qui proviennent de la destruction des granits. L'hyacinthe de Ceylan se trouve dans des sables analogues ; dans la Nouvelle-Jersey, aux États-Unis, elle est engagée dans un feldspath, gris lamelleux, qui fait lui-même partie d'un granit à gros grains ; les cristaux des environs de Miask sont très-souvent isolés, mais quelques-uns sont adhérents à des cristaux de feldspath blanc laiteux, associés à du mica en grandes lames : le gisement de l'Oural est donc encore le terrain ancien.

Les zircons de Friedrichswarn, en Norwége, sont disséminés dans une syénite à gros cristaux de feldspath rouge. Cette syénite forme des filons couchés, qui reposent sur un calcaire de transition avec spirifères et trilobites, en sorte qu'elle doit être arrivée à la surface après le dépôt de ce terrain.

(M. L. DE BUCH.)

Les sables aurifères de la Nouvelle-Grenade, de la Californie et de l'Australie, contiennent des cristaux de zircon. Il en existe deux variétés : les uns bruns, en prismes carrés, surmontés du pointement à quatre faces sur les angles, et passant au dodécaèdre rhomboïdal symétrique ; les autres hyalins et incolores, affectant une forme différente. On a trouvé également ces cristaux avec abondance dans les différents sables aurifères de l'Ariège, en sorte que l'existence des zircons établit une relation géologique entre eux.

Un dernier gisement du zircon se trouve dans les roches volcaniques d'Expailly, au Puy en Velay. Les échantillons contenant des cristaux dans la roche même sont assez rares, mais le sable du ruisseau d'Expailly contient une si grande quantité de zircons que cette localité a été souvent exploitée pour recueillir des zircons, destinés à l'extraction de la zircone.

(M. DUFRÉNOY.)

Le zircon a été reproduit par l'action du chlorure de silicium (M. DAUBRÉE) et par l'action du fluorure de silicium (MM. H. DEVILLE ET CARON) sur la zirconé à une température élevée.

Malakon. — Le nom de *malakon* a été donné à des cristaux qui proviennent des filons d'Hitteroë, dans lesquels on trouve la gadolinite; ces cristaux ont tous les caractères du zircon et leur composition est également la même, sauf l'existence d'une certaine proportion d'eau, qui est le plus ordinairement de 3 à 4 p. 100. Il résulte de la présence de ce corps que ces cristaux ont une pesanteur spécifique notablement plus faible et que la dureté en est moindre; ce sont ces deux seuls caractères qui différencient le *malakon* du zircon. C'est au premier que M. Scheerer a emprunté le nom de cette espèce, qui dérive du mot *μαλακός*, mou. Le *malakon* a été trouvé dans plusieurs gisements propres au zircon; on en a recueilli récemment aux monts Ilmen des échantillons fort intéressants par les différences de nuances que présente le même cristal, circonstance en rapport avec la dureté. Des cristaux appartenant à la collection du Muséum d'Histoire naturelle présentent une coloration brun foncé à une extrémité, et brun jaunâtre à l'autre. La partie brune a un éclat vitreux, elle raye le verre, bien que très-difficilement; la partie jaunâtre est facilement rayée par une pointe d'acier. Cette différence d'état indique une différence d'altération.

Un nouveau gisement de *malakon* a été récemment découvert à Chanteloube, dans le Limousin.

Le *malakon* ne présente pas de clivages; sa cassure est esquilleuse; sa dureté est à peu près celle du feldspath; il est rayé par le quartz et *a fortiori* par le zircon. Sa pesanteur spécifique est de 3,903; quand on chauffe le *malakon* à une température élevée, cette pesanteur spécifique devient 48,20. Dans cette opération, le *malakon* a perdu 3,03 d'eau.

Par réflexion, les fragments du *malakon* parfaitement pur sont d'un blanc bleuâtre, presque blanc de lait, avec un léger mélange de gris; ils ressemblent à l'opale commune. La surface des cristaux présente souvent une teinte brunâtre, rougeâtre ou jaunâtre, due à un mélange de matières étrangères; en fragments minces, le *malakon* est translucide. L'éclat des cristaux est vitreux, mais beaucoup plus faible que celui du zircon; l'éclat de la cassure varie du résineux au vitreux.

Les cristaux de *malakon*, portés au rouge aussi vite que possible, offrent une phosphorescence très-faible, mais cependant saisissable pour un œil exercé; ce corps est complètement infusible sans addition; les fragments les plus minces n'éprouvent aucune altération par l'action du chalumeau.

Le *malakon* en poudre fine n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais si la poudre a été porphyrisée et tenue en suspension dans l'eau, l'acide sulfurique l'attaque à chaud au moyen d'une longue digestion; l'acide hydrofluosilicique l'attaque promptement et complètement dans les mêmes circonstances; lorsque le minéral a été calciné, il résiste à

l'action de tous les acides et se conduit alors comme le zircon.

M. Scheerer a le premier fait connaître la composition du malakon. Ce même minéral a été depuis analysé par M. Hermann:

La relation atomique du malakon est la même que celle du zircon: il en résulte que la forme cristalline, la composition et la plupart des autres caractères permettent de considérer ces deux minéraux comme appartenant à la même espèce: la pesanteur spécifique, la présence de l'eau et la dureté sont les seuls caractères qui offrent une différence réelle entre eux. Mais on reconnaît bientôt que ces différences sont le résultat d'une altération, et, depuis que le malakon a été retrouvé dans plusieurs localités, on a constaté des transformations successives qui établissent le passage du malakon au zircon. (M. DUBRENOY.)

THORIUM OU THORINIUM.

ÉQUIVALENT : Th = 743,86.

Le thorium a été découvert par Berzelius, dans un minéral appelé *thorite*, qui a été trouvée par Esmark, à l'île de Lovon près de Brewig en Norwége. Ce minéral, qui ressemble à l'obsidienne, contient 57 pour 100 de thorine (oxyde de thorium); un autre minéral, l'*orangite*, qui a été trouvé à Largesund-Fjord, près de Brewig en Norwége, par le professeur Bergmann, et qui ne diffère de la thorite que par la proportion d'eau, contient 71,65 pour 100 de thorine. (M. DAMOUR.)

Le thorium existe aussi dans le *pyrochlore* (M. WÖHLER), dans la *monazite* (M. KERSTEN), et dans la *tachyphalite* qui est un silicate de zircon et de thorine. (M. BERLIN.)

On prépare le thorium en décomposant par le potassium le chlorure de thorium et de potassium.

Ce métal a été obtenu ainsi sous la forme d'une poudre métallique, lourde, d'une couleur gris de plomb foncé. Cette poudre peut s'agréger, devenir d'un gris de fer et prendre l'éclat métallique par le frottement dans un mortier d'agate. Le thorium n'est oxydé ni par l'eau froide, ni par l'eau chaude; il prend feu dans l'air au-dessous du rouge, et brûle avec un vif éclat. Il est attaqué assez lentement par les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique qui le dissout avec facilité; les alcalis n'exercent aucune action sur le thorium.

Le thorium ne s'unit qu'en une seule proportion avec l'oxygène pour former la thorine.

OXYDE DE THORIUM (THORINE). ThO.

Th.....	743,86	88,18
O.....	100,00	11,82
	<u>843,86</u>		<u>100,00</u>

La thorine est blanche, insoluble dans l'eau; c'est le plus pesant de tous les oxydes terreux. Sa densité est égale à 9,402. Le potassium n'exerce aucune action sur la thorine libre ou combinée.

La thorine exposée, avec du borax ou de l'acide borique, à la température d'un four à porcelaine, dans des capsules de platine, se retrouve à l'état cristallisé dans le verre formé par le borax. Elle se présente alors sous la forme de petits cristaux bruns ou blancs, prismatiques, terminés tantôt par une base, tantôt par une pyramide quadrangulaire dont les

faces sont quelquefois réentrantes, comme celles du sel marin. Les cristaux de thorine présentent une densité de 9,20.

(MM. NORDENSKJOELD ET CHYDENIUS.)

La thorine s'unit avec l'eau, et forme un hydrate ($\text{ThO} \cdot \text{HO}$), qui est volumineux comme l'hydrate d'alumine; par la dessiccation à l'air, l'hydrate de thorine s'agrége en morceaux durs, vitreux. Cet hydrate est insoluble dans les alcalis, soluble dans les carbonates alcalins et dans tous les acides; toutefois la thorine calcinée ne se dissout plus dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique.

Pour qu'elle se dissolve dans cet acide, il faut la faire digérer longtemps dans l'acide sulfurique étendu, dont on chasse l'excès par l'action de la chaleur.

Une calcination avec les alcalis ou les carbonates alcalins ne rend pas la thorine soluble dans les acides. L'alcali employé peut être séparé, au moyen de l'eau; mais si l'on veut soumettre l'oxyde terreux à des lavages, il passe à travers le filtre. Dans ce cas, une addition de chlorhydrate d'ammoniaque, ou d'un acide, suffit pour séparer de nouveau la thorine de la liqueur.

L'hydrate de thorine humide absorbe l'acide carbonique de l'air.

L'ammoniaque ne précipite pas la thorine de sa dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, comme elle en précipite la zirconie; au contraire, le pouvoir dissolvant du carbonate se trouve augmenté.

PRÉPARATION. — On sépare la thorine des autres bases avec lesquelles elle est mélangée, en profitant de la propriété que possède le sulfate de thorine d'être moins soluble à chaud qu'à froid; lorsqu'on fait bouillir une dissolution contenant du sulfate de thorine, ce sel se précipite sous la forme d'une masse blanche, molle et peu compacte. Ce sulfate, fortement calciné, donne de la thorine pure.

SELS DE THORINE.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les sels de thorine sont incolores; leur saveur est astringente.

Potasse. — Précipité blanc, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif, ne se colorant pas à l'air.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, surtout quand la dissolution de ce dernier est très-concentrée.

Phosphate de soude, acide oxalique, cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulfate de potasse. — Ce sel, surtout lorsqu'il est ajouté en excès, précipite la thorine à l'état de sulfate double de thorine et de potasse.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de thorine.

Acide sulfurique. — Pâs de précipité.

La thorine se distingue des autres terres par les caractères suivants :

1. Le sulfate de thorine est moins soluble à chaud qu'à froid.
2. La thorine diffère de l'alumine et de la glucine en ce qu'elle est insoluble dans la potasse.

3. Elle se distingue de l'yttria par la propriété qu'elle possède de former un sulfate double insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse.

4. Elle diffère de la zircone en ce que ses dissolutions sont précipitées en blanc par le cyanoferrure de potassium, tandis que les dissolutions de zircone ne sont pas précipitées par ce réactif.

5. Les combinaisons salines de la thorine, rendues préalablement acides, sont précipitées par l'ammoniaque, tandis que la magnésie n'est pas précipitée par l'action de l'ammoniaque sur un sel de magnésie avec excès d'acide : cette réaction caractérise la thorine et empêche de la confondre avec la magnésie.

La thorine, chauffée au chalumeau avec du borax ou du phosphate de soude et d'ammoniaque, se dissout en petite quantité, et donne un globe limpide, qui devient d'un blanc laiteux en se refroidissant.

DOSAGE. — La thorine peut être dosée par la précipitation au moyen de dissolutions d'ammoniaque ou de potasse ; mais le précipité est très-difficile à laver. Les sels de thorine à acides volatils, et même le sulfate, soumis à la calcination, abandonnent de la thorine parfaitement pure ; cette propriété peut servir à doser la thorine. La séparation de la thorine et des diverses substances auxquelles elle peut être mêlée s'effectue en la précipitant de sa dissolution dans un acide à l'état de sulfate double de potasse et de thorine. Il est essentiel que la dissolution ne soit pas concentrée et ne présente pas une réaction trop acide. Le sel double précipité doit être jeté sur un filtre et lavé avec une dissolution saturée et froide de sulfate de potasse dans laquelle il est entièrement insoluble. Le sel double est traité sur le filtre même, par l'eau bouillante qui le dissout sans laisser de résidu. Cette dissolution est précipitée ensuite par une dissolution de potasse caustique.

(BERZELIUS.)

La thorine peut encore être précipitée de ses dissolutions salines à l'état d'oxalate de thorine, insoluble dans l'acide oxalique, et difficilement soluble dans les autres acides étendus. Après avoir saturé la dissolution acide de thorine par l'ammoniaque, on y ajoute de l'acide oxalique ; le précipité formé est recueilli sur un filtre et lavé avec une dissolution étendue d'acide oxalique. De cette manière, le fer, le manganèse et l'uranium que le sel de thorine soumis à l'analyse pourrait contenir, se trouvent éliminés. L'oxalate de thorine laisse, par la calcination,

un résidu de thorine soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.
(M. BERLIN.)

Séparation de la thorine et de la zircone. — La séparation de la thorine et de la zircone peut être opérée au moyen de l'acide oxalique qui précipite la thorine : la zircone reste dissoute.

Séparation de la thorine, de la glucine et de l'alumine. — Le mélange de thorine et de l'un ou de l'autre de ces bases doit être traité par une dissolution concentrée de potasse caustique. Le précipité de thorine, après avoir été soumis à l'ébullition avec la liqueur qui le surnage, est recueilli et lavé sur un filtre. La dissolution qui contient de la glucine ou de l'alumine, est traitée par les méthodes qui ont été indiquées au dosage de ces bases.

Séparation de la thorine et de la magnésie. — La séparation de la thorine et de la magnésie s'effectue en traitant par l'ammoniaque la dissolution de ces deux bases dans l'acide chlorhydrique. La thorine est précipitée, tandis que la magnésie reste dans la liqueur en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

Séparation de la thorine, de la chaux, de la strontiane, de la baryte, de la lithine, de la soude et de la potasse. — L'ammoniaque opère facilement la séparation de la thorine et de ces différentes bases. La thorine précipitée doit être rapidement recueillie et lavée sur un filtre : en effet, la chaux, la strontiane ou la baryte formeraient promptement des carbonates qui rendraient le résultat de l'analyse inexact.

CHLORURE DE THORIUM.

Le chlorure de thorium anhydre, qui peut être obtenu comme le chlorure d'aluminium, forme une masse demi-fondue, blanche, épaisse, à cassure cristalline ; il donne, par la sublimation, un amas de cristaux blancs et brillants. Le chlorure de thorium se combine avec l'eau, en dégageant de la chaleur ; il tombe en déliquium au contact de l'air. Cette combinaison, chauffée avec l'eau, se décompose ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste de la thorine.

Le chlorure de thorium est obtenu à l'état hydraté en desséchant la dissolution de l'hydrate de thorine dans l'acide chlorhydrique. Quand la liqueur contient un excès d'acide, on peut la faire cristalliser en la concentrant : elle donne ainsi une masse cristallisée en rayons. L'acide en excès ne se combine pas avec le sel, mais il le rend moins soluble. Les cristaux sont déliquescents. La dissolution, évaporée presque jusqu'à siccité à une douce chaleur, laisse comme résidu l'hydrate de chlorure de thorium sous la forme d'une masse saline, qui se liquéfie à l'air et ne donne point de cristaux. Cette masse est moins soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau ; l'alcool la dissout facilement. La dissolution de chlorure de thorium n'est pas décomposée et ne se trouble pas par l'ébullition.

Le chlorure de thorium forme avec la thorine des combinaisons basiques qui n'ont pas encore été étudiées. (BERZELIUS.)

CHLORURE DE THORIUM ET DE POTASSIUM.

Cette combinaison double peut être obtenue par l'évaporation d'une dissolution des deux sels. Elle est cristallisable, très-soluble dans l'eau, et tombe presque en déliquium au contact de l'air. Elle est très-soluble dans l'alcool.

BROMURE DE THORIUM.

L'hydrate de thorine se dissout dans l'acide bromhydrique, et donne ainsi de l'hydrate de bromure de thorium. Cet hydrate se dessèche par l'évaporation spontanée en une masse gommeuse blanche. Si la liqueur contient un excès d'acide bromhydrique, cet acide est décomposé : il se forme de l'eau et du bromure de thorium gommeux, d'un jaune foncé, qui ne s'altère pas à l'air : ce bromure de thorium paraît constituer un degré supérieur de bromuration du thorium. Lorsqu'on ajoute du bromure de potassium à ce sel jaune, l'excès de brome, mis en liberté, se vaporise, et il reste un sel double en dissolution dans la liqueur.

FLUORURE DE THORIUM.

Le fluorure de thorium, qui est obtenu en versant de l'acide fluorhydrique sur l'hydrate de thorine, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide. Elle n'est pas décomposée par la calcination.

Il se produit un *fluorure double de thorium et de potassium* lorsqu'on précipite par l'acide fluorhydrique ou par un fluorure le mélange d'un sel de thorium avec un sel de potassium. Ce sel double est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, et résiste à la chaleur rouge.

SULFURE DE THORIUM.

Le sulfure de thorium se présente sous la forme d'une poudre jaune foncé, qui devient brillante par le frottement.

Ce sulfure ne subit aucun changement lorsqu'on le calcine dans un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de thorium, chauffé à l'air, dégage du soufre et brûle en donnant naissance à de la thorine.

Les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique, l'attaquent à peine à chaud ; l'eau régale le transforme en sulfate de thorine.

Le sulfure de thorium a été obtenu en chauffant le thorium dans la vapeur de soufre.

PHOSPHURE DE THORIUM.

Le phosphure de thorium est une poudre grise, d'un aspect graphitoïde; l'eau est sans action sur ce corps; chauffé au contact de l'air, il brûle et se transforme en phosphate de thorine.

Ce composé est préparé en faisant passer de la vapeur de phosphore sur du thorium; la combinaison s'effectue avec dégagement de lumière.

SULFATE DE THORINE.

Le sulfate de thorine est obtenu en faisant digérer pendant quelques heures la thorine calcinée, réduite en poudre très-fine, avec de l'acide sulfurique étendu d'une quantité d'eau égale à la moitié de son poids. Lorsque la digestion est terminée, on chasse l'excès d'acide en chauffant légèrement: le sel reste alors sous la forme d'une poudre blanche qui se dissout dans l'eau, quelquefois instantanément, mais d'autres fois au bout d'un certain temps. Si l'on verse sur le sel une très-petite quantité d'eau, le mélange s'échauffe et le sel se dissout alors beaucoup plus lentement.

On peut se procurer le sulfate de thorine cristallisé en ajoutant un peu d'acide sulfurique à la dissolution et en abandonnant le tout à l'évaporation spontanée à la température de $+ 15^{\circ}$ ou au-dessous.

Le sel neutre cristallise peu à peu. Les cristaux sont rhomboédriques et ne s'altèrent pas à l'air à $+ 15^{\circ}$ et au-dessous. A une température un peu élevée, ils deviennent d'un blanc laiteux et abandonnent les $\frac{3}{5}$ de leur eau de cristallisation; ils se déshydratent complètement à $+ 160^{\circ}$, sans toutefois tomber en poussière. Ils contiennent 29,5 pour 100 ou 5 équivalents d'eau de cristallisation. Le sulfate de thorine ne se dissout dans l'eau qu'avec beaucoup de lenteur. Il peut rester longtemps dans l'eau sans que les angles des cristaux s'arrondissent. Chauffé dans l'eau, il ne tarde pas à devenir d'un blanc laiteux; en même temps il perd $\frac{3}{5}$ de son eau de cristallisation et s'entoure d'un nuage blanc, qui disparaît par le refroidissement. Dans ce cas, le sulfate de thorine abandonne, à une température un peu élevée, une partie de son eau et forme une combinaison qui ne contient que 14,2 pour 100 ou 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sulfate de thorine est insoluble dans l'alcool qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Il existe des sulfates basiques de thorine. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque caustique à une dissolution neutre de sulfate de thorine, il se forme un précipité qui ne tarde pas à disparaître. Si la quantité d'ammoniaque ajoutée est assez grande pour que le précipité devienne permanent, sans cependant que la thorine puisse être entièrement séparée, il se produit un sous-sel insoluble.

Le sulfate de potasse se combine avec le sulfate de thorine et forme ainsi deux combinaisons doubles.

AZOTATE DE THORINE.

L'azotate de thorine est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, il se dessèche en une masse cristalline. Au contact de l'air, il reste sirupeux. Sa dissolution n'est pas troublée par l'ébullition.

AZOTATE DE THORINE ET DE POTASSE.

Ce sel est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par l'évaporation spontanée, il forme un amas de cristaux rayonnés.

PHOSPHATE DE THORINE.

Le phosphate de thorine est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide phosphorique. Il est difficile à fondre au chalumeau.

BORATE DE THORINE.

Le borate de thorine se précipite en flocons blancs, insolubles dans l'eau et dans un excès d'acide borique.

CARBONATE DE THORINE.

Le carbonate de thorine produit par double composition au moyen des dissolutions de carbonate de potasse ou d'ammoniaque et de la dissolution d'un sel de thorine, se précipite avec effervescence et contient par conséquent moins d'acide carbonique que les carbonates ordinaires. Il ne se dissout pas dans l'eau saturée d'acide carbonique; mais il se dissout dans un excès du réactif précipitant, d'autant plus facilement que la dissolution du carbonate alcalin est plus concentrée. La dissolution de la thorine dans le carbonate d'ammoniaque, chauffée jusqu'à 50 degrés dans un vase fermé, se trouble et laisse précipiter beaucoup de thorine; mais cette base se redissout lentement par le refroidissement. La dissolution, additionnée d'ammoniaque, ne se trouble pas; elle redevient même claire, si elle était troublée par un commencement de précipitation.

(M. H. ROSE.)

L'hydrate de thorine attire, pendant la dessiccation, l'acide carbonique de l'air et se dissout ensuite avec effervescence dans les acides:

YTTRIUM — ERBIUM — TERBIUM.

YTTRIUM.

ÉQUIVALENT : Y = 402,31.

L'yttrium est à peine connu ; il a été obtenu en décomposant le chlorure d'yttrium par le potassium. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire ; mais, à une température élevée, il brûle avec une vive incandescence dans l'air ou dans l'oxygène.

Il ne se combine avec l'oxygène qu'en une seule proportion, et forme une base que l'on nomme *yttria*.

L'yttrium est très-peu répandu dans la nature. On le rencontre principalement à l'état de phosphate (*yttria phosphatée*, *yttria hydrophosphatée*), de tantalate (*yttrotalantite*, *fergusonite*), de silicate (*yttria silicatée*, *gadolinite*) et à l'état de fluorure (*ytthrocerite*). L'*ytthroilménite* (*uranotantale*), l'*yttrötitanite*, l'*æschynite*, la *polykrase*, la *tyrite*, l'*euxénite*, la *tritomite*, la *bodénite* et le *grenat yttrifère* contiennent aussi des quantités notables d'yttria : il en est de même de la *polymignite* qui peut être considérée comme un titanate de zircon et d'yttria.

OXYDE D'YTTRIUM (YTTRIA). YO.

Y.....	402,31	80,10
O.....	100,00	19,90
	<u>502,31</u>	<u>100,00</u>

L'hydrate d'yttria est volumineux et incolore. Il attire l'acide carbonique de l'air. L'yttria pure est d'un blanc de lait ; elle se dissout dans les acides ; même après avoir été soumise au rouge très-intense, elle se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. Comme elle contient presque toujours de l'oxyde de terbium et de l'oxyde d'erbium, elle est généralement, après la calcination, d'une couleur jaune brunâtre. L'yttria calcinée s'échauffe fortement lorsqu'on la traite par les acides étendus, et se dissout. Elle se dissout plus lentement dans les acides concentrés que dans les acides étendus. Ses dissolutions ont une saveur qui est d'abord franchement sucrée, puis astringente.

L'yttria récemment précipitée se dissout facilement à chaud dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque avec dégagement d'ammo-

niaque. Si l'oxyde terreux a été fortement calciné, la réaction est plus lente et incomplète.

SELS D'YTTRIA.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.—Les sels d'yttria sont blancs, et tournent cependant quelquefois vers le rouge-améthyste.

Les dissolutions des sels neutres d'yttria rougissent le papier de tournesol. Les dissolutions acides ne modifient pas le papier de curcuma.

Les sels d'yttria, solubles dans l'eau, sont décomposés par la calcination. Le sulfate d'yttria ne perd entièrement son acide sulfurique que par une forte chaleur bien soutenue.

Les sels d'yttria qui sont insolubles dans l'eau, sont souvent un peu difficiles à distinguer de l'yttria.

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc, se dissolvant dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate d'yttria, soluble dans l'acide chlorhydrique, qui est précipité de cette dissolution par l'ébullition.

Acide oxalique. — Précipité blanc.

Sulfate de potasse. — Précipité blanc de sulfate de potasse et d'yttria peu soluble.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'hydrate d'yttria.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

DOSAGE. — L'yttria peut être précipitée de ses dissolutions par les oxydes alcalins purs et aussi par le sulfhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque pure ne doit pas être employée pour opérer la précipitation de l'yttria, parce que, dans la plupart des cas, l'ammoniaque, en réagissant sur les dissolutions d'yttria, n'en précipite que des sels basiques. On doit préférer l'hydrate de potasse pour opérer la précipitation; cependant, lorsque l'emploi de la potasse présente de l'inconvénient, il faut se servir d'ammoniaque. Par l'action de l'hydrate de potasse sur le sulfate ainsi que sur l'azotate d'yttria, il se précipite également des sels basiques. Lorsque la liqueur dans laquelle l'yttria doit être précipitée au moyen de la dissolution d'hydrate de potasse, contient de l'acide sulfurique, on laisse digérer pendant quelque temps la dissolution d'hydrate de potasse avec le précipité. Le sulfate basique précipité est calciné, et perd ainsi une portion de son acide sulfurique; il faut le dissoudre dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique étendus, et le précipiter de nouveau par une dissolution de potasse ou

bien par l'ammoniaque. L'yttria calcinée au rouge blanc se dissout encore facilement dans l'acide chlorhydrique.

Si la liqueur, dans laquelle on précipite l'yttria par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse, contient des sels ammoniacaux, il ne reste en dissolution qu'une petite trace d'yttria. Toutefois, lorsque la précipitation est opérée au moyen de l'hydrate de potasse, il est convenable de faire bouillir la dissolution avec un excès de la dissolution d'hydrate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque.

Pour séparer l'yttria de ses dissolutions, on peut précipiter cette base à l'état d'oxalate. L'oxalate d'yttria est complètement insoluble dans l'eau, ainsi que dans un excès d'acide oxalique, et même dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique très-étendus. La dissolution doit être rendue d'abord aussi neutre que possible ou faiblement acide au moyen de l'acide chlorhydrique; on y ajoute ensuite une dissolution d'acide oxalique. Il faut laisser le précipité se rassembler complètement et le laisser reposer pendant vingt-quatre heures, parce qu'il peut alors être filtré plus facilement. L'oxalate d'yttria se transforme par la calcination en yttria pure qui est exempte d'acide carbonique.

L'yttria peut surtout être précipitée par l'acide oxalique dans les dissolutions qui contiennent des sels ammoniacaux et dans lesquelles l'oxalate d'yttria n'est pas soluble.

Si la dissolution contient de la potasse ou si la précipitation a été opérée au moyen d'une dissolution d'oxalate de potasse, il se dépose un oxalate double d'yttria et de potasse qui est transformé par la calcination en yttria et en carbonate de potasse. Il n'est pas possible de séparer l'yttria du carbonate de potasse en traitant le mélange par l'eau et en jetant le tout sur un filtre. L'yttria se trouve dans un si grand état de division que la filtration présente de grandes difficultés. Le mélange doit, par suite, être dissous dans l'acide chlorhydrique; on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, et on précipite l'yttria au moyen de l'ammoniaque, ou mieux au moyen de l'hydrate de potasse.

(M. TH. SCHEERER.)

L'yttria peut aussi être précipitée de ses dissolutions neutres par l'acide tartrique, ou mieux par une dissolution d'un tartrate alcalin neutre. Lorsqu'on sursature par l'ammoniaque une liqueur qui ne contient qu'une petite quantité d'yttria, et qui a été additionnée d'acide tartrique, cette liqueur reste claire; mais après quelque temps, souvent après quelques heures, il se dépose un précipité cristallin, grenu. En présence de quantités considérables d'yttria, il se produit au bout de quelques instants un précipité volumineux, compacte par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque. Au bout d'un ou deux jours, toute l'yttria est précipitée. Mais, pendant le lavage du précipité, même lorsque ce lavage a été opéré au moyen d'une dissolution de tartrate d'ammoniaque, une petite quantité d'yttria se redissout. — On calcine le précipité de tartrate d'yttria et on incinère complètement le charbon provenant de la

décomposition de l'acide tartrique. Comme l'yttria obtenue de cette manière peut encore contenir des substances fixes, il faut la dissoudre dans l'acide chlorhydrique après l'avoir calcinée, et la précipiter de cette dissolution au moyen de l'ammoniaque ou de l'hydrate de potasse.

Séparation de l'yttria et de la thoriane. — La séparation de l'yttria et de la thoriane peut être opérée au moyen du sulfate de potasse : ce sel se combine avec la thoriane pour former un sel double qui est insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, tandis que le sulfate double d'yttria et de potasse est soluble dans une dissolution de sulfate de potasse.

Séparation de l'yttria et de la zircone. — La séparation de l'yttria et de la zircone peut être effectuée au moyen de l'acide oxalique qui précipite complètement l'yttria : un petit excès d'acide oxalique maintient la zircone en dissolution.

On peut encore opérer la séparation de ces deux bases, en ajoutant, à la dissolution qui les contient, de l'acide tartrique et de l'ammoniaque. L'yttria se précipite ainsi complètement à l'état de tartrate d'yttria, tandis que la zircone reste dissoute et n'est pas précipitée par l'ammoniaque à cause de la présence de l'acide tartrique dans la liqueur. Lorsque la proportion d'yttria est faible, la liqueur sursaturée par l'ammoniaque reste d'abord claire; mais, au bout de quelque temps (pour des traces d'yttria, au bout de quelques heures seulement), il se dépose un précipité. Après un contact d'environ vingt-quatre heures, on jette le précipité sur un filtre. Pendant le lavage de ce précipité, il s'en dissout une petite quantité dans l'eau; il faut donc, pour le laver, se servir d'une dissolution de tartrate d'ammoniaque qui ne soit pas trop étendue. On dessèche le précipité et on en opère la combustion au contact de l'air, pour incinérer complètement tout le charbon de l'acide tartrique; il reste alors de l'yttria pure.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du tartrate d'yttria, la zircone ne peut être déterminée qu'en évaporant à siccité et en calcinant peu à peu, dans un creuset de platine, la masse desséchée; on doit continuer à la calciner jusqu'à ce que le charbon provenant de la combustion de l'acide tartrique soit complètement incinéré, en ayant soin que, pendant la calcination, l'air atmosphérique ait complètement accès. Si la liqueur ne contient pas d'autres substances fixes, la zircone pure reste comme résidu. Il est toujours bon de dissoudre dans l'acide sulfurique concentré la zircone ainsi obtenue, après l'avoir calcinée; dans la dissolution étendue d'eau, on précipite la zircone par l'ammoniaque. — Pour dissoudre dans l'acide sulfurique la zircone calcinée, il faut se servir d'une petite capsule de platine et chauffer jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique commence à se volatiliser; la zircone reste alors dissoute. (M. H. ROSE.)

Séparation de l'yttria et de la glucine. — La séparation de l'yttria et de la glucine est difficile. Elle ne peut pas être effectuée au moyen d'une

dissolution d'hydrate de potasse; en effet, si l'on chauffe ces deux bases avec une dissolution très-concentrée de potasse, ou bien si on les traite à la température ordinaire par une dissolution très-étendue de potasse, il reste toujours avec l'yttria une certaine quantité de glucine.

Pour séparer les deux bases l'une de l'autre; il est mieux de traiter la dissolution neutre des deux bases par l'acide oxalique et de précipiter ainsi l'yttria; la glucine peut ensuite être précipitée par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse.

Si l'on ajoute à la dissolution des deux bases une quantité suffisante d'acide tartrique et un excès d'ammoniaque, l'yttria est seule précipitée à l'état de tartrate d'yttria, tandis que la glucine reste dissoute. Dans ce cas, l'yttria se précipite complètement; mais il faut avoir soin de n'employer qu'une petite quantité d'eau pour en opérer le lavage. Dans la dissolution filtrée, la glucine ne peut être séparée qu'en évaporant jusqu'à siccité, en chauffant la masse desséchée pour en séparer les sels ammoniacaux, et en calcinant au contact de l'air pour opérer la combustion totale du charbon provenant de la décomposition de l'acide tartrique. Si, outre la glucine, il existe des sels alcalins fixes dans le résidu de la dessiccation, il est plus difficile d'obtenir par l'incinération un résidu blanc. Pour y arriver, il faut chauffer la masse carbonisée dans un creuset de porcelaine et traiter avec précaution le résidu par un peu d'azotate de potasse ou de soude. La masse fondue devenue blanche est additionnée d'acide sulfurique; on chauffe avec précaution et on fait fondre jusqu'à ce que le bisulfate alcalin soit en fusion tranquille. Après le refroidissement, la masse fondue est dissoute dans l'eau, et la glucine doit être précipitée de la dissolution.

L'yttria peut encore être séparée de la glucine au moyen de l'acide sulfureux. L'yttria se précipite lorsqu'on fait bouillir la dissolution. (BERTHELE.) Cette méthode ne paraît cependant pas donner des résultats exacts. (M. BOETTINGER.)

Le procédé suivant, bien qu'un peu compliqué, donne des résultats exacts. Après avoir précipité ensemble les deux bases et les avoir fait dessécher; on les mélange à l'état sec avec du sucre pur et on incinère avec précaution le mélange dans un creuset de platine. La masse noire est introduite dans un tube de verre qui est chauffé au moyen d'un feu de charbon sur une grille à analyse ou bien au moyen d'une lampe à gaz; on fait en même temps passer sur cette masse noire un courant de gaz chlore bien sec. Le chlorure de glucinium seul se volatilise, tandis que le chlorure d'yttrium reste mélangé avec l'excès de charbon.

Dans cette méthode, il est plus facile de déterminer exactement la quantité de l'yttria que celle de la glucine. Le résidu charbonné peut être détaché exactement du tube: en le traitant par l'eau, on obtient ainsi une dissolution de chlorure d'yttrium dans laquelle l'yttria peut être précipitée par l'ammoniaque. Le lavage du charbon exige une très-grande quantité d'eau, et il est nécessaire d'incinérer complètement ce

charbon pour voir s'il ne reste pas un peu d'yttria comme résidu de l'incinération.

Si l'on veut déterminer la glucine, non-seulement par différence, mais aussi directement, il faut séparer avec une lime la portion du tube dans laquelle le chlorure de glucinium s'est déposé, et dissoudre avec précaution ce dernier dans l'eau. Mais comme le chlorure de glucinium peut aussi se volatiliser dans ce cas, il est bon de faire passer le gaz chlore dans un flacon qui contient de l'eau, ou mieux une dissolution d'hydrate de potasse. — Le chlorure de glucinium ne se dissout pas complètement dans l'eau; en effet, lorsque, pendant sa production, il n'a pas été préservé du contact de l'air atmosphérique, le chlorure de glucinium contient un peu de glucine. Après avoir mélangé la dissolution avec une dissolution de potasse, on la sursature par l'acide chlorhydrique et on précipite la glucine.

Lorsque la séparation des deux bases a été opérée par l'une des méthodes indiquées d'abord, il faut, du moins dans les analyses exactes, essayer l'yttria pour s'assurer qu'elle ne contient pas de glucine. On peut notamment enlever à l'yttria de très-petites quantités de glucine en transformant ces deux bases en chlorures. (M. H. ROSE.)

Séparation de l'yttria et de l'alumine. — Bien que l'yttria, récemment précipitée, se dissolve complètement dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque à la température de l'ébullition, la séparation de l'yttria et de l'alumine ne peut cependant pas être opérée au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorhydrate d'ammoniaque n'enlève au mélange, même par une ébullition prolongée, qu'un peu plus de la moitié de l'yttria.

L'yttria peut être séparée plus complètement de l'alumine au moyen de l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse. L'yttria qui ne s'est pas dissoute, contient alors de la potasse.

Pour opérer la séparation des deux bases, on peut traiter la dissolution neutre, ou un peu acide, de ces deux bases par un excès de carbonate de baryte, en ayant soin de laisser digérer le tout à la température ordinaire, mais pendant peu de temps seulement. Après avoir été lavé, le précipité ainsi obtenu, qui est uniquement formé d'alumine, est dissous dans l'acide chlorhydrique; après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, on précipite l'alumine. — Dans la dissolution, la baryte dissoute est également séparée au moyen de l'acide sulfurique, et l'yttria précipitée au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. — Si, après l'addition du carbonate de baryte, on laisse reposer le tout pendant plusieurs heures ou même plusieurs jours, il se précipite peu à peu, en même temps que l'alumine, un peu d'yttria; mais, dans cette précipitation, il est surtout indispensable d'éviter une température élevée.

Les procédés qui ont été indiqués pour la séparation de l'yttria et de la glucine, peuvent être appliqués à celle de l'yttria et de l'alumine : la

séparation de ces deux bases peut notamment être effectuée au moyen de l'acide oxalique, ou bien de l'acide tartrique. On peut aussi, pour opérer cette séparation, se servir du gaz chlore, après avoir mélangé les deux bases avec du charbon; le chlorure d'aluminium peut être ainsi séparé, par l'action de la chaleur, du chlorure d'yttrium non volatil, de la même manière que le chlorure de glucinium.

Lorsque, du reste, l'alumine a été séparée de l'yttria par une autre méthode que celle indiquée en dernier lieu, il faut toujours s'assurer que l'yttria ne contient pas d'alumine.

Séparation de l'yttria et de la magnésie. — L'yttria est ordinairement séparée de la magnésie au moyen de l'ammoniaque, mais il faut avoir soin d'ajouter d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque à la dissolution. On obtiendrait probablement de meilleurs résultats en opérant la séparation au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque. Cependant, dans les dissolutions étendues, la séparation s'opère facilement au moyen de l'acide oxalique.

Séparation de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des oxydes alcalins. — La séparation de l'yttria et de ces bases peut être opérée de la même manière que la séparation de l'alumine et des mêmes bases. Il faut alors se servir d'ammoniaque pour opérer la précipitation de l'yttria. (M. H. Rose.)

CHLORURE D'YTTRIUM.

Le chlorure d'yttrium n'est pas volatil et se prend, par l'évaporation d'une solution sirupeuse, en cristaux radiés, qui, exposés à l'air, tombent peu à peu en déliquium.

AZOTATE D'YTTRIA.

L'yttria produit avec l'acide azotique, un sel qui donne, par l'évaporation, une masse sirupeuse épaisse, dans laquelle se forment, après le refroidissement, des cristaux lamellaires. Ce sel est déliquescent à l'air.

SULFATE D'YTTRIA.

L'yttria forme avec l'acide sulfurique un sel qui cristallise en petits cristaux compacts, sans présenter aucune teinte rouge-améthyste. Ce sel conserve encore son eau de cristallisation à $+ 80^{\circ}$; mais, si on le chauffe au-dessus d'une lampe à alcool, il perd son eau et devient d'un blanc laiteux.

Le sulfate d'yttria ne perd entièrement son acide sulfurique que par une forte chaleur bien soutenue.

TERBIUM. — ERBIUM.

Le nom d'*yttria* a été donné pendant longtemps à un oxyde dans lequel M. Mosander a découvert deux bases nouvelles : l'*erbine* (oxyde d'erbium) et la *terbine* (oxyde de terbium).

L'yttria impure, c'est-à-dire le mélange d'yttria pure, d'erbine et de terbine, se prépare par la méthode que nous allons décrire.

On trouve en Suède, dans une mine de feldspath, un minéral noir, qui a reçu le nom de *gadolinite* (silicate d'yttria et de protoxydes de cérium et de fer).

Cette substance est réduite en poudre, et traitée par l'eau régale ; la liqueur, évaporée à sec, abandonne de la silice sous forme gélatineuse. On reprend par l'eau le résidu de l'évaporation, et on verse dans la dissolution, goutte à goutte, de l'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La glucine et l'oxyde de fer restent en dissolution. Le précipité se compose d'oxalates de cérium, de lanthane, d'yttria, contenant des traces d'oxalates de manganèse et de chaux. Ces oxalates sont soumis à la calcination et donnent comme résidu un mélange de différents oxydes qui est repris par l'acide chlorhydrique. On fait dissoudre, dans la liqueur acide, du sulfate de potasse jusqu'à saturation : ce sel détermine la précipitation des sulfates doubles de cérium et de lanthane ; le précipité est séparé par filtration, et la liqueur, précipitée par l'oxalate de potasse, donne de l'oxalate d'yttria qui retient encore des traces de manganèse et de chaux.

Pour enlever l'oxyde de manganèse et la chaux, on dissout l'yttria impure dans l'acide azotique, on évapore la liqueur à sec, et on chauffe légèrement le résidu de manière à transformer l'azotate de manganèse en sesquioxyde insoluble ; la liqueur filtrée est traitée par l'ammoniaque, qui précipite l'yttria et laisse la chaux en dissolution.

L'yttrium, l'erbium et le terbium peuvent être séparés l'un de l'autre par les méthodes suivantes :

1° L'inégale affinité des oxydes de ces métaux pour les différents acides peut être mise à profit. Si, après avoir dissous l'yttria impure dans l'acide azotique, on ajoute lentement de l'ammoniaque dans la liqueur en ayant soin de fractionner les précipités, on obtient des corps qui jouissent de propriétés différentes.

Les oxydes qui se précipitent en premier lieu, deviennent d'un jaune foncé par la calcination, tandis que les derniers restent blancs après avoir subi l'action de la chaleur. Les premiers précipités contiennent les oxydes d'erbium et de terbium ; les derniers doivent être considérés comme de l'oxyde d'yttrium presque pur.

2° Le bioxalate de potasse peut être aussi employé pour séparer ces trois bases, qui se précipitent successivement et dans le même ordre que précédemment, à l'état d'oxalates insolubles. (M. MOSANDER.)

3° Lorsqu'on agite un mélange d'oxydes d'yttrium, d'erbium et de terbium avec l'acide sulfurique très-étendu, l'oxyde d'yttrium entre d'abord en dissolution, tandis que les oxydes de terbium et d'erbium restent à l'état insoluble. Ces deux derniers oxydes sont dissous dans l'acide azotique, et la liqueur est saturée avec du sulfate de potasse. L'oxyde d'erbium se précipite à l'état de sel double peu soluble, tandis

que l'oxyde de terbium reste en dissolution dans la liqueur. Il est facile d'isoler ensuite ces deux oxydes de leurs sels doubles au moyen de la potasse, qui les précipite à l'état d'hydrate.

TERBIUM.

Ce métal est inconnu à l'état pur.

OXYDE DE TERBIUM (TERBINE).

La terbine n'a pas encore été obtenue exempte d'yttria et d'erbine : elle devient presque toujours jaune par la calcination ; à l'état de pureté absolue, elle est probablement blanche. Elle forme une base plus faible que l'yttria : lorsque ces deux bases se trouvent dans une même dissolution, la terbine est précipitée par de petites quantités d'ammoniaque avant l'yttria.

La terbine forme, avec les acides, des sels dont la saveur est sucrée et astringente : la coloration des sels de terbine est blanche avec une pointe de rouge-améthyste. Le sulfate, qui peut être obtenu en gros cristaux, s'effleurit à 50° et devient d'un blanc de lait. L'azotate se prend par l'évaporation en cristaux radiés qui ne sont pas déliquescents à l'air.

ERBIUM.

L'erbium métallique n'a pas encore été isolé.

OXYDE D'ERBIUM (ERBINE).

L'erbine, à l'état anhydre, est d'un jaune foncé. Elle est plus pâle lorsqu'elle a été obtenue par la calcination de l'oxalate et de l'azotate neutre. Elle se décolore dans un courant d'hydrogène, et reprend sa coloration jaune quand on la chauffe au contact de l'air. Calcinée à l'air, elle forme une base plus faible que la terbine et l'yttria, et elle est par conséquent précipitée la première d'une dissolution qui contient les trois bases. Elle se dissout dans les acides et forme des dissolutions incolores. En se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, elle ne produit pas un dégagement de chlore. Les sels d'erbine paraissent incolores : quelques-uns ont cependant une légère coloration rouge. Le sulfate qui est cristallisable, incolore, ne s'effleurit pas à l'air, ce qui permet de distinguer l'erbine de la terbine, dont le sulfate est efflorescent.

CÉRIUM — LANTHANE. — DIDYME.

ÉQUIVALENTS : Ce = 590, 80. — La = 588, 30. — Di = 620, 00 (?).

Le cérium a été découvert en 1809, par Berzelius et Hisinger, dans la *cérite* (silicate d'oxyde de cérium). On a trouvé plus tard le cérium à l'état de phosphate dans le *cérium phosphaté*, la *cryptolithe*, la *phosphocénite* et la *monazite*; à l'état de fluorure dans le *cérium fluaté* et le *cérium hydrofluaté*. Il existe également en quantité notable dans la *cérine*, la *tschewkinite*, la *gadolinite*, la *Worthite*, l'*allanite*, l'*yttrrocérite* (*yttria fluatée*, *cérium oxydé yttrifère*), la *fergusonite*, la *masite*, l'*euxénite*, la *tritomite*, la *tyrite*, etc.

En 1839, M. Mosander a reconnu dans la *cérite* la présence de deux nouveaux métaux, qu'il a nommés *lanthane* et *didyme*. Ces deux métaux accompagnent toujours le cérium; mais on trouve plus de lanthane dans les *gadolinites*, et plus de didyme dans les *orthites* des environs de Stockholm.

Le cérium, le lanthane et le didyme présentent un très-grand nombre de propriétés communes, ce qui rend leur séparation très-difficile.

CÉRIUM.

Le cérium métallique obtenu jusqu'ici contient presque toujours du lanthane et du didyme; il n'est donc pas connu encore à l'état de pureté. Le cérium contenant du lanthane et du didyme est une poudre d'un brun chocolat: il s'oxyde par l'action de l'air humide en produisant un dégagement d'hydrogène à peine sensible, comme cela a lieu pour le manganèse. Le cérium, mis en contact avec l'eau, en dégage de l'hydrogène et s'oxyde: plus la proportion de métal oxydé est forte, plus la décomposition devient lente. A la température de 90 degrés, le cérium s'oxyde dans l'eau avec facilité; les acides, même étendus, accélèrent l'oxydation. — Le cérium acquiert par le frottement un éclat métallique faible: il s'enflamme au contact de l'air, à une température inférieure au rouge, brûle avec activité et se transforme en oxyde. Le cérium, mélangé avec du chlorate de potasse, ou bien avec de l'azotate de potasse, produit une détonation.

(M. MOSANDER.)

PROTOXYDE DE CÉRIUM. CeO.

Ce	590,80	85,46
O	100,00	14,54
	690,80	100,00

Le protoxyde de cérium CeO est précipité à l'état d'hydrate par l'action de l'ammoniaque caustique sur le protochloruré de cérium. Cet hydrate est blanc au moment de sa précipitation et devient jaune au contact de l'air. Le précipité d'hydrate de protoxyde de cérium se transforme en même temps en un mélange d'hydrate d'oxyde céroso-cérique de couleur jaune et de protoxyde de cérium. L'hydrate de protoxyde de cérium devient également jaune par l'action du chlore. Cette propriété permet de distinguer le protoxyde de cérium de l'oxyde de lanthane qui reste incolore lorsqu'on le soumet à l'influence du chlore.

L'hydrate de protoxyde de cérium s'oxyde et se transforme en oxyde céroso-cérique lorsqu'on le calcine au contact de l'air. L'hydrate de protoxyde de cérium se dissout facilement dans les acides.

Le protoxyde de cérium est obtenu à l'état anhydre, en chauffant le carbonate ou l'oxalate de protoxyde de cérium dans un courant d'hydrogène pur. Le protoxyde de cérium est alors pulvérulent, gris bleuâtre ; exposé au contact de l'air à la température ordinaire, il se transforme instantanément, avec production de chaleur, en oxyde céroso-cérique de couleur isabelle.

(M. RAMMELSBERG.)

SESQUIOXYDE DE CÉRIUM. Ce^2O^3 .

Le sesquioxyde de cérium n'a pas encore été obtenu à l'état pur. La combinaison oxygénée du cérium, qui avait été considérée comme du sesquioxyde de cérium, est de l'oxyde céroso-cérique. L'oxyde céroso-cérique n'est oxydé, ni par voie humide au moyen du chlore, ni par voie sèche en le chauffant au contact de l'air ou au contact du gaz oxygène pur, ni par fusion avec le chlorate de potasse, l'azotate de potasse ou l'hydrate de potasse.

(M. RAMMELSBERG.)

OXYDE CÉROSO-CÉRIQUE. Ce^2O^4 .

L'oxyde céroso-cérique pur est de couleur jaune-isabelle légèrement rougeâtre. Il devient jaune foncé par la calcination. Il prend une couleur plus ou moins foncée qui varie du brun cannelle au brun foncé lorsqu'il contient du protoxyde de didyme. Il est presque entièrement insoluble dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique étendu : il ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré ou étendu seulement d'une petite quantité d'eau, et donne alors une liqueur jaune rouge. Cependant l'oxyde céroso-cérique impur qui contient du lanthane et du didyme, se dissout partiellement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, en même temps que les oxydes de ces deux métaux. Après avoir été calciné avec de la magnésie, l'oxyde céroso-cérique n'est également soluble qu'en partie. Mais si l'on dissout dans l'acide sulfurique ou dans l'acide

azotique un oxyde céroso-cérique qui contienne du lanthane et du didyme, et si, après avoir ajouté du sulfate de magnésie, on précipite les bases par le carbonate de soude, le précipité, calciné pendant quelque temps à une température peu élevée, se dissout par l'action de la chaleur dans l'acide azotique concentré; la liqueur brun foncé qui se produit, contient seulement de l'azotate d'oxyde céroso-cérique (et du protoxyde de didyme) combiné avec de l'azotate de magnésie et de l'oxyde de lanthane. La présence de l'oxyde de lanthane, en même temps que celle de la magnésie, est par conséquent nécessaire pour opérer par la méthode indiquée la transformation du protoxyde de cérium en oxyde céroso-cérique soluble. (M. BUNSEN.) La cristallisation de la combinaison saline double de l'azotate d'oxyde céroso-cérique et de l'azotate de magnésie est le meilleur moyen de séparer le cérium du lanthane et du didyme; il reste cependant encore une assez grande quantité de cérium dans les eaux-mères. — Ce sel double peut être préparé aussi en traitant d'abord par le gaz hydrogène sulfuré la dissolution des sulfates de cérium, de lanthane et de didyme qui est obtenue par la décomposition de la célite au moyen de l'acide sulfurique, en filtrant la liqueur pour la séparer du précipité, en la faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique et en précipitant ensuite par l'acide oxalique. Les oxalates de protoxyde de cérium, d'oxyde de lanthane et d'oxyde de didyme ainsi précipités sont lavés et sont mélangés avec la moitié de leur poids de carbonate de magnésie; le mélange est exposé à une température rouge faible qui doit être maintenue jusqu'à ce que l'acide oxalique soit complètement détruit. Les oxydes calcinés sont dissous avec l'aide de la chaleur dans l'acide azotique; la dissolution est chauffée jusqu'à ce que l'acide libre soit presque entièrement chassé; la masse cristalline formée, qui est composée de la combinaison double d'azotate d'oxyde céroso-cérique et d'azotate de magnésie, est dissoute dans l'eau. On verse la dissolution dans de l'eau chaude qui a été préalablement mélangée d'un peu d'acide sulfurique. Il se sépare de cette manière du sulfate basique d'oxyde céroso-cérique à l'état pur qui est transformé par l'hydrate de potasse en hydrate d'oxyde céroso-cérique.

L'hydrate d'oxyde céroso-cérique à l'état humide est de couleur jaune clair; après avoir été desséché, il forme une masse vitreuse dont la poudre est jaune clair. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, surtout avec l'aide de la chaleur, en produisant un abondant dégagement de chlore; la liqueur est d'abord jaune, mais devient ensuite incolore et ne contient que du protochlorure de cérium. L'hydrate d'oxyde céroso-cérique se dissout dans l'acide sulfurique et dans l'acide azotique en donnant une liqueur de couleur jaune rouge et forme avec ces acides des combinaisons salines de couleur rouge qui se déposent en partie sous forme de cristaux très-bien définis. (M. RAMMELSBERG.)

Une dissolution d'oxyde céroso-cérique, en réagissant sur une dissolution de protoxyde de manganèse, produit un précipité d'hydrate de

peroxyde de manganèse, même lorsqu'il y a de l'acide libre et lorsque les dissolutions sont très-étendues. La dissolution d'oxyde céroso-cérique, versée dans une dissolution de sesquioxyde de chrome, transforme le sesquioxyde de chrome en acide chromique. (M. HOLZMANN.)

L'oxyde céroso-cérique est obtenu à l'état anhydre en calcinant au contact de l'air, le carbonate, l'oxalate, ou l'azotate de protoxyde de cérium.

L'oxyde céroso-cérique possède la propriété remarquable de se dissoudre dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium en séparant de l'iode. Cette propriété peut être mise à profit pour l'analyse de cet oxyde. La quantité d'iode mise en liberté, qui peut être dosée à l'aide de la méthode volumétrique, correspond en effet à l'oxygène qui se sépare de l'oxyde céroso-cérique, quand celui-ci se transforme en protoxyde de cérium. (M. BUNSEN.)

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

Ces sels sont sucrés et astringents, sans arrière-goût métallique.

Potasse, soude, ammoniacque. — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès d'alcali : l'hydrate de protoxyde de cérium ainsi précipité s'oxyde au contact de l'air et devient jaunâtre.

Sulphhydrate d'ammoniacque. — Précipité blanc sale, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Carbonates de soude et de potasse. — Précipité blanc, volumineux, très-peu soluble dans un excès de carbonate alcalin.

Phosphate de potasse. — Précipité blanc.

Oxalates et acide oxalique. — Précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'acide oxalique libre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, pulvérulent, qui se produit même dans des dissolutions très-étendues.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulfate de potasse. — Précipité blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau. Dans des liqueurs étendues, ce précipité ne se forme qu'après une agitation prolongée.

CARACTÈRES DES SELS D'OXYDE CÉROSO-CÉRIQUE.

Les combinaisons salines doubles du protoxyde et du sesquioxyde de cérium, et la combinaison saline obtenue en dissolvant dans l'acide sulfurique l'oxyde céroso-cérique calciné, peuvent être dissoutes dans une très-petite quantité d'eau; l'addition d'une plus grande quantité d'eau détermine, au contraire, la production immédiate d'un précipité blanc jaunâtre; le précipité est encore plus considérable lorsqu'on fait bouillir. L'acide chlorhydrique réduit ces combinaisons salines doubles à l'état de

sels de protoxyde de cérium; la réduction s'opère lentement à la température ordinaire et plus rapidement par l'action de la chaleur; en même temps la liqueur est décolorée et il se produit un dégagement de chlore. L'acide sulfureux réduit également avec rapidité ces combinaisons à l'état de sels de protoxyde de cérium.

Potasse, ammoniacale. — Précipité jaunâtre. Un excès de réactif produit un précipité couleur de chair.

Carbonate neutre de soude. — Précipité blanc, à peine soluble dans un grand excès de réactif, ne se colorant pas en jaune.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif. La dissolution présente une couleur jaune: elle se trouble par l'ébullition, et laisse déposer un abondant précipité.

Bicarbonate de soude. — Précipité blanc, abondant, soluble dans un très-grand excès de réactif, et formant une dissolution jaune. Lorsqu'on fait bouillir, il se sépare un précipité blanc, plus dense.

Acide oxalique. — Une faible proportion de réactif produit un précipité brun rougeâtre; une plus forte proportion, un précipité blanc qui reste blanc par l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse. L'acide oxalique précipite la totalité de l'oxyde céroso-cérique.

Carbonate de baryte. — Ce réactif, ajouté à une dissolution concentrée, se colore légèrement en jaunâtre; l'oxyde est complètement précipité au bout de quelques heures.

Cyanoferrure de potassium, cyanoferride de potassium. — Précipité jaune.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité couleur de chair.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif détermine une séparation de soufre et une réduction du sel à l'état de sel de protoxyde de cérium.

Sulfate de potasse. — Précipité cristallin, insoluble dans une dissolution de sulfate de potasse, qui se transforme par l'action de l'eau en un sel basique.

DOSAGE DES OXYDES DU CÉRIUM. — Le protoxyde de cérium et l'oxyde céroso-cérique peuvent être précipités de leurs dissolutions par l'ammoniaque pure; cependant la séparation s'opère mieux au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse avec l'aide de la chaleur; en effet l'ammoniaque ne précipite presque toujours que des sels basiques. Le précipité est desséché, calciné et pesé. Si la dissolution contient du protoxyde de cérium, ce protoxyde de cérium s'oxyde déjà en partie pendant la filtration et devient jaune: il se transforme ainsi partiellement en oxyde céroso-cérique, mais il attire en même temps l'acide carbonique de l'air. L'oxyde céroso-cérique calciné est, après son refroidissement, d'une couleur jaune-isabelle légèrement rougeâtre; pendant la calcination, il est momentanément jaune foncé. Il n'est brun que lorsqu'il contient du lanthane ou surtout du didyme. L'oxyde céroso-cérique ne contient souvent que de petites quantités de ces oxydes qui exercent

peu d'influence sur le poids de l'oxyde de cérium, et qui cependant colorent fortement cet oxyde.

(M. RAMMELSBERG.)

L'oxyde céroso-cérique doit être transformé en oxalate de protoxyde de cérium pour pouvoir être dosé à un état de plus grande pureté. Il est d'autant plus nécessaire d'opérer ainsi que, dans quelques dissolutions, et spécialement dans la dissolution du sulfate, la potasse peut, même à chaud, déterminer la précipitation d'un sel basique. Une dissolution d'acide oxalique ou de bioxalate de potasse produit immédiatement un précipité blanc d'oxalate de protoxyde de cérium dans une liqueur qui contient du protoxyde de cérium : la précipitation est complète, même lorsque la dissolution contient un acide libre, comme l'acide sulfurique, l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique. Il ne doit cependant pas se trouver dans la liqueur une quantité trop grande de ces acides ; dans ce dernier cas, la dissolution doit être sursaturée légèrement par l'ammoniaque. En opérant ainsi, la liqueur se trouble et doit alors être additionnée d'acide acétique jusqu'à ce qu'elle devienne claire. La précipitation est ensuite effectuée au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. S'il existe du protoxyde de cérium et de l'oxyde céroso-cérique dans la liqueur, ce dernier oxyde peut aussi être précipité à l'état de protoxyde de cérium, surtout avec l'aide de la chaleur ; en effet, l'acide oxalique opère la réduction du sesquioxide de cérium à l'état de protoxyde. Mais il vaut mieux, avant d'ajouter l'acide oxalique, additionner la dissolution de cérium d'une petite quantité d'une dissolution d'acide sulfureux ou d'hydrogène sulfuré pour opérer plus sûrement la réduction de l'oxyde céroso-cérique à l'état de protoxyde.

L'oxalate de protoxyde de cérium est lavé avec de l'eau à la température ordinaire, et transformé en oxyde céroso-cérique par la calcination au contact de l'air. L'oxyde ainsi obtenu est seulement, dans la plupart des cas, de l'oxyde céroso-cérique pur ; généralement, la différence est faible, si l'on a eu soin de chauffer, à la fin de la calcination, l'oxyde au-dessus d'une lampe dans un creuset fermé ; le résultat est encore plus certain lorsqu'on chauffe fortement le creuset pendant quelques instants au moyen du chalumeau à gaz. En effet, lorsque l'oxyde céroso-cérique est chauffé pendant longtemps au contact de l'air, et surtout dans un courant d'oxygène, il peut absorber encore une très-petite quantité d'oxygène.

(M. RAMMELSBERG.)

L'eau, en réagissant sur les combinaisons de l'oxyde céroso-cérique avec l'acide sulfurique, détermine la précipitation d'un sulfate basique d'oxyde céroso-cérique. Le sulfate basique se transforme aussi en oxyde céroso-cérique pur, mais seulement par la calcination au moyen du chalumeau à gaz : la transformation n'est pas complète par la calcination au-dessus d'une lampe.

Séparation des oxydes du cérium, de l'yttria et des bases (terbine et erbine) qui accompagnent toujours l'yttria. — Les oxydes du cérium qui se rencontrent fréquemment avec l'yttria, peuvent en être séparés de la

manière suivante : La dissolution qui contient l'yttria et le protoxyde de cérium, et qui peut être neutre ou un peu acide, est additionnée d'une grande quantité de sulfate de potasse cristallisé; si la dissolution est concentrée, il vaut mieux y ajouter une dissolution de sulfate de potasse chaude et saturée à la température de l'ébullition, et continuer à en ajouter tant qu'il se produit encore un trouble. Le protoxyde de cérium et l'yttria ont la propriété de se combiner avec la potasse et l'acide sulfurique pour former des sulfates doubles; mais le sulfate double formé par l'yttria est soluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, tandis que le sel formé par le protoxyde de cérium y est insoluble. Ce dernier est pulvérulent et possède une couleur blanche. Après un contact de vingt-quatre heures qui est nécessaire pour que la dissolution soit saturée de sulfate de potasse, il est recueilli sur un filtre et lavé avec une dissolution concentrée de sulfate de potasse : ce lavage doit être continué tant que la liqueur filtrée, traitée par l'ammoniaque ou par une dissolution d'hydrate de potasse, donne un précipité d'yttria. Le précipité ainsi lavé est dissous dans de l'eau bouillante additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique qui empêche la séparation des sels basiques; la dissolution est traitée par un excès suffisant d'une dissolution de potasse pure avec laquelle on doit la faire digérer à chaud; si cette précaution a été négligée, le précipité peut contenir des sels basiques. Il vaut mieux cependant, dans la dissolution du sel double, précipiter le protoxyde de cérium au moyen de l'acide oxalique. Lorsqu'il existe dans la dissolution de protoxyde de cérium une quantité plus ou moins grande d'oxyde céroso-cérique, cet oxyde est également précipité par le sulfate de potasse; mais l'eau ne dissout pas alors complètement le précipité et laisse un résidu jaune insoluble. Ce résidu se dissout cependant dans l'acide chlorhydrique avec production d'un léger dégagement de chlore : la dissolution ainsi obtenue contient du protochlorure de cérium : après la saturation de cette dissolution par l'ammoniaque, le protoxyde de cérium peut en être précipité par l'acide oxalique.

La liqueur dont le protoxyde de cérium a été séparé au moyen du sulfate de potasse, contient du sulfate double d'yttria et de potasse : l'yttria en est précipitée au moyen d'une dissolution de potasse : l'yttria qui s'est précipitée par l'action de l'hydrate de potasse, est redissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée par l'acide oxalique.

La dissolution dans laquelle on précipite le protoxyde de cérium au moyen du sulfate de potasse, peut être neutre, ou bien contenir une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique. Dans le dernier cas, le protoxyde de cérium peut être précipité plus complètement que dans le premier.

Pour séparer de l'yttria l'oxyde céroso-cérique calciné, on les fait fondre tous deux avec du sulfate de potasse. La masse fondue est délayée avec de l'eau, et le sulfate double d'yttria et de potasse est séparé ainsi

du sulfate double de cérium et de potasse. Si l'on a employé une trop grande quantité d'eau pour délayer la masse, de telle sorte que la dissolution ne soit point saturée, il faut, ou bien y ajouter du sulfate de potasse, ou bien la concentrer par évaporation.

Séparation des oxydes du cérium et de la zircone. — Lorsque la zircone et les oxydes du cérium se trouvent simultanément dissous dans l'acide chlorhydrique et lorsque la dissolution est neutre ou ne contient qu'un petit excès d'acide, leur séparation s'opère au moyen de l'acide oxalique : le protoxyde de cérium et les oxydes du lanthane et du didyme sont précipités à l'état d'oxalate, tandis que la zircone reste dissoute dans un excès d'acide oxalique.

La zircone peut aussi être séparée des oxydes du cérium au moyen de l'acide tartrique et de l'ammoniaque.

Séparation des oxydes du cérium et de la thorine. — La séparation des oxydes du cérium et de la thorine présente de grandes difficultés : en effet la thorine est précipitée par les mêmes réactifs que le protoxyde de cérium. En présence du protoxyde de cérium, il est même difficile de reconnaître la thorine. Pour s'assurer de la présence de cette dernière et pour opérer sa séparation approximative, il faut mêler avec du charbon le mélange de thorine et de protoxyde de cérium, porter le tout au rouge et faire passer un courant de gaz chlore sec ; de cette manière, le chlorure de thorium se volatilise, tandis que le chlorure de cérium reste comme résidu mélangé avec l'excès de charbon.

Séparation des oxydes du cérium et de la glucine. — L'acide oxalique peut très-bien servir à la séparation du protoxyde de cérium et de la glucine : ce procédé est même le meilleur pour opérer la séparation des deux bases. Le protoxyde de cérium pourrait également être séparé de la glucine au moyen du sulfate de potasse. La séparation approximative du protoxyde de cérium et de la glucine peut aussi être effectuée au moyen d'un courant de chlore : l'oxyde de cérium et la glucine sont mélangés avec du charbon ; le mélange sur lequel on fait passer en même temps un courant de chlore, est porté au rouge. Le chlorure de cérium est peu volatil et se sépare, en conséquence, du chlorure de glucinium par l'action d'une température élevée.

Séparation des oxydes du cérium et de l'alumine. — La séparation des oxydes du cérium et de l'alumine s'opère mieux par l'ébullition avec une dissolution d'acide oxalique que par l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse et par l'action du sulfate de potasse.

Séparation des oxydes du cérium et de la magnésie. — La séparation des oxydes du cérium et de la magnésie peut être opérée au moyen de l'acide oxalique ou au moyen du sulfate de potasse.

Séparation des oxydes du cérium et des oxydes alcalino-terreux. — La séparation des oxydes du cérium et des oxydes alcalino-terreux doit être effectuée au moyen de l'ammoniaque, en ayant soin d'éviter le contact de l'air.

Séparation des oxydes du cérium et des oxydes alcalins. — On peut également se servir de l'ammoniaque pour séparer les oxydes du cérium des oxydes alcalins; le protoxyde de cérium peut aussi être précipité au moyen de l'acide oxalique, en faisant bien attention, dans ce mode de séparation, que les oxydes alcalins forment avec un excès d'acide oxalique des sels très-peu solubles et que les oxalates alcalins peuvent former avec l'oxalate de protoxyde de cérium des sels doubles insolubles ou peu solubles.

Séparation du protoxyde de cérium et de l'oxyde céroso-cérique. — L'hydrate d'oxyde céroso-cérique se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et se transforme ainsi en protochlorure de cérium. Le sulfate d'oxyde céroso-cérique et sa combinaison avec le sulfate de potasse, traités par l'acide chlorhydrique, donnent naissance à un dégagement de chlore, et l'oxyde céroso-cérique est transformé en protochlorure de cérium. L'oxyde céroso-cérique calciné est à peine attaqué par l'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'il est exempt de tout mélange avec les oxydes du lanthane et du didyme; mais il se dissout à chaud, sans changer de composition, dans l'acide sulfurique concentré qui est étendu seulement d'une très-petite quantité d'eau; cette dissolution laisse dégager du gaz chlore par l'action de l'acide chlorhydrique, et il se produit du protochlorure de cérium.

La quantité de chlore qui se dégage peut être facilement déduite de la quantité de sesquioxyde de cérium qui était combinée avec le protoxyde dans l'oxyde céroso-cérique. On y arrive surtout bien par les procédés volumétriques en faisant bouillir pendant quelque temps la combinaison à analyser dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur se décolore et en absorbant au moyen d'une dissolution d'iode de potassium le chlore devenu libre. L'iode devenu libre peut être déterminé au moyen d'une dissolution d'hyposulfite de soude et d'une dissolution titrée d'iode; on en déduit l'excès de la quantité d'oxygène que l'oxyde employé contient sur celui qui est nécessaire pour former du protoxyde de cérium. L'essai de l'iode peut encore être opéré, dans ce cas, en mélangeant la substance à l'état pulvérisé avec de l'iode de potassium et de l'acide chlorhydrique étendu et en laissant le tout en contact à la température ordinaire dans un petit ballon qui en soit rempli et qui soit muni d'un bon bouchon: il faut avoir soin d'agiter fréquemment le tout. La liqueur brun-rouge clair est ensuite soumise à l'analyse volumétrique.

(M. RAMMELSBURG.)

PROTOCHLORURE DE CÉRIUM. CeCl .

Le protochlorure de cérium peut être obtenu à l'état anhydre en chauffant le protosulfure de cérium dans un courant de gaz chlore sec. Il se dégage du chlorure de soufre et il se forme une masse blanche, poreuse, cohérente, qui entre en fusion au rouge naissant sans se sublimer. Le

protochlorure de cérium peut encore être préparé en ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque à une solution saturée de protoxyde de cérium dans l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité, chauffant le résidu dans un courant de gaz chlorhydrique sec pour expulser le chlorhydrate d'ammoniaque, et faisant fondre le sel. La dissolution aqueuse de protochlorure de cérium est incolore; mais, au contact de l'air, elle jaunit facilement et contient alors un degré plus élevé de chloruration du cérium. Le protochlorure de cérium ne cristallise que lorsque la dissolution est arrivée à consistance de miel. Il est obtenu à l'état d'hydrate en traitant à chaud l'oxyde céroso-cérique par l'acide chlorhydrique : il se dégage du chlore. Au contact de l'air, le protochlorure de cérium s'humecté rapidement. L'alcool le dissout; la dissolution brûle avec une flamme verte, scintillante. Il reste, après la combustion de l'alcool, un sel exempt de toute trace de degré supérieur de chloruration du cérium. L'hydrate de protochlorure de cérium, chauffé dans une cornue, abandonne d'abord son eau de cristallisation, puis une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui est mélangée de chlore lorsque le sel contenait un degré supérieur de chloruration du cérium : il reste un sel basique blanc, qui ne tarde pas à jaunir lorsqu'il est exposé à l'air après avoir été humecté. Le même sel basique se produit lorsque, dans la préparation du protochlorure de cérium, le gaz chlore est mélangé avec du gaz oxygène. Ce sel est presque insoluble dans les acides et ne peut être décomposé que par la calcination avec de la potasse.

PROTOBROMURE DE CÉRIUM.

Le protobromure de cérium est déliquescent et n'a pas été obtenu à l'état cristallisé. Il fond sans s'altérer lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air. Il se décompose, par la calcination au contact de l'air, en brome, qui se dégage, et en un bromure basique, insoluble dans l'eau, qui reste comme résidu.

PROTOFLUORURE DE CÉRIUM.

Le protofluorure de cérium est une poudre blanche, insoluble.

PROTOSULFURE DE CÉRIUM. CeS.

Le protosulfure de cérium a été obtenu : 1° en exposant le carbonate de protoxyde de cérium chauffé au rouge à l'action de la vapeur de sulfure de carbone; 2° en chauffant l'oxyde de cérium avec du sulfure de potassium.

Le premier procédé donne un sulfure léger, d'une couleur rouge de minium; le second fournit un sulfure qui ressemble à l'or mussif pulvérisé.

(M. MOSANDER.)

Le protosulfure de cérium se dissout dans l'acide chlorhydrique, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Il existe un autre degré de sulfuration du cérium, mais il n'a pas pu être isolé et n'est connu qu'à l'état de combinaison avec d'autres sulfures.

CARBURE DE CÉRIUM.

L'oxyde céroso-cérique, chauffé avec de l'huile, donne une poudre noire qui est du carbure de cérium. (LAUGIER.) Si l'on retire de l'appareil cette poudre encore chaude, elle prend feu et s'enflamme.

Le résidu de la distillation de l'oxalate de protoxyde de cérium dans une cornue de porcelaine, traité par les acides, laisse du carbure de cérium noir qui n'est pas attaqué par l'acide, mais qui, séché et chauffé, brûle avec vivacité et donne de l'oxyde céroso-cérique. On obtient le même carbure en calcinant doucement le tartrate de protoxyde de cérium. Ce carbure de cérium brûle sans changer de poids et paraît être composé de 1 atome de cérium et de 2 atomes de carbone.

(M. MOSANDER.)

AZOTATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

L'azotate de protoxyde de cérium est incolore. Sa dissolution aqueuse, évaporée jusqu'à consistance de miel, le laisse cristalliser en tables blanches, solubles dans l'alcool. Il se décompose par l'action de la chaleur, et laisse comme résidu de l'oxyde céroso-cérique.

AZOTATE CÉROSO-CÉRIQUE.

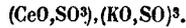
L'oxyde céroso-cérique se dissout, bien que difficilement et lentement, dans l'acide azotique et donne une liqueur d'une couleur rouge jaune dont la coloration disparaît lorsqu'on étend d'eau la dissolution. La dissolution donne, par l'évaporation, une masse de couleur rouge jaune, de la consistance du miel, qui présente des indices bien nets de cristallisation. Cette masse, exposée au contact de l'air, en absorbe l'humidité : elle laisse de l'oxyde céroso-cérique pour résidu de sa calcination.

L'azotate d'oxyde céroso-cérique forme des sels doubles avec l'azotate de magnésie, l'azotate de zinc et l'azotate de nickel. Il ne donne pas de sels doubles ou n'en donne que de très-peu nets avec les azotates de soude, de chaux, de baryte, de sesquioxyde de fer, d'oxyde de cobalt et de protoxyde de manganèse.

SULFATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

Le sulfate de protoxyde de cérium cristallise en petits prismes d'un blanc rose pâle. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double presque insoluble.

ble, qui peut même servir à doser le cérium : ce sel double a pour formule :

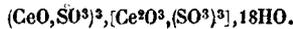


Le sulfate de protoxyde de cérium, chauffé à l'air libre, laisse un résidu pulvérulent d'un rouge-brique foncé, qui est un sous-sulfate d'oxyde céroso-cérique.

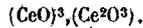
SULFATES CÉROSO-CÉRIQUES.

L'oxyde céroso-cérique forme, avec l'acide sulfurique, plusieurs combinaisons :

1° Un *sulfate brun rouge ou orangé*, cristallisé en prismes hexagonaux et renfermant :



Ce sel se décompose par l'action de l'eau en donnant naissance à un sel basique, jaune de soufre, et donne avec la potasse un précipité rouge grisâtre renfermant :



Ce précipité se colore en jaune à l'air, en se transformant en $\text{CeO}, \text{C}^2\text{O}^3$ et en absorbant une petite quantité d'acide carbonique.

2° Un *sulfate jaune*, cristallisé confusément, qui se comporte avec l'eau comme le sel précédent. Il correspond à la formule :



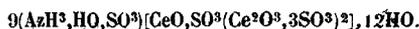
3° Un *sulfate céroso-cérique basique*, formé par l'action de l'eau sur les sels précédents, qui constitue un précipité jaune clair. On peut représenter la composition de ce sel par la formule :



Tous ces sulfates, calcinés au rouge vif, donnent de l'oxyde céroso-cérique.

Les dissolutions de sulfate céroso-cérique brun rouge et de sulfate de potasse donnent naissance, par leur action réciproque, à un précipité jaune cristallin, qui constitue un mélange des sels doubles.

Le sulfate d'ammoniaque, en réagissant sur la dissolution de sulfate céroso-cérique brun rouge, forme de même un précipité grenu et cristallisé ; mais on peut obtenir en même temps de beaux cristaux orangés dont la composition correspond à la formule :



Ce sel double, soumis à la calcination, fournit de l'oxyde céroso-cérique.
(M. RAMMELSBERG.)

SÉLÉNITES DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

Le sélénite de protoxyde de cérium se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble.

Le bisélénite est soluble.

SÉLÉNITES CÉROSO-CÉRIQUES.

Le sélénite céroso-cérique est une poudre jaune qui perd son acide par la calcination.

Le bisélénite se dessèche en un vernis jaune qui abandonne de l'eau par l'action de la chaleur, et devient opaque, blanc et cristallin.

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

Le phosphate de protoxyde de cérium est un précipité blanc, insoluble, qui se dissout dans les acides chlorhydrique et azotique, mais ne se dissout pas dans un excès d'acide phosphorique.

ARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

L'arséniate de protoxyde de cérium est insoluble : un excès d'acide carbonique le dissout. Le sel acide se dessèche en une masse gélatineuse et transparente.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

Ce sel est insoluble, blanc, pulvérulent et léger. Il ne laisse pas d'abord dégager de gaz quand il a été préparé par précipitation au moyen des carbonates alcalins; mais, après-quelque temps, le précipité commence à perdre du gaz acide carbonique avec une lente effervescence.

CARBONATE CÉROSO-CÉRIQUE.

Cette combinaison est insoluble, plus lourde et d'un blanc moins pur que le carbonate de protoxyde de cérium. Elle ne contient point d'eau de cristallisation.

(M. HISINGER.)

LANTHANE.

Le lanthane à l'état métallique est très-peu connu. Il forme une masse d'une couleur gris de plomb, infusible, qui, au brunissoir, se réunit en paillettes présentant l'éclat métallique. Il dégage lentement de l'hydrogène, lorsqu'on le met en contact avec l'eau froide; le dégagement augmente par l'action de la chaleur et va même jusqu'à l'effervescence; en même temps, il se produit un hydrate mucilagineux. Le lanthane s'enflamme au contact de l'air, à une basse température et se transforme en oxyde de lanthane.

(M. MOSANDER.)

OXYDE DE LANTHANE.

La.....	588,30	85,48
O.....	100,00	14,52
	688,30		100,00

La seule combinaison du lanthane avec l'oxygène qui soit connue, se

prépare par la calcination du carbonate de lanthane. L'oxyde ainsi obtenu est pulvérulent, amorphe, d'un blanc légèrement jaunâtre; il ne change pas de teinte lorsqu'on le calcine à l'air. Les acides concentrés ou étendus dissolvent l'oxyde de lanthane, même lorsqu'il a été fortement calciné.

L'oxyde de lanthane se dissout lentement dans les sels ammoniacaux en dégageant de l'ammoniaque. L'oxyde de lanthane hydraté absorbe l'acide carbonique de l'air. Il possède une réaction légèrement alcaline; il ramène au bleu le papier de tournesol rouge. Son énergie comme base peut être comparée à celle de la magnésie. L'oxyde de lanthane, laissé en contact avec l'eau, s'hydrate peu à peu, surtout à chaud, augmente de volume et devient d'un blanc de neige. L'action des alcalis sur les sels de lanthane détermine la précipitation d'un hydrate d'oxyde de lanthane incolore et gélatineux.

SELS DE LANTHANE.

Les sels formés par la combinaison de l'oxyde de lanthane avec les acides incolores sont incolores, même lorsque les dissolutions sont concentrées. Ils ont une saveur astringente et faiblement sucrée.

Les réactions des dissolutions des sels de lanthane sont analogues aux réactions des sels de protoxyde de cérium.

Dans les dissolutions des sels de lanthane, l'oxyde de lanthane est complètement précipité par le *sulfate de potasse*, comme cela arrive pour le protoxyde de cérium. Le sel double formé est également presque insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse.

Le *carbonate d'ammoniaque*, ajouté en excès à une dissolution d'oxyde de lanthane, ne dissout pas la moindre trace de l'oxyde précipité.

(M. MOSANDER.)

Le *carbonate de baryte* précipite complètement l'oxyde de lanthane à la température ordinaire, au bout de quelque temps. La réaction est plus rapide à la température de l'ébullition.

Une dissolution étendue d'oxyde de lanthane dans l'acide acétique fournit à la température ordinaire, par la sur-saturation au moyen de l'ammoniaque, un précipité mucilagineux : ce précipité, lavé plusieurs fois sur un filtre avec de l'eau froide, prend, par l'addition d'une petite quantité d'iode en poudre, une coloration bleu foncé qui s'étend à toute la masse. Cette coloration présente une grande analogie avec celle de l'iode sur l'empois. Elle disparaît par l'addition des acides libres, tels que l'acide azotique, l'acide sulfurique étendu, l'acide acétique (qui produisent une coloration brun noirâtre foncé), l'acide chlorhydrique (qui détermine la décoloration du précipité). Les alcalis libres font aussi disparaître la coloration bleue. Lorsque l'oxyde de lanthane a été précipité par l'ammoniaque de ses dissolutions dans les autres acides, il n'est pas coloré en bleu de cette manière. (M. DAMOUR.) Il n'y a que l'oxyde

de lanthane qui, précipité par l'ammoniaque de sa dissolution dans l'acide acétique, présente cette réaction particulière, et les autres oxydes comme l'oxyde de cérium (et aussi l'oxyde de cérium contenant du lanthane), l'yttria, l'alumine, ne peuvent pas la produire; l'oxyde de lanthane peut donc être distingué des autres oxydes par ce moyen.

DOSAGE. — L'oxyde de lanthane, comme le protoxyde de cérium avec lequel il se rencontre toujours dans la nature, doit être précipité de ses dissolutions, soit par l'ammoniaque, soit par une dissolution d'hydrate de potasse, soit par l'acide oxalique; l'acide oxalique est même le meilleur réactif à employer: en effet, on obtient toujours des sels basiques par la précipitation au moyen de l'ammoniaque. L'oxalate de lanthane est transformé par la calcination en oxyde de lanthane qui ne se modifie plus même par une calcination prolongée.

Séparation de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cérium. — Il n'existe pas de méthode qui permette de séparer avec une grande exactitude l'oxyde de lanthane des oxydes du cérium.

La méthode, proposée d'abord par M. Mosander pour opérer la séparation approximative de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cérium, consiste à traiter à une très-faible chaleur les oxydes préalablement calcinés par de l'acide azotique étendu de 50 à 100 parties d'eau qui soit exempt d'acide azoteux. L'oxyde de lanthane se dissout surtout ainsi, tandis que l'oxyde de cérium reste insoluble. L'acide azotique qui doit servir à cette analyse, doit être exempt d'acide sulfurique: en outre, les oxydes que l'on doit séparer, ne doivent pas contenir d'acide sulfurique; ils en contiennent lorsqu'ils ont été précipités par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse de leurs dissolutions dans l'acide sulfurique: il faut alors ajouter à la dissolution azotique un peu d'azotate de baryte. (M. MARIGNAC.) Ce procédé ne donne cependant jamais des résultats concordants pour plusieurs traitements du même mélange d'oxydes. En effet, le cérium est contenu dans les oxydes calcinés, en partie à l'état d'oxyde céroso-cérique et en partie à l'état de protoxyde de cérium, et le rapport dans lequel les deux oxydes existent dans le mélange est différent, suivant que les deux oxydes ont été calcinés pendant plus ou moins longtemps au contact de l'air. En outre, l'acide azotique étendu, en réagissant sur le mélange calciné, dissout du protoxyde de cérium, tandis que l'oxyde céroso-cérique y est insoluble.

M. Mosander a indiqué encore une autre méthode, pour séparer les oxydes du cérium et l'oxyde de lanthane: les oxydes sont précipités de leur dissolution dans l'acide chlorhydrique au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, la liqueur claire qui surnage le précipité est décantée, et le précipité est traité de nouveau par une dissolution concentrée d'hydrate de potasse avec laquelle on l'agite; en faisant passer en même temps un courant de gaz chlore jusqu'à complète saturation de l'oxyde alcalin et de la liqueur; de cette manière, le protoxyde

de cérium est transformé par oxydation en oxyde céroso-cérique. Les hydrates des oxydes changent d'aspect par l'action du chlore, leur volume diminue, et il tombe au fond de la liqueur une poudre lourde, jaune clair ou plutôt rouge orangé, qui est un hydrate d'oxyde céroso-cérique. Lorsque le chlore ne paraît plus opérer de modification, on filtre; la liqueur qui est obtenue ainsi, et qui sent fortement l'acide hypochloreux, est traitée par un excès de dissolution d'hydrate de potasse; le précipité, qui redevient jaune au contact de l'air, est soumis de nouveau à l'action du gaz chlore, et fournit ainsi une nouvelle quantité d'oxyde céroso-cérique. En répétant cette opération cinq ou six fois, on obtient enfin une dissolution dans laquelle il se forme, par l'action de l'hydrate de potasse, un précipité qui ne devient pas jaune au contact de l'air, et qui, agité avec de l'eau, se dissout complètement par l'action du gaz chlore, sans laisser comme résidu insoluble la moindre trace d'oxyde céroso-cérique.

L'oxyde céroso-cérique ainsi obtenu est lavé et mis en digestion à une température peu élevée avec une dissolution d'hydrate de potasse qui enlève l'acide hypochloreux. Il est traité par l'acide azotique très-faible, qui lui enlève un reste de potasse, puis il est lavé de nouveau et calciné. Le résidu de la calcination est de l'oxyde céroso-cérique de couleur jaune-citron.

Dans la dissolution, l'oxyde de lanthane peut être précipité par une dissolution d'hydrate de potasse ou par l'acide oxalique.

L'oxyde de lanthane peut aussi être séparé des oxydes du cérium au moyen de l'acide oxalique. Le protoxyde de cérium, l'oxyde de lanthane et l'oxyde de didyme sont ainsi complètement précipités. Pour déterminer la quantité de ces oxydes qui est contenue dans la cérine et dans la célite, on décompose ces minéraux par l'acide sulfurique et on en sépare l'acide silicique. On fait passer d'abord du gaz hydrogène sulfuré dans la liqueur filtrée pour séparer les métaux précipitables par ce réactif, qui peuvent y être contenus, on sature approximativement la dissolution par l'ammoniaque, et on y ajoute de l'acide oxalique. Il se précipite avec le protoxyde de cérium et les oxydes du lanthane et du didyme, un peu de chaux (il faut aussi examiner si la liqueur contient de l'yttria). Le précipité, après avoir été lavé, est calciné au contact de l'air et traité à la température ordinaire par l'acide azotique très-étendu (qui doit être exempt d'acide azoteux et d'acide sulfurique); la chaux et la plus grande partie des oxydes de lanthane et de didyme, ainsi qu'une petite quantité de protoxyde de cérium, se dissolvent ainsi. Si les oxydes calcinés contiennent des traces d'acide sulfurique, il faut ajouter à l'acide azotique une petite quantité d'azotate de baryte. Le résidu brun rouge est mis en digestion avec un mélange de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'eau qui le dissout: la plus grande partie de l'acide sulfurique libre est ensuite séparée par l'action de la chaleur. Le résidu, traité par une grande quan-

tité d'eau, laisse déposer un précipité de sulfate basique d'oxyde céroso-cérique d'une couleur jaune de soufre, et il reste en dissolution du sulfate de lanthane et du sulfate de didyme, ainsi qu'une petite quantité de protoxyde de cérium. Il faut ajouter assez d'eau pour que la liqueur paraisse incolore lorsque le sel s'est entièrement déposé. Le sel basique calciné fortement au moyen d'un chalumeau à gaz, perd son acide sulfurique et donne de l'oxyde céroso-cérique. L'oxyde céroso-cérique peut être purifié de toute trace d'oxyde de lanthane et d'oxyde de didyme, par une nouvelle dissolution dans l'acide sulfurique et par la décomposition du sulfate céroso-cérique ainsi obtenu au moyen de l'eau. — Les oxydes de lanthane et de didyme sont précipités de la dissolution, par l'acide oxalique; les oxalates ainsi obtenus peuvent être transformés en oxydes par la calcination; s'il existait du protoxyde de cérium dans la dissolution, et par suite dans les oxalates précipités, il est transformé en oxyde céroso-cérique par la calcination; les oxydes calcinés paraissent alors jaune-isabelle avec une pointe de rougeâtre. Ils sont dissous de nouveau dans l'acide sulfurique, et le cérium est précipité par l'action de l'eau à l'état de sulfate basique d'oxyde céroso-cérique. Pour séparer les oxydes de la petite quantité de chaux qu'ils contiennent, ils doivent être dissous dans un acide, dans l'acide chlorhydrique, par exemple, et précipités par l'ammoniaque.

Séparation de l'oxyde de lanthane et de l'yttria. — L'oxyde de lanthane donne, avec le sulfate de potasse, un sel double, absolument comme le protoxyde de cérium, et ce sel double est également insoluble dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse. L'oxyde de lanthane peut ainsi être séparé de l'yttria, de la même manière que les oxydes du cérium.

CHLORURE DE LANTHANE.

L'oxyde de lanthane se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique. La liqueur, évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, donne des cristaux roses, déliquescents à l'air et solubles dans l'alcool, mais sans colorer la flamme de ce corps.

Ces cristaux perdent leur eau de cristallisation et une certaine quantité d'acide chlorhydrique par l'action de la chaleur, et laissent comme résidu un oxychlorure.

CARBURE DE LANTHANE.

Ce carbure ressemble au carbure de cérium et se prépare de la même manière.

SULFURE DE LANTHANE.

Le sulfure de lanthane est obtenu en exposant l'oxyde de lanthane à une température rouge dans un courant de vapeur de sulfure de carbone.

AZOTATE DE LANTHANE.

L'azotate de lanthane est déliquescent, soluble dans l'alcool ; il cristallise en gros prismes incolores, qui perdent facilement leur eau de cristallisation par l'action de la chaleur et se convertissent en une masse transparente et vitreuse ; cette masse se transforme en sous-azotate de lanthane à une température plus élevée, se gonfle beaucoup, décrépite et finit par laisser un résidu d'oxyde de lanthane pur.

SULFATE DE LANTHANE.

Ce sel cristallise en prismes incolores, à six faces, terminés par des pyramides à six faces, qui ont pour composition : $\text{LaO}, \text{SO}_3, 3\text{HO}$. Ces cristaux sont solubles dans 6 parties d'eau froide et dans 115 à 120 parties d'eau bouillante. Une dissolution de ce sel, saturée à 10 ou 12°, se prend presque complètement en une masse composée de longues aiguilles incolores, quand elle est portée peu à peu à son point d'ébullition.

Cette propriété permet de séparer le sulfate de lanthane du sulfate de didyme ; la solubilité de ce dernier sel est encore très-grande à 40 ou 42°, tandis que, à cette température, le sulfate de lanthane exige beaucoup d'eau pour se dissoudre.

Pour purifier le sulfate de lanthane, on le fait cristalliser à plusieurs reprises à 40°. Ses cristaux sont alors complètement incolores.

PHOSPHATE DE LANTHANE.

Le phosphate de lanthane s'obtient en précipitant les sels de lanthane par les phosphates alcalins. Le précipité est blanc, insoluble dans l'eau. Il est soluble dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique ; mais il n'est que faiblement soluble dans ce dernier.

CARBONATE DE LANTHANE.

Le carbonate de lanthane qui se précipite par l'action des carbonates alcalins sur les dissolutions de lanthane, se transforme à la longue en écailles nacrées qui, après avoir été lavées et desséchées, se réunissent en une masse nacrée. (M. MOSANDER.) — La précipitation à chaud donne des écailles cristallines ; la précipitation à froid fournit une masse cornée, transparente, ressemblant à l'alumine. (M. BOLLEY.) Le carbonate de lanthane perd tout son acide carbonique par une calcination prolongée. (M. MOSANDER.)

DIDYME.

Le didyme métallique est très-peu connu. Le didyme, obtenu par la réaction du potassium sur le chlorure de didyme, constitue une poudre grise qui est réellement un mélange de didyme, de couleur grise, et d'un oxychlorure qu'il n'est pas possible de séparer par les lavages.

Chaque parcelle métallique, projetée dans la flamme d'une lampe à alcool, produit une étincelle très-lumineuse. Le didyme paraît pouvoir être obtenu à l'état fondu; il présente alors une couleur gris de fer et un éclat assez vif sur les cassures, éclat qui se perd bientôt; il se transforme au bout de quelque temps en une masse friable d'oxyde de didyme. — Le didyme pulvérulent paraît décomposer l'eau froide, ce qui n'a pas lieu lorsqu'il est fondu. L'addition d'un acide détermine un vif dégagement d'hydrogène.

(M. MARIGNAC.)

OXYDE DE DIDYME, D_2O .

Di.....	620,00	86,12
O.....	100,00	13,88
	<u>720,00</u>	<u>100,00</u>

L'oxyde de didyme, obtenu par la calcination de l'azotate, de l'oxalate et du carbonate, ou bien par la précipitation au moyen de l'hydrate de potasse, est blanc lorsqu'il a été fortement calciné; il n'est brun que lorsqu'il contient une faible proportion d'un degré supérieur d'oxydation du didyme. Lorsqu'il a été transformé en oxyde par une forte calcination, il ne s'oxyde pas davantage et ne brunit pas par la calcination au contact de l'air à une basse température, ni par la fusion avec l'azotate de potasse. Mais si, après y avoir ajouté de l'acide azotique, on le calcine faiblement, il prend une couleur brun foncé, qui disparaît par une forte calcination.

L'oxyde de didyme attire vivement l'acide carbonique de l'air. L'eau le transforme peu à peu en hydrate avec l'aide de la chaleur; cependant la transformation complète ne se produit qu'au bout de quelques jours. — L'hydrate d'oxyde de didyme est gélatineux et ressemble à l'alumine; mais il a une coloration rose pâle. Il s'agrége par la dessiccation, et devient d'un rouge gris.

L'hydrate d'oxyde de didyme est insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque. L'oxyde de didyme est une base plus faible que l'oxyde de lanthane; l'oxyde de didyme, tant à l'état d'hydrate qu'à l'état d'oxyde anhydre, est sans action sur le tournesol rougi par un acide; il se dissout facilement dans les acides.

(M. MARIGNAC.)

PEROXYDE DE DIDYME.

Le peroxyde de didyme se produit, mais seulement en faible quantité, par la calcination de l'oxyde de didyme; il présente alors une couleur brun rougeâtre assez foncée. Le mélange ainsi obtenu se dissout dans les oxacides avec dégagement d'oxygène, et dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore; il est soluble même dans les acides étendus. Son meilleur mode de production est la calcination de l'azotate. Le peroxyde de didyme, calciné fortement, se transforme en oxyde et ne peut plus être reproduit.

Le peroxyde de didyme ne se dissout dans les acides oxygénés qu'en perdant de l'oxygène, et dans l'acide chlorhydrique qu'en dégageant du chlore; mais il se dissout dans les acides, lorsqu'ils sont très-étendus.

Les dissolutions qui contiennent du peroxyde de didyme sont colorées en rouge violet foncé et ressemblent à une dissolution d'hypermanganate de potasse. Leur coloration disparaît instantanément par l'addition de l'alcool, de l'acide tartrique, ou simplement par la filtration au travers d'un papier gris, mais surtout par l'action des agents de réduction.

(M. MARIGNAC.)

SELS D'OXYDE DE DIDYME.

Les sels d'oxyde de didyme, ou bien sont roses comme le sulfate, ou bien ont une pointe de violet comme l'azotate en dissolution concentrée. Le sulfate d'oxyde de didyme est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, mais non au même degré que le sulfate de lanthane.

Potasse. — Précipité blanc, gélatineux, ne changeant pas d'aspect par l'ébullition et insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction : le précipité est insoluble dans un excès d'ammoniaque; mais il est un peu soluble à la température ordinaire dans un excès de chlorure d'ammonium.

● *Carbonate et bicarbonate de soude.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc, abondant : il n'est pas soluble dans un excès de réactif, mais il n'est pas tout à fait insoluble dans une dissolution de chlorure d'ammonium.

Acide oxalique. — Précipité blanc, très-abondant, qui se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais qui est surtout soluble à chaud.

Carbonate de baryte. — Le carbonate de baryte, maintenu en contact pendant une heure à peine avec une dissolution d'azotate de didyme, ne laisse presque pas précipiter d'oxyde de didyme; mais, par un contact prolongé, l'oxyde est précipité peu à peu. La précipitation n'est cependant pas complète au bout de plusieurs jours, même avec l'aide de l'ébullition. Dans tous les cas, l'oxyde de didyme est précipité par le carbonate de baryte plus lentement que le protoxyde de cérium ou l'oxyde de lanthane.

Sulfate de potasse. — Une dissolution concentrée de sulfate de potasse ne produit pas de précipité au premier instant dans une dissolution d'oxyde de didyme qui n'est pas très-concentrée; mais la liqueur se trouble au bout de peu de temps, et le précipité qui se sépare se dépose sur les parois du verre. Cependant l'oxyde de didyme n'est pas précipité complètement par le sulfate de potasse. Le précipité n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique à froid, et il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant.

DOSAGE. — L'oxyde de didyme, comme le protoxyde de cérium et l'oxyde de lanthane, est déterminé au moyen de l'ammoniaque ou au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, qui précipitent l'oxyde de didyme à l'état d'hydrate, absolument de la même manière que le protoxyde de cérium et l'oxyde de lanthane. L'hydrate d'oxyde de didyme possède une couleur d'un violet bleuâtre; mais il absorbe l'acide carbonique de l'air pendant le lavage, et, après la dessiccation, il est d'un violet rougeâtre; il est, au contraire, presque blanc lorsqu'il a été calciné fortement. Il vaut mieux, ainsi que nous l'avons indiqué pour le protoxyde de cérium et pour l'oxyde de lanthane, opérer la précipitation au moyen de l'acide oxalique.

Séparation de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane. — On ne connaît encore aucun moyen d'opérer la séparation quantitative de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane, qui se rencontrent toujours ensemble et qui sont toujours associés avec le protoxyde de cérium.

La séparation approximative de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane peut être opérée de la manière suivante : Le mélange des sulfates des deux bases dissous dans 6 parties d'eau à une température qui ne doit pas dépasser 7 degrés et chauffé jusqu'à 40 degrés, laisse déposer une certaine quantité d'un sel de lanthane de couleur améthyste clair, qui, par dix à quinze traitements successifs, devient incolore et presque pur. La dissolution de couleur améthyste, qui a été séparée du sel de lanthane, est évaporée à siccité; le résidu de l'évaporation est chauffé jusqu'à ce que toute l'eau du sel soit chassée; après avoir redissous le sel de la manière indiquée, on chauffe la dissolution jusqu'à 50 degrés, et lorsqu'il ne se produit plus de dépôt salin, on recueille le tout sur un filtre. La dissolution est alors rouge; elle doit être étendue d'un poids égal d'eau acidulée avec un peu d'acide sulfurique, et abandonnée à l'évaporation spontanée dans un endroit chaud. Il se forme ainsi plusieurs espèces de cristaux, dont un grand nombre ont une grosseur considérable, et tombent au fond du vase; on agite avec de l'eau bouillante les cristaux ainsi séparés, et on décante immédiatement cette eau, qui entraîne une certaine quantité de petits cristaux. Les gros cristaux sont traités de nouveau par l'eau; la dissolution, après avoir été acidulée avec de l'acide sulfurique, est évaporée de la manière indiquée, et les gros cristaux rouges sont séparés; un examen attentif permet d'y reconnaître un mélange de deux espèces de cristaux : les uns, qui présentent l'aspect de petits prismes allongés, contiennent de l'oxyde de lanthane, de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de cérium; les autres, qui sont de gros cristaux rouges, sont formés de sulfate de didyme assez pur. En dissolvant ces derniers dans l'eau et en traitant la dissolution ainsi obtenue par une dissolution d'hydrate de potasse, il se précipite de l'hydrate d'oxyde de didyme.

(M. MOSANDER.)

Séparation de l'oxyde de didyme et des oxydes du cérium. — La séparation de l'oxyde de didyme et des oxydes du cérium a déjà été décrite lors-

qu'il a été question de la séparation de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cérium. — Lorsqu'on a précipité par l'hydrate de potasse une dissolution qui contient de l'oxyde de didyme et du protoxyde de cérium, il est possible de séparer les oxydes ainsi précipités en laissant d'abord l'hydrate de protoxyde de cérium se transformer par oxydation en hydrate d'oxyde céroso-cérique, en dissolvant le tout dans l'acide azotique, en séparant l'excès d'acide azotique par une évaporation à une température peu élevée, en mélangeant le résidu avec une très-petite quantité d'eau et en versant enfin goutte à goutte une dissolution saturée d'acide valérianique tant qu'il se forme un précipité. Ce précipité est du valérianate d'oxyde céroso-cérique qui a une couleur jaune pâle, et dont l'oxyde céroso-cérique peut être séparé par l'action d'un oxyde alcalin ou par la calcination; on peut ainsi obtenir de l'oxyde céroso-cérique pur. (M. L. L. BONAPARTE.) Cette méthode de séparation se base sur ce que le valérianate d'oxyde céroso-cérique est peu soluble dans l'acide azotique étendu, tandis que le valérianate de didyme y est soluble, bien qu'il soit insoluble dans l'eau. Il n'est donc pas possible de précipiter, dans une dissolution neutre, l'oxyde céroso-cérique au moyen d'une dissolution de valérianate alcalin seule, parce que les deux oxydes seraient alors précipités. La liqueur filtrée contient de l'oxyde de didyme.

Cette méthode de séparation présente le même inconvénient que presque toutes les méthodes qui ont été données pour séparer l'oxyde céroso-cérique des oxydes de lanthane et de didyme, puisque la séparation n'est qu'approximative. L'oxyde de didyme dissous contient encore un peu d'oxyde céroso-cérique. — S'il y avait de l'oxyde de lanthane, le valérianate de lanthane se précipite avec le valérianate de cérium.

(M. MOSANDER.)

Séparation de l'oxyde de didyme, de l'oxyde d'yttria et des autres oxydes. — L'oxyde de didyme, de même que l'oxyde de lanthane et les oxydes du cérium, donne avec le sulfate de potasse un sel double qui est insoluble dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse; il peut donc être séparé de l'yttria de la même manière que ces oxydes.

L'oxyde de didyme peut être séparé des autres bases de la même manière que le protoxyde de cérium, ou plutôt de la même manière que l'oxyde de lanthane.

SULFURE DE DIDYME.

Le sulfure de didyme s'obtient en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone, entraînée par un courant d'hydrogène, sur l'oxyde de didyme chauffé au rouge dans un tube de porcelaine.

Le sulfure de didyme ainsi préparé est pulvérulent, d'un vert brunâtre clair. Le sulfure de didyme, humecté avec de l'eau, exhale une odeur d'hydrogène sulfuré, sans cependant dégager des bulles de ce gaz; quand on le recouvre d'eau, il ne s'y dissout pas. Les acides, même très-étendus d'eau, le décomposent en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de didyme, chauffé sur une lame de platine, entre en ignition comme le protoxyde d'étain et se convertit en oxyde mêlé de sous-sulfate. (M. MARIÛNAC.)

CHLORURE DE DIDYME.

La dissolution de l'oxyde de didyme dans l'acide chlorhydrique est colorée en rose pur. Lorsqu'elle est suffisamment concentrée par la chaleur, elle laisse déposer par le refroidissement du chlorure hydraté, affectant la forme de cristaux roses, quelquefois assez gros. Ces cristaux sont déliquescents. Ce chlorure est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution ne peut pas être évaporée à siccité sans qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; si on reprend le résidu par l'eau, une partie du chlorure se dissout, mais il reste un résidu blanc, insoluble, qui est un oxychlorure.

AZOTATE DE DIDYME.

L'azotate de didyme est excessivement soluble dans l'eau. Sa dissolution, d'un rose pur quand elle est étendue, prend des reflets violacés par la concentration. Une dissolution sirupeuse se prend par le refroidissement en une masse cristalline, trop imprégnée d'eau mère et trop déliquescente pour qu'il soit possible de déterminer la proportion d'eau de cristallisation.

L'azotate de didyme perd difficilement son eau et ne devient anhydre qu'en subissant la fusion ignée au delà de 300 degrés. Si on le chauffe ainsi avec beaucoup de précaution, il ne subit pas encore de décomposition et peut se redissoudre entièrement dans l'eau. Il présente bien alors la composition d'un azotate neutre anhydre.

L'azotate anhydre se dissout dans l'alcool à 96 pour 100, aussi bien que dans l'eau : il est même possible d'ajouter beaucoup d'éther à cette dissolution sans qu'elle se trouble. Cependant l'azotate ne se dissout pas dans l'éther seul.

L'azotate, chauffé à une température supérieure à son point de fusion, se décompose en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide hypoazotique. Il devient bientôt pâteux, se boursoufle et laisse une masse blanche, poreuse et légère, qui se convertit ultérieurement en peroxyde de couleur brune.

Si l'on traite par l'eau la matière qui n'a subi qu'un commencement de décomposition, il se dissout de l'azotate neutre, et il reste un résidu insoluble d'un blanc rosé dont la nature est encore mal connue.

SULFATE DE DIDYME.

Le sulfate de didyme est d'un rose pur assez foncé. Il est plus soluble à froid qu'à chaud. Il cristallise facilement en cristaux très-brillants et quelquefois assez volumineux, dont la forme appartient au prisme rhomboïdal oblique. Ce sel perd complètement son eau au-des-

sous de 200 degrés, et peut être chauffé jusqu'au rouge sombre sans se décomposer; mais il se décompose au rouge blanc, et donne un sulfate basique qui se présente sous la forme d'une poudre d'un blanc mat, complètement insoluble dans l'eau, soit à froid, soit à l'ébullition. Ce sulfate basique ne se dissout que difficilement dans l'acide chlorhydrique étendu, même à l'aide de l'ébullition; il se dissout bien dans les acides concentrés.

SULFATE DE DIDYME ET D'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on mêle deux dissolutions de sulfate de didyme et de sulfate d'ammoniaque, il se forme, au bout d'un temps plus ou moins long, suivant leur degré de concentration, un précipité cristallin d'un rose pâle. Ce sulfate double se dissout dans 18 fois son poids d'eau: il est un peu moins soluble dans une dissolution saturée de sulfate d'ammoniaque. La calcination au rouge sombre le convertit en sulfate de didyme.

SULFATE DE DIDYME ET DE SOUDE.

Le mélange de sulfate de didyme et de sulfate de soude donne lieu, presque immédiatement, à un précipité pulvérulent, d'un blanc rosé, qui exige, pour se dissoudre, environ 200 fois son poids d'eau: il est encore moins soluble dans une eau chargée de sulfate de soude.

SULFATE DE DIDYME ET DE POTASSE.

Le sulfate de didyme et le sulfate de potasse mélangés, fournissent immédiatement, si les liqueurs sont un peu concentrées, et surtout si le dernier sel est en excès, un précipité blanc, pulvérulent, qui continue à se former lentement, en prenant une couleur rose et une texture plus grenue et cristalline. Ce sel double est bien plus soluble que le composé sodique correspondant: il se dissout dans 63 fois son poids d'eau.

SULFITE DE DIDYME.

L'oxyde de didyme fortement calciné, mis en suspension dans l'eau, est facilement dissous par un courant d'acide sulfureux. La dissolution est d'un rose pur. Elle se trouble abondamment par l'action de la chaleur, en formant un précipité très-léger et volumineux, qui se redissout par le refroidissement de la liqueur. Mais, si l'on porte cette dernière à l'ébullition, de manière à chasser l'excès d'acide sulfureux, le précipité devient pulvérulent, d'un blanc rosé et ne se redissout plus par le refroidissement. La liqueur ne retient plus que des traces d'oxyde de didyme dues à la formation d'un peu d'acide sulfurique; en effet, le sulfite paraît tout à fait insoluble.

Le sulfite de didyme, mis en suspension dans l'eau et traité par un courant de chlore, se dissout facilement et se change en sulfate; il est

facile de s'assurer, en évaporant la liqueur à siccité, qu'il reste du sulfate neutre pur. Le sulfite dégage de l'acide sulfureux par la calcination, et se change en oxyde mêlé d'un peu de sous-sulfate. Le sulfite, desséché dans le vide, renferme 2 équivalents d'eau.

PHOSPHATE DE DIDYME.

Une dissolution concentrée d'acide phosphorique ne précipite pas immédiatement une dissolution concentrée d'azotate de didyme; mais, au bout d'une heure ou deux, il s'y forme un précipité blanc, pulvérulent. L'addition d'une grande quantité d'eau détermine immédiatement la production de ce précipité; l'ébullition de la liqueur rend aussi sa formation plus rapide. La majeure partie de l'oxyde de didyme finit par être entraînée dans ce précipité. L'oxyde de didyme est insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans les acides étendus; mais il se dissout bien dans les acides forts et concentrés.

Le phosphate, desséché dans le vide, renferme 2 équivalents d'eau qu'il ne perd pas à 100 degrés.

ARSÉNIATE DE DIDYME.

L'acide arsénique ne précipite pas à froid les dissolutions des sels de didyme, même après un temps assez long. Mais, si la liqueur est portée à l'ébullition, il s'y forme un abondant précipité, et il reste fort peu d'oxyde de didyme en dissolution. L'arséniate neutre de potasse précipite immédiatement à froid les sels de didyme.

L'arséniate, préparé par ces deux procédés, présente la même composition. Mais, quand il s'est précipité par l'ébullition, il est pulvérulent et demeure pulvérulent par la dessiccation; l'arséniate de didyme, précipité à froid, est un peu gélatineux, et conserve, après sa dessiccation, une certaine transparence et une couleur rose. Il est peu soluble dans les acides étendus. Après avoir été desséché dans le vide, il ne perd pas d'eau à 100 degrés; il en perd seulement par la calcination.

CARBONATE DE DIDYME.

Les carbonates et les bicarbonates alcalins produisent, dans les sels de didyme, des précipités très-volumineux, d'un blanc rosé, complètement insolubles dans un excès de ces réactifs, et qui ne paraissent pas prendre, même après un séjour prolongé dans le liquide dans lequel ils se sont formés, l'aspect nacré et lamellaire des carbonates de cérium et de lanthane.

(M. MARIIGNAC.)

PIERRES A BÂTIR.

On emploie dans les constructions les pierres qui coûtent le moins cher et qui résistent le mieux aux chocs ainsi qu'à l'action des agents atmosphériques. Celles qui sont légères, peu poreuses, et se lient le mieux avec les mortiers, sont généralement préférées.

Les pierres calcaires se trouvent en abondance dans les terrains secondaires et tertiaires.

Les pierres calcaires peuvent être distinguées en deux variétés principales : les *calcaires siliceux* et les *calcaires coquilliers*.

Les calcaires siliceux sont les plus estimés ; ils sont durs, se laissent polir facilement et sont employés pour les sculptures. Ces calcaires ne sont pas poreux ; ils peuvent être mis en usage au moment même où ils sont extraits de la carrière. Les pierres qui sont tirées de Château-Landon, sont des calcaires siliceux très-renommés.

Les calcaires coquilliers sont recherchés pour les constructions ; ils sont poreux, plus tendres que les calcaires siliceux, et contiennent beaucoup d'eau ; on doit les laisser sécher sur le chantier avant de les employer, afin d'éviter les lézardes.

Certains calcaires sont assez poreux, pour se laisser pénétrer par les pluies ou l'humidité atmosphérique ; lorsqu'ils sont exposés en hiver à une température de quelques degrés au-dessous de zéro, l'eau qu'ils contiennent, se congèle, augmente de volume et fait éclater la pierre. Ces sortes de calcaires portent le nom de *pierres gélives*. Pour reconnaître si une pierre est gélive, il suffit de la plonger dans une dissolution de sulfate de soude saturée à chaud et d'examiner si elle se fend au moment de la cristallisation du sel.

Certaines variétés de silice, telles que le *grès*, la *Pierre meulière*, etc., sont employées dans les constructions. (Voy. *Acide silicique*.)

Le *granite* est une des pierres les plus dures que l'on connaisse ; il constitue les roches les plus anciennes, et il est formé de feldspath, de quartz et de mica. Le granite est assez dur pour faire feu au briquet ; il peut prendre un beau poli, mais son extrême dureté le rend difficile à travailler. On a soin de le maintenir longtemps sous l'eau avant de le tailler. Il sert principalement à la confection des colonnes, des obélisques, des chambranles, des vases, des tables à broyer, des dalles de trottoirs, etc.

Il faut aussi ranger parmi les pierres à bâtir quelques pierres volcaniques, telles que le *basalte*, certaines *laves* qui forment des pierres de construction très-légères et d'une grande durée, etc.

Le tableau suivant, extrait du *Dictionnaire des arts et manufactures*, fait connaître le nom des principales pierres, leurs caractères, leurs usages, leurs gisements et le poids du mètre cube de chacune d'elles.

NATURE DE LA PIERRE.	CARACTÈRES.	USAGES.	PRINCIPAUX GISEMENTS.	POIDS du mètre cube.
1 ^o <i>Gypse (pierre à plâtre)</i> . . .	Se laisse rayer par l'ongle, donne du plâtre par la calcination . . .	Fabrication du plâtre	Environ de Paris	2100
2 ^o <i>Pierres calcaires</i>	Font effervescence avec les acides.	Fabrication de la chaux grasse et peinture en détrempe	Champagne	1468
Grès	Friable, blanche	Constructions	Meudon	2000
Tufs calcaires	Caverneux	Constructions	Touraine	1360
Calcaire grossier	Texture grossière avec coquilles.	Fabrication de la chaux et constructions	Tavernin de Rome	2353
Calcaire compacte	Texture compacte	Constructions, marbres communs, pierres lithographiques.	Bassin de Paris	2300
Marbre	Texture saccharoïde	Décoration	Château-Landon, Belgique	2400
3 ^o <i>Pierres siliceuses.</i>	Cassure conchoïde	Constructions, pierre à fusil	Pyrénées, Italie	2700
Silex pyromaque	Texture caverneuse	Constructions, meules de moulins	Seine-et-Oise	2400
Pierre meulière	Texture caverneuse	Constructions, meules de moulins	Seine-et-Oise, Seine-et-Marne	2400
Granite	Très-dur, cristallin	Construct, dallage, décorations.	Normandie, Bretagne	2800
Porphyre	Id	Décoration	Vosges, Pyrénées	2850
Grès	Grains agglomérés par un ciment argileux ou calcaire	Constructions, pavage, dallage	Fontainebleau	2800
4 ^o <i>Pierres volcaniques.</i>	Texture demi-poreuse	Constructions	Fontainebleau	2800
Lave	Très-dur, compacte	Constructions, dallage	Volvic	2250
Trachyte	Très-dur, compacte	Constructions, dallage	Bords du Rhin	2800
Trapps, basaites	Très-durs, couleur foncée	Pavages, bornes	Cantal, Puy-de-Dôme, Écosse	3000
Tufs volcaniques	Très-poreux	Constructions	Environ de Naples	1760
5 ^o <i>Ardoises.</i>	Peu durs, schisteuses	Couvertures	Angers, Ardennes	2800

MORTIERS.

Le nom de *mortier* est donné à une matière destinée à lier entre eux les matériaux employés dans les constructions.

Les matériaux se partagent en deux classes : *matériaux réguliers, matériaux irréguliers.*

On appelle *matériaux réguliers* les pierres de taille, qui sont dressées sur toutes leurs faces et peuvent en quelque sorte entrer dans les constructions sans qu'il soit nécessaire de faire usage de mortiers ; leurs faces taillées s'appliquent les unes contre les autres, et il suffit, pour qu'elles se tiennent en équilibre, que toutes les poussées se contre-balancent. Toutefois, pour régulariser les points de contact, on interpose entre les faces des pierres de taille une couche mince de mortier, qui peut n'être pas très-dur : en effet, on sait que des couches liquides ou gélatineuses, interposées entre des surfaces bien dressées, déterminent souvent une adhérence qu'il est très-difficile de vaincre.

On appelle *matériaux irréguliers*, les moellons, les briques, les cailloux, qui demandent au contraire à être liés entre eux par des matières très-consistantes.

MORTIERS A CHAUX NON HYDRAULIQUE OU MORTIERS ORDINAIRES.

Les mortiers ordinaires sont des mélanges de chaux et de sable quartzeux grossier : exposés pendant un certain temps à l'air, ils acquièrent une grande dureté, et servent à lier les matériaux irréguliers employés dans les constructions.

La dureté que prennent ces mortiers, ne peut pas être attribuée à la combinaison de la silice avec la chaux, comme on l'a cru à une certaine époque. En effet, lorsqu'un mortier qui s'est solidifié, est traité par un acide, on n'obtient jamais de silice gélatineuse, ce qui devrait avoir 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.

L'hydrate de chaux seul, en se desséchant, devient dur et fait adhérer entre eux les matériaux.

Pour qu'un mortier agresse 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 donnent de meilleurs résultats que ceux qui sont appliqués en été.

La nature du sable qui est employé et surtout la grosseur et la rugo-

sité du grain, la quantité d'eau qui est incorporée, exercent une grande influence sur la solidification des mortiers ordinaires.

La masse entière du mortier qui est employée 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 préservent les couches intérieures de la dessiccation.

CHAUX HYDRAULIQUES.

On sait que la calcination d'un calcaire pur donne de la chaux qui, dans son contact avec l'eau, s'hydrate et foisonne beaucoup. Cette chaux est appelée *chaux grasse*.

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 renferment seulement une petite quantité 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 ; cette chaux est désignée sous le nom de *chaux maigre non hydraulique* : elle durcit à l'air au bout d'un certain temps.

Mais si les calcaires contiennent une certaine quantité d'argile, ils produisent, par la calcination, une chaux d'une tout autre nature, qui ne se délite que lentement dans l'eau et qui est nommée *chaux hydraulique*. Dans cette calcination avec l'argile, la chaux acquiert une propriété remarquable 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 propriétés d'une chaux hydraulique sont déterminées par la proportion d'argile que contient le calcaire qui l'a produite.

On dit qu'une chaux a *fait prise* lorsqu'elle résiste au doigt poussé avec la force moyenne du bras et qu'elle ne peut plus changer de forme sans se briser. Une chaux ayant fait prise doit supporter sans dépression une aiguille à tricoter de 0^m,0012 de diamètre, limée carrément à son extrémité et chargée d'un poids de 0^{kil},3.

Les chaux hydrauliques peuvent être réparties en trois classes :

1^o Les *chaux moyennement hydrauliques*, contenant 18 pour 100 d'argile ; elles font prise après quinze ou vingt jours d'immersion et continuent à durcir après ce terme, mais de plus en plus lentement, surtout après le sixième ou le huitième mois. Au bout d'un an, leur dureté est comparable à celle du savon sec : elles se dissolvent encore dans l'eau pure, mais avec beaucoup de difficulté. Leur foisonnement est variable ; il atteint souvent le terme de celui des chaux maigres sans s'élever jusqu'à celui des chaux grasses.

2° Les *chaux hydrauliques ordinaires* (26 pour 100 d'argile); elles font prise après six ou huit jours d'immersion et continuent à durcir. Les progrès de cette solidification peuvent s'étendre jusqu'au douzième mois, bien que la plus grande partie de la dureté soit acquise au bout de six mois. A cette époque, la dureté de la chaux est déjà comparable à celle de la pierre très-tendre et l'eau ne l'attaque plus. Le foisonnement des chaux de cette espèce est constamment faible, comme celui des chaux maigres.

3° Les *chaux éminemment hydrauliques* (30 pour 100 d'argile); elles font prise du deuxième au quatrième jour d'immersion; au bout d'un mois, elles sont déjà dures et tout à fait insolubles dans l'eau. Au sixième mois, elles se comportent comme les pierres calcaires absorbantes; elles donnent des éclats par le choc et présentent une cassure écailleuse. Leur foisonnement est constamment faible, comme celui des chaux maigres.

On donne le nom de *chaux limites* à des chaux qui contiennent 34 pour 100 d'argile. Lorsque les calcaires dont la composition correspond à cette proportion d'argile, ont subi une cuisson complète, ils donnent un produit qui ne s'éteint plus comme les chaux hydrauliques contenant moins d'argile, ou du moins qui ne s'éteint qu'à la longue ou par l'emploi de l'eau bouillante. Ces chaux limites réduites en poudre et gâchées à la manière du plâtre, font prise instantanément en dégageant de la chaleur; mais la solidification ne persiste pas, à l'air ou sous l'eau, pendant plus d'une journée; au bout de ce temps, les chaux limites commencent à se fissurer et finissent par se réduire d'elles-mêmes en bouillie.

Le nom de *chaux limites* a donc été donné à cette classe de produits pour indiquer qu'ils ne présentent plus les propriétés des chaux hydrauliques, et qu'ils ne possèdent pas encore les caractères des ciments.

Les calcaires qui donnent des chaux limites, peuvent produire des ciments par une calcination incomplète; il se forme ainsi des *incuits* (mélanges de chaux caustique et de carbonate de chaux non altéré) qui communiquent au produit de la calcination des propriétés hydrauliques. Mais les ciments obtenus de cette manière sont généralement de mauvaise qualité, et lâchent prise au bout d'un certain temps par suite d'un foisonnement lent. (M. 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 quartz, 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 silice hydratée, et surtout l'argile desséchée à 300 ou 400°, enlèvent complètement la chaux tenue en dissolution dans l'eau : ainsi l'eau de chaux abandonnée pendant quelque temps dans un flacon bouché contenant de l'argile desséchée, perd la propriété de bleuir le tournesol rougi par les acides : ces observations démontrent l'affinité de la chaux pour la silice hydratée.

Les meilleures chaux hydrauliques contiennent de la silice, de la chaux, de la magnésie ou de l'alumine et proviennent de la calcination des calcaires argileux. La présence d'une certaine quantité d'oxyde de fer ou d'oxyde de manganèse paraît nuire aux propriétés hydrauliques de la chaux.

Un calcaire argileux est une pâte de carbonate de chaux dans laquelle se trouvent disséminées de petites quantités d'alumine et de silice. Par la calcination, la chaux, ramenée à l'état caustique, réagit sur l'argile en s'emparant de la silice pour former un silicate de chaux, tandis que l'alumine et le restant de la silice constituent un silicate d'alumine. La chaux cuite est donc un mélange de ces deux silicates avec de la chaux vive en grand excès. Lorsque l'eau intervient, les trois substances s'hydratent, s'unissent intimement : la chaux devient par cela même complètement insoluble dans l'eau.

La solidification d'une chaux hydraulique 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 argileux à une température trop élevée; la masse calcinée éprouverait dans ce cas une sorte de *fritte*, ne s'hydraterait plus dans son contact avec l'eau et donnerait une chaux maigre non hydraulique.

Il est à supposer que 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, *incuit*, possède aussi les propriétés hydrauliques.

(M. VICAT; M. BERTHIER.)

D'après des recherches récentes, 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 nais-

sance 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. KURLMANN.)

CIMENT ROMAIN.

Le ciment romain se prépare en calcinant certains 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 distinguer ce ciment des autres variétés de chaux hydrauliques.

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 a démontré que des galets venant de Boulogne présentaient 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.

Les différentes variétés de ciment romain peuvent être rattachées aux trois classes suivantes :

1° Les *ciments limites inférieurs* (39 pour 100 d'argile). — On peut les regarder comme les plus parfaits de tous les ciments. Ils font prise instantanément avec l'eau en s'échauffant d'une manière sensible; ils se comportent donc, au début de la solidification, comme les chaux limites; mais ils en diffèrent essentiellement en ce qu'ils ne lâchent jamais prise sous l'eau, même quand on leur a fait prendre des formes très-déliées. Comme les ciments de cette espèce contiennent un excès de chaux, on peut les mélanger avec une certaine quantité de sable et former ainsi d'excellents mortiers hydrauliques.

2° Les *ciments ordinaires* (50 pour 100 d'argile). — Ces ciments, ainsi que les suivants, font prise encore plus rapidement que ceux de la classe précédente; il serait même impossible de les employer, car ils feraient prise sous la truelle, si la pulvérisation en grand n'avait pour effet de modérer cette énergie par une extinction partielle due à l'action de l'air.

3° Les *ciments limites supérieurs* (73 pour 100 d'argile). — Les ciments de cette espèce présentent beaucoup d'analogie avec les précédents; toutefois ils sont de moins bonne qualité et acquièrent moins de dureté après la solidification.

Lorsque la proportion d'argile atteint 90 pour 100, on obtient des *pouzzolanes*, matières qui jouissent de propriétés spéciales, dont nous parlerons plus loin.

CHAUX HYDRAULIQUE ARTIFICIELLE.

M. 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 des mélanges d'argile et de carbonate de chaux.

On prépare la chaux hydraulique artificielle, dans les environs de Paris, en délayant avec 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 construits en maçonnerie. Il se produit bientôt un dépôt avec lequel on forme de petites briques qui sont d'abord séchées à l'air, puis soumises à une calcination modérée. La chaux hydraulique ainsi préparée se dissout complètement dans les acides comme les chaux hydrauliques naturelles de bonne qualité. Quand on la traite par l'eau, elle ne foisonne que des deux tiers de son volume, tandis que la chaux grasse triple de volume en s'hydratant.

M. Vicat, en enrichissant l'industrie d'un excellent procédé pour la préparation des chaux hydrauliques artificielles, a prouvé en même temps que la France possède dans un grand nombre de localités des calcaires argileux qui peuvent fournir par leur calcination des chaux hydrauliques de bonne qualité.

Les travaux de M. Vicat ont valu à l'État des économies considérables. Des écluses qui ne pouvaient être solidement fondées que sur des grillages de charpente avec épaissements, et dont les constructions exigeaient l'emploi de pierres de taille, sont faites maintenant avec de petits matériaux ; les épaissements, les batardeaux ont été supprimés.

Des expériences récentes ont fait voir qu'une chaux grasse pouvait être transformée immédiatement en chaux hydraulique par son seul contact avec une dissolution de silicate de potasse. On a constaté en outre, que l'on peut, avec de la chaux grasse et du silicate alcalin, réduits tous deux en poudre fine et mélangés dans la proportion de 10 à 12 de silicate pour 100 de chaux grasse, obtenir une chaux qui présente tous les caractères des chaux hydrauliques. (M. KUHLMANN.)

MORTIERS HYDRAULIQUES.

Les mortiers hydrauliques sont des mélanges de chaux et de différentes matières, qui jouissent de la propriété de se solidifier dans leur contact avec l'eau comme les chaux hydrauliques.

Certains corps solides, mélangés aux chaux hydrauliques, n'exercent que peu d'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.

Les substances qui sont mélangées 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. ; ces matières, mélangées à la chaux grasse, ne modifient en rien son action sur l'eau : toutefois, le sable ajouté aux chaux hydrauliques, peut augmenter leur cohésion. (M. VICAT.)

Certaines matières énergiques peuvent produire des mortiers hydrauliques par leur 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, ont 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 constructions romaines doivent leur solidité à l'emploi des mortiers formés de chaux et de pouzzolanes.

Les pouzzolanes les plus estimées viennent d'Italie et d'Andernach sur les bords du Rhin. Elles contiennent de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de fer, des alcalis et de l'eau : elles ont pour propriété commune de se laisser facilement attaquer par les acides et par les alcalis en cédant à ces agents de la voie humide une forte proportion de silice.

Les substances pseudo-volcaniques, telles que les matières provenant des houillères embrasées, les argiles cuites, les tripolis, les laves, se comportent avec la chaux grasse comme les pouzzolanes. Certains produits artificiels peuvent aussi rendre hydraulique la chaux grasse : tels 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.

Les mortiers préparés avec les pouzzolanes naturelles d'Italie, paraissent résister indéfiniment à l'action de l'eau de mer ; mais il n'en est pas de même des mortiers dans lesquels on fait entrer des pouzzolanes artificielles : ces mortiers sont assez promptement désagrégés au bout d'un certain temps.

De nombreux travaux ont été faits dans le but de reconnaître la cause de cette décomposition et d'y remédier. Nous examinerons avec détail les travaux de MM. Rivot et Chatoney et ceux de Vicat.

TRAVAUX DE MM. RIVOT ET CHATONEY.

Les travaux de MM. Rivot et Chatoney ont pour point de départ des considérations analytiques que nous reproduirons ici presque textuellement, en raison de leur importance.

DE L'ANALYSE DES MATÉRIAUX HYDRAULIQUES.

Nous avons à considérer les méthodes d'analyse qui doivent être employées : 1° pour les calcaires argileux et siliceux ; 2° pour les produits de la cuisson, chaux hydrauliques, ciments naturels ou artificiels ; 3° pour les ciments et mortiers immergés depuis un temps plus ou moins long ; 4° pour les pouzzolanes.

ANALYSE DES CALCAIRES ARGILEUX OU SILICEUX.

Les calcaires ne sont employés qu'après une cuisson plus ou moins prolongée, et rarement après deux cuissons.

L'analyse doit donc faire connaître les proportions des corps qui pourront agir les uns sur les autres pendant la cuisson unique ou doublée, et la nature des composés qui pourront se former.

Les composés qui déterminent la prise sous l'eau par leur hydratation, contiennent de la chaux et de la silice, ou de la chaux, de la silice et de l'alumine, dont la combinaison doit se faire par la cuisson ; il est donc indispensable que le sable et l'argile soient mélangés intimement avec le calcaire et que le mélange soit homogène. Si le mélange n'est pas intime et homogène, la cuisson ne pourra faire agir que partiellement la chaux sur la silice et sur l'alumine : les composés contenus dans le produit de la cuisson, n'auront donc pas la même composition dans les différentes parties, et par suite ne se prêteront pas également aux actions qui doivent être déterminées par l'eau.

Le calcaire renferme du sable en grains de grosseur appréciable ; la cuisson ne pourra faire agir la chaux que sur la partie extérieure des grains, et par conséquent sur une proportion d'autant plus faible que les grains seront plus gros.

L'analyse proprement dite doit être précédée d'un certain nombre d'opérations préliminaires, qui permettent de constater : l'état physique du calcaire ; l'homogénéité des bancs exploités ; l'intimité du mélange de calcaire, de sable fin et d'argile, et enfin la proportion du sable quartzeux.

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

On ne peut se convaincre de l'intimité du mélange que par l'examen extérieur, soit à la vue simple, soit à l'aide d'une forte lampe. Quant à l'homogénéité, il faut se procurer un grand nombre d'échantillons provenant de différents points de la même couche, déterminer pour chacun

d'eux le poids et la nature de la partie insoluble dans l'acide azotique étendu.

Dans le cas où le mélange du calcaire avec le sable et l'argile est évidemment peu homogène ou peu intime, on ne doit pas espérer que la cuisson puisse donner des produits constants et de bonne qualité : on n'a par conséquent aucun intérêt à continuer l'analyse, à moins que, d'après les circonstances locales, il ne soit possible de soumettre le calcaire à une double cuisson.

Après une première calcination, la matière serait rendue homogène par un broyage ; une seconde cuisson compléterait les actions chimiques qui doivent avoir lieu par voie sèche, et le produit définitif obtenu pourrait être d'un bon emploi.

Pour les calcaires renfermant du sable quartzéux, la grosseur des grains peut influer notablement sur la durée qu'il convient de donner à la cuisson, ou même sur la nécessité de faire deux cuissons. Il est donc très-important de déterminer avec une assez grande approximation la proportion et la grosseur des grains.

Cette détermination peut être opérée en pulvérisant grossièrement une forte quantité du calcaire, en la passant au tamis de orin, et en mélangeant aussi bien que possible. On procède ensuite, sur un poids déterminé, au lavage à l'augette, ou à un lavage par décantation dans une grande capsule de porcelaine. Toutes les parties fines du calcaire et du sable, et la presque totalité de l'argile, sont ainsi séparées. On obtient à la tête de l'augette, ou dans le fond de la capsule, les gros grains de sable et de calcaire. On les traite par un acide très-étendu, qui dissout la partie calcaire et laisse le sable quartzéux, mélangé d'une petite proportion de sable fin ou d'argile retenus par les grains calcaires. On les enlève facilement par un nouveau lavage par décantation ; il ne reste plus alors que le gros sable quartzéux, dont on prend le poids après dessiccation. Il est en même temps facile de se rendre compte de la grosseur des grains, et par suite de la difficulté plus ou moins grande qu'on éprouvera à faire entrer le sable entier en combinaison avec la chaux, par une seule ou même par deux cuissons.

Ces opérations préliminaires suffisent dans un grand nombre de cas pour indiquer ce qu'on peut espérer d'un calcaire proposé ; elles font connaître : la proportion du sable fin et de l'argile ; celle du gros sable ; l'homogénéité des bancs ; l'intimité du mélange. Il est cependant utile de déterminer plus exactement la valeur hydraulique du calcaire, en procédant à l'analyse complète.

ANALYSE PROPREMENT DITE.

Le choix de l'échantillon est d'une grande importance : il doit représenter aussi exactement que possible la moyenne du banc dont on doit employer les produits après cuisson ; la prise d'essai est souvent fort difficile.

Les bancs calcaires ne sont généralement pas très-homogènes, et on serait souvent induit en erreur grave si on faisait l'analyse sur un échantillon pris au hasard. Ainsi, dans les calcaires du Theil, qui peuvent être considérés comme présentant une assez rare homogénéité, plusieurs des bancs offrent d'une extrémité à l'autre d'une même carrière des différences de 4 à 5 pour 100 dans la proportion du sable fin et de l'argile, rapportée au poids total de l'échantillon, ce qui répond à des variations de 25 à 35 pour 100 dans le poids de l'argile et du sable fin. Une différence aussi grande doit avoir une notable influence sur la qualité des produits.

Les calcaires à chaux et ciments hydrauliques peuvent contenir : du sable quartzeux en grains fins et gros, de l'argile, de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie, de l'acide carbonique, des matières bitumineuses, de l'eau, des pyrites de fer, et même une certaine proportion de sulfate et de phosphate de chaux.

Une forte calcination, sous la moufle d'un fourneau de coupelle, fournit ensemble l'eau, l'acide carbonique et les matières bitumineuses. Il est convenable de doser l'acide carbonique dans une opération spéciale : son dosage, comparé à ceux de la chaux et de la magnésie, indique si ces deux bases sont entièrement à l'état de carbonates, et par suite met en garde contre la présence d'une proportion notable de sulfate et de phosphate de chaux. On déduit par différence l'eau et les matières bitumineuses, qu'on n'a aucun intérêt à évaluer séparément.

La présence des matières organiques en forte proportion empêche presque toujours de faire les dosages des bases sur le calcaire lui-même et force à procéder à l'analyse sur le produit de la calcination sous la moufle. Les résultats ne se rapportent plus alors au calcaire proposé, mais seulement au produit spécial obtenu au laboratoire. On ne peut pas diriger le grillage sous la moufle de manière à produire à peu près les mêmes réactions que la cuisson pratique : il y a toujours une différence notable dans la composition chimique des produits de ces deux opérations analogues, mais non semblables. Les résultats obtenus ne se rapportent donc pas non plus à la chaux ou au ciment hydraulique qui seront fournis par la cuisson.

Les calcaires bitumineux contiennent fréquemment de la pyrite de fer en mélange intime, et donnent des chaux ou ciments qui renferment une proportion assez forte de sulfate de chaux. Ce composé, surtout lorsqu'il est en proportion assez grande, est certainement nuisible dans les mortiers, d'abord parce qu'il est soluble dans l'eau, et principalement ensuite parce que sa solidification n'a pas lieu en même temps que l'hydratation des composés de la chaux avec la silice et l'alumine.

On n'a du reste pas encore déterminé les limites que la proportion de ce composé ne doit pas dépasser dans les matériaux hydrauliques, et par conséquent on ne peut pas affirmer qu'un calcaire renfermant des pyrites ne pourra pas donner des produits susceptibles d'être employés avec avantage.

Les calcaires non bitumineux ne contiennent pas de pyrites régulièrement disséminées, mais bien des nids de cette substance. Il est par suite assez facile de les séparer dans le cassage de la pierre, et il n'y a pas lieu de les considérer dans l'analyse. Il y a donc une grande différence entre la marche à suivre pour les calcaires renfermant des matières organiques et ceux qui n'en contiennent pas : nous les considérerons séparément.

Calcaires ne contenant pas de matières organiques. — Nous rangeons dans cette catégorie tous les calcaires qui renferment une proportion de matières organiques assez faible pour que leur présence n'ait pas d'influence notable sur les dosages, et pour qu'on puisse s'assurer par l'examen à la loupe de l'absence des pyrites de fer disséminées.

On commence par rechercher si le calcaire proposé ne renferme pas de sulfate de chaux, en faisant digérer longtemps dans l'eau un certain poids de l'échantillon bien porphyrisé. Dans le cas de la présence du sulfate de chaux, on doserait assez facilement dans la liqueur divisée en deux parties, l'acide sulfurique et la chaux. On continuerait ensuite l'analyse sur la partie insoluble dans l'eau.

Nous conseillerons d'employer pour cette analyse la marche suivante :

Le calcaire est attaqué par l'acide azotique; la liqueur est évaporée jusqu'à siccité, et le résidu traité par l'acide azotique étendu.

La dissolution contient : de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde de fer et même de l'alumine dans le cas des calcaires argileux : ces bases sont séparées et dosées par les méthodes ordinaires.

La partie insoluble doit être analysée avec soin; elle renferme : du sable quartzeux, de l'argile inattaquée par l'acide, et de la silice provenant de la partie attaquée de l'argile. La silice est enlevée par une digestion de vingt-quatre heures dans une dissolution faible de potasse, et sa proportion est déterminée.

Cette évaluation donne un renseignement utile sur l'état chimique de l'argile, et peut servir jusqu'à un certain point à faire présumer la facilité, plus ou moins grande, avec laquelle la chaux agira sur l'argile pendant la cuisson; mais elle ne peut conduire à aucun résultat précis.

Le second résidu, sable et argile inattaquée, est traité par fusion avec du carbonate de soude. On sépare et on dose la silice et l'alumine.

D'après le poids de l'alumine, trouvé dans les deux parties de l'analyse, on calcule la proportion d'argile, en admettant qu'elle renferme 2 parties de silice pour 1 partie d'alumine. On déduit par différence la proportion de sable. D'un autre côté, les opérations préliminaires ont fait connaître la quantité de gros sable quartzeux : on déduit par suite celle du sable fin.

Dans l'interprétation des résultats, on peut admettre qu'une cuisson longtemps prolongée pourra faire agir complètement la chaux et la magnésie sur le sable fin et sur l'argile, pourvu que le mélange de ces matières avec les carbonates soit suffisamment intime. Mais il est certain

que le gros sable ne sera que partiellement attaqué et qu'il le sera d'autant moins que les grains seront plus gros. Il est donc nécessaire de ne considérer que le sable fin et l'argile comme pouvant être rendus actifs par une seule cuisson. Le gros sable produira certainement une certaine quantité de silicates, et par suite sa présence ne peut être négligée; mais il est impossible de prévoir dans quelle proportion il pourra devenir actif.

On a proposé de classer les calcaires, sous le rapport de l'hydraulicité des produits obtenus par la cuisson, d'après la proportion de sable fin et d'argile contenus. La classification est certainement défectueuse, car l'homogénéité du mélange de sable, argile, carbonate de chaux, son intimité, la grosseur des grains de quartz, doivent influer sur la qualité des chaux au moins autant que les proportions prises en valeur absolue. En outre, le sable fin ne donne pas les mêmes combinaisons que l'argile; la pratique a démontré que le silicate de chaux tout seul peut donner de bons résultats. Mais il n'est pas encore possible, dans l'état actuel de la question, d'énoncer quelle proportion de sable fin répond à l'argile pour donner des produits d'une qualité déterminée.

D'ailleurs, les précautions adoptées dans la mise en œuvre exercent aussi une grande influence sur les résultats définitifs.

Pour toutes ces raisons, nous pensons qu'il n'est pas possible de dire, *à priori*, d'après l'analyse d'un calcaire, si le produit de la cuisson sera de la chaux hydraulique ou du ciment. L'emploi en grand peut seul indiquer la nature hydraulique du produit de la cuisson dans des conditions déterminées.

On peut seulement présumer qu'un calcaire contenant un mélange intime et homogène de 12 à 18 pour 100 de sable fin et d'argile donnera de bonne chaux hydraulique et qu'un calcaire renfermant de 18 à 25 pour 100 d'argile pourra produire du ciment.

Nous avons supposé dans l'analyse précédemment exposée que le calcaire ne contenait pas de phosphate de chaux en notable proportion; mais il est bon de s'assurer de l'absence de ce corps qui modifierait beaucoup la marche de l'analyse: on attaque un poids déterminé du calcaire par l'acide azotique étendu, et, dans la liqueur claire, on verse du molybdate d'ammoniaque: une simple coloration indique seulement des traces d'acide phosphorique; un précipité sensible, annonçant une proportion dosable d'acide, ferait connaître la nécessité de modifier la marche de l'analyse.

La présence du phosphate de chaux est du reste un cas très-rare, pour ainsi dire exceptionnel.

Calcaires renfermant des matières organiques. — Les calcaires imprégnés de matières organiques, contiennent assez fréquemment des pyrites disséminées, qu'il est presque toujours impossible de discerner à la loupe. Leur effet le plus nuisible est de produire du sulfate de chaux pendant la cuisson; aussi doit-on chercher à déterminer le sulfate de chaux

existant après un grillage sous la moufle, au lieu d'évaluer celui qui est tout formé dans le calcaire lui-même : il est certain que le grillage sous la moufle produira plus de sulfate de chaux que la cuisson pratique, et par suite on aura une limite supérieure de la proportion du sel qui pourra se trouver dans la chaux ou dans le ciment.

Le grillage sous la moufle doit être conduit très-lentement, à une température un peu supérieure au rouge sombre; il doit être terminé un peu au-dessous de cette température, afin que l'acide carbonique du foyer, pénétrant dans la moufle, puisse saturer la plus grande partie de la chaux amenée à l'état caustique dans la première période de l'opération.

La matière refroidie est mise en digestion avec une très-grande quantité d'eau et y est maintenue assez longtemps pour que le sulfate de chaux puisse se dissoudre dans la liqueur; on dose seulement l'acide sulfurique dont le poids permet de calculer le sulfate de chaux.

Nous pensons, sous toute réserve, qu'on ne doit pas employer dans les constructions à la mer des chaux ou ciments qui renferment 5 à 6 pour 100 ou plus de sulfate de chaux. Les expériences faites sur l'influence du sulfate de chaux dans les mortiers ne sont pas suffisantes pour fixer une limite exacte.

L'analyse ne pouvant pas être faite sur le calcaire lui-même, il faut procéder aux dosages sur la matière grillée. On traite par l'eau pour dissoudre le sulfate de chaux, et en même temps la chaux qui existe à l'état caustique; on dose la chaux par la méthode ordinaire.

La partie insoluble est traitée par l'acide azotique, et les opérations sont conduites comme pour les calcaires non bitumineux. On n'a plus aucun intérêt à faire le dosage de la silice amenée à l'état gélatineux par l'action de l'acide azotique, parce que le grillage a fait agir partiellement la chaux sur le quartz et sur l'argile.

ANALYSE DES CHAUX HYDRAULIQUES ET DES CEMENTS.

L'analyse des chaux ou ciments obtenus par la cuisson des calcaires argileux ou siliceux présente une grande importance, parce qu'elle peut faire connaître assez exactement l'état chimique de la matière telle qu'elle doit être employée.

Les précautions nécessaires dans le choix de l'échantillon sont les mêmes que pour les calcaires. Les chaux et les ciments ne sont pas plus homogènes que les calcaires, et les résultats obtenus ne peuvent être utiles que s'ils s'appliquent à la matière même qui doit être mise en œuvre.

L'échantillon moyen étant choisi doit être conservé jusqu'au moment de l'analyse, sans qu'il puisse absorber ni l'eau ni l'acide carbonique de l'air : cette condition est difficile à remplir à cause de l'affinité de la chaux libre pour l'eau et l'acide carbonique. Les échantillons de chaux

hydrauliques en morceaux peuvent être conservés pendant plusieurs mois dans de la chaux en poudre, contenue elle-même dans des boîtes bien fermées. Les ciments pulvérisés se gardent très-bien dans des flacons bouchés à l'émeri.

L'analyse comprend les opérations suivantes :

1° Par une forte calcination, on détermine la somme de l'eau et de l'acide carbonique : on dose ce dernier dans une opération spéciale ; ce qui permet de déduire l'eau par différence.

2° En faisant digérer longtemps, à une température modérée, un poids déterminé de la substance dans une grande quantité d'eau, on dissout la chaux libre et le sulfate de chaux ; on divise la liqueur en deux parties ; dans l'une, on dose la chaux, et, dans l'autre, l'acide sulfurique ; ce qui permet de calculer la proportion de chaux libre soluble dans l'eau et celle du sulfate de chaux. On n'est jamais certain de dissoudre la totalité de la chaux qui existe à l'état caustique, parce qu'elle est retenue avec beaucoup de force par l'argile et les combinaisons silicatées, et, d'un autre côté, il est presque certain que l'eau en très-grande masse peut enlever une certaine quantité de la chaux combinée avec l'alumine, et peut-être même de celle combinée avec la silice. D'après cela, le nombre donné par l'analyse pour la chaux libre soluble dans l'eau ne peut être considéré comme exact, mais seulement comme approximatif.

3° L'acide sulfurique est ordinairement en proportion tellement faible qu'on n'a pas besoin d'en tenir compte dans les dosages des bases et de la silice : l'analyse peut donc être faite sur la matière elle-même ; dans le cas contraire, il faudrait opérer sur la partie insoluble dans l'eau.

On traite par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide : dans la liqueur, on dose les bases, chaux, magnésie, alumine, oxyde de fer ; dans la partie insoluble, on détermine la silice devenue gélatineuse par l'action de l'acide, en faisant digérer dans une dissolution étendue de potasse.

Le second résidu est composé de sable et d'argile, qui peuvent être considérés comme devant rester inertes dans la prise sous l'eau ; il est par conséquent inutile de l'analyser : on peut se contenter d'estimer par un examen à la loupe la proportion de sable et celle d'argile. Dans les chaux et ciments de bonne qualité, la proportion de ce résidu doit être extrêmement faible.

Un résidu trop fort de sable fin et d'argile, par exemple 10 à 12 p. 100 de la substance préparée, indique que le calcaire n'était pas homogène, ou que la cuisson a été mal conduite, ou bien que le calcaire était trop chargé d'argile et de sable ; dans ce dernier cas, l'expérience pratique démontre que le ciment n'est pas d'un bon emploi.

On distingue aisément les différents cas par l'analyse, à la proportion de chaux caustique et de carbonate de chaux, très-forte dans le premier cas, et très-faible au contraire dans le second.

La chaux qui existe en combinaison avec la silice et avec l'alumine,

est calculée en retranchant du poids total de la chaux celle qui est soluble dans l'eau et celle qui est combinée avec l'acide carbonique.

La magnésie est presque toujours en faible proportion, et peut être considérée comme combinée avec la silice ou l'alumine. L'oxyde de fer, presque toujours en quantité notable, est probablement inerté dans les chaux hydrauliques, mais il peut être combiné avec la silice, l'alumine et la chaux, dans les parties vitrifiées des ciments; il doit par suite donner lieu, pour chaque échantillon, à une discussion approfondie.

Dans le tableau de l'analyse, on doit mettre en évidence, en notant les précautions prises pour le choix et la conservation de l'échantillon :

L'eau probablement absorbée par la cuisson ;

L'acide carbonique, qui peut provenir d'une cuisson imparfaite, ou de l'action ultérieure de l'air ;

La chaux à l'état de sulfate ;

La chaux combinée avec l'acide carbonique ;

La chaux libre soluble dans l'eau ;

La chaux et la magnésie qui doivent être combinées avec la silice seule, ou bien avec la silice et l'alumine ;

L'alumine et la silice combinées avec la chaux et la magnésie ;

L'oxyde de fer, pour lequel on doit noter si, d'après l'aspect de l'échantillon, il doit être considéré comme matière inerte, ou comme combiné avec la silice et les bases ;

L'argile et le sable inertes, dont la forte proportion implique la mauvaise qualité de la matière proposée.

On réunit dans un tableau spécial la silice, l'alumine, la chaux, la magnésie, qui peuvent être considérées comme actives dans la prise, et on calcule les proportions de l'oxygène contenu dans tous ces corps.

ANALYSE DES CIMENTS ET DES MORTIERS IMMERGÉS DEPUIS UN CERTAIN TEMPS.

L'analyse des mortiers et ciments employés dans les constructions à la mer ne peut donner des résultats utiles que si l'on peut réunir des documents bien complets, et si d'ailleurs le choix des échantillons est fait avec le soin convenable. Il faut bien connaître la composition des matières premières employées, les conditions dans lesquelles la construction a été faite, l'état de conservation plus ou moins parfaite, les circonstances extérieures qui ont pu les favoriser, telles que le recouvrement par des coquilles marines, par des herbes ou même seulement par de la vase. Il faudrait pouvoir obtenir des séries d'échantillons correspondants aux divers états des matières, et pris à différentes distances de la surface. Cette dernière condition ne peut que bien rarement être satisfaite, puisqu'il faudrait démolir la construction, au moins en partie.

Assez fréquemment, il n'est possible de se procurer que des fragments provenant des parois, et, dans ce cas, les renseignements donnés par l'analyse peuvent être très-utiles, mais ils ne suffisent pas pour

l'étude complète des actions chimiques qui déterminent la prise, et de celles qui ont pour résultat la décomposition plus ou moins rapide.

Il faut, autant que possible séparer mécaniquement, des échantillons proposés, toutes les matières inertes, les fragments de pierres, les blocailles, le gros sable, afin d'arriver plus sûrement à déterminer la composition chimique des hydrosilicates, seuls utiles pour la résistance aux actions de la mer. Il reste toujours une certaine proportion de sable fin, souvent considérable, qu'il est impossible d'éliminer mécaniquement. Ce sable renferme quelquefois du carbonate de chaux, qui empêche par sa présence de reconnaître l'influence de l'eau de mer pour saturer la chaux caustique et lui enlever sa solubilité dans l'eau. Cette influence peut s'exercer pendant la préparation des matériaux, et après l'immersion; dans les deux cas, et principalement dans le second, le carbonate de chaux, se formant en plus forte proportion vers la surface, doit agir jusqu'à un certain point comme préservateur.

La densité ou la porosité doivent être constatées attentivement; ces qualités ou défauts dépendent de la composition chimique de la chaux hydraulique ou du ciment employé, de la proportion de sable qui s'oppose au retrait au moment de la prise, du mode de préparation du mortier, des actions chimiques exercées par l'eau de mer et les sels contenus.

L'expérience démontre que les hydrosilicates, dont la formation détermine la prise, se contractent pendant leur solidification dans des limites très-variables avec leur composition chimique. L'hydrosilicate de chaux paraît avoir une force de contraction moindre que celle de l'hydrosilicate contenant de l'alumine. L'effet produit dans les deux cas en l'absence de sable et de matières inertes est analogue à celui qui peut être obtenu en serrant avec plus ou moins de force une éponge imprégnée d'eau et de matières solides en suspension. Cet effet s'observe très-bien dans les cuves d'expériences, dans lesquelles on immerge les mortiers façonnés en briquettes, et une partie de la chaux est expulsée en formant un nuage laiteux autour des briquettes.

La contraction est forte pour le ciment de Portland qui renferme silice, alumine et chaux; elle est très-faible pour la chaux du Theil, qui ne contient pas une proportion sensible d'alumine. Au point de vue pratique, elle est nuisible, en ce que le mortier présenté des vides assez grands et n'occupe pas entièrement l'espace compris entre les matériaux qu'il doit relier, ou plutôt elle exige des précautions très-minutieuses dans l'emploi, et par suite des ouvriers habiles et une surveillance active. Elle est utile, en ce que les mortiers très-denses ne se laissent pas traverser par l'eau de mer.

Au point de vue chimique, la grande contraction présente aussi ses avantages et ses inconvénients: les matières n'étant pas perméables, l'action décomposante de l'eau et des sels contenus est nulle ou au moins presque nulle dans l'intérieur des constructions.

D'un autre côté, si le mortier n'est pas homogène, s'il renferme des hydrosilicates différents dont la solidification ne se fasse pas au même instant, la prise de ceux qui sont les plus lents à se solidifier, pourra détruire la solidité acquise par les plus rapides. Cette cause de désagrégation ne peut être évitée que par de grandes précautions dans l'emploi.

Le sable est presque toujours mélangé en très-forte proportion avec les chaux hydrauliques et les ciments; en laissant de côté l'action chimique de l'argile qu'il peut contenir, et qui se comporte comme pouzzolane à l'égard de la chaux libre, on doit le considérer comme utile à deux points de vue; il constitue ce qu'on peut appeler l'ossature des mortiers, et leur donne de la rigidité; il s'oppose presque entièrement au retrait propre aux hydrosilicates, et par suite rend plus commode l'emploi des mortiers.

Le sable a pour inconvénient grave de donner de la porosité et de remplacer par une multitude de vides très-petits, les cavités de dimensions notables que déterminerait la contraction des hydrosilicates au moment de la prise. Cette porosité, souvent augmentée d'ailleurs par l'absence de précautions convenables dans la mise en œuvre, rend les mortiers perméables et permet à l'eau et aux sels contenus d'agir avec une rapidité trop grande sur toute l'épaisseur des constructions.

L'emploi du sable en forte proportion est donc très-difficile, et nous ne pensons pas que, jusqu'à présent, on ait attaché une importance assez grande à l'étude des effets, mécaniques d'abord, chimiques par la suite, auxquels il peut donner lieu.

Le mode de préparation des matériaux qui entrent dans la composition des mortiers et la préparation des mortiers eux-mêmes, exercent une grande influence sur la composition chimique et sur l'état physique de ces mortiers. Nous en citerons un exemple : le ciment de Portland, gâché à la manière ordinaire, sans addition de sable, donne un mortier plus ou moins poreux après la prise; la même matière délayée en bouillie claire, immergée dans une eau tranquille, se prend au bout d'un certain temps en une masse compacte, extrêmement dure, comparable aux pierres les plus résistantes.

Enfin, les actions chimiques de l'eau de mer sont extrêmement complexes, et l'analyse est souvent impuissante à les constater si on opère sur un échantillon isolé : il est donc très-important de chercher à se rendre compte par l'examen extérieur, fait sur place, de la désagrégation, de l'augmentation de volume, de la porosité qui peut être attribuée à une dissolution de matières, et de comparer l'aspect des parties décomposées à celui des parties encore saines de la construction. On doit ensuite choisir pour l'analyse les échantillons qui représentent des actions différentes de l'eau de mer; l'aspect que présente chacun d'eux, indique presque toujours la cause de l'altération, et par suite facilite beaucoup les recherches chimiques.

Les gaz que l'eau de mer tient en dissolution, sont très-variables avec

les circonstances locales; dans plusieurs ports, notamment à Marseille, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré existent en proportion bien plus grande que dans les eaux de la Manche et de l'Océan. Ces gaz doivent agir sur la chaux libre contenue dans les mortiers; l'acide carbonique produit du carbonate de chaux, mais il n'est pas possible de prévoir quelle peut être l'action de l'hydrogène sulfuré: il peut donner de l'oxysulfure de calcium insoluble dans l'eau, ou du sulfate de chaux soluble et cristallisable.

Les opérations chimiques nécessaires pour constater la proportion et la nature des gaz contenus dans l'eau de mer et leur action sur les mortiers doivent être faites sur place, et non pas sur des échantillons transportés, exposés à l'air pendant un temps plus ou moins long.

Les recherches dans cette voie n'ont pas encore été entreprises, et nous devons nous borner à signaler leur importance.

La marche de l'analyse est à peu près la même que celle des chaux hydrauliques, mais elle est rendue un peu plus compliquée par la détermination des sels alcalins dont les mortiers sont toujours imprégnés. On les dose, en même temps que la chaux libre et le sulfate de chaux, dans la dissolution obtenue en traitant le mortier par une très-grande quantité d'eau. Il faut, en outre, tenir compte de l'eau hygrométrique, qui ne présente par elle-même aucune importance, mais qui doit être retranchée de l'eau totale pour avoir l'eau combinée.

Dans le tableau de l'analyse, on met en évidence :

L'eau hygrométrique et l'eau de combinaison;

Les acides carbonique et sulfurique;

La chaux soluble dans l'eau et les sels alcalins;

L'oxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie;

La silice, qui peut être rendue gélatineuse par l'acide azotique et ensuite être dissoute dans la potasse;

Le sable et l'argile inattaquables par voie humide.

Dans une seconde partie du tableau, on porte le résultat du calcul de la chaux combinée avec les acides carbonique et sulfurique, et par suite on peut indiquer avec une assez grande approximation la proportion de chaux combinée avec la silice et avec l'alumine. On inscrit à côté la silice, l'alumine, la chaux, la magnésie et l'eau qui, d'après les résultats de l'analyse, peuvent être considérés comme existant à l'état de combinaison.

Enfin, on doit porter dans une dernière partie du tableau les quantités d'oxygène contenues dans la silice, l'alumine, la chaux, la magnésie et l'eau combinées.

A la suite de l'analyse, il convient de faire la discussion des résultats et de chercher à en tirer la composition chimique approchée des hydrates stables; il faut également comparer cette composition à celle des matériaux employés, et en conclure les réactions principales qui ont dû avoir lieu pendant la préparation et depuis l'immersion du mortier.

Dosage de l'eau. — L'eau peut se trouver dans le mortier sous bien des états; à l'état hygroscopique, à l'état de combinaison avec la chaux caustique, avec le sulfate de chaux, avec les silicates actifs pour la prise, avec l'argile inerte quand le mortier en renferme. L'eau hygrométrique est dosée ordinairement par une dessiccation prolongée, à la température de 100° à 110°.

On peut craindre que les hydrosilicates ne perdent une partie de leur eau de combinaison; aussi serait-il préférable de déterminer l'eau hygrométrique par dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique.

L'eau de combinaison est déterminée par calcination; de la perte totale obtenue, on retranche l'eau hygrométrique et l'acide carbonique dosé séparément.

On peut donc encore avoir pour l'eau de combinaison totale une approximation suffisante. La difficulté et la cause d'incertitude principale se trouvent dans le calcul des proportions d'eau qui sont combinées avec les composés autres que les hydrosilicates, et, pour plusieurs d'entre eux, notamment le peroxyde de fer et l'argile, on ne sait pas quelle quantité d'eau ils ont pu perdre. Toutes les erreurs portent en définitive sur l'eau combinée dans les hydrosilicates, puisqu'elle est déterminée par différence.

Enfin, quand la discussion des résultats indique la présence de plusieurs combinaisons différentes, hydratées, de la silice, de l'alumine et de la chaux, il est impossible de distinguer, au moins dans la plupart des cas, la proportion d'eau de chacune d'elles.

Dosage du sulfate de chaux, de la chaux soluble et des sels alcalins. — Ces corps sont dosés dans la dissolution obtenue en traitant le mortier par l'eau; on peut avoir une grande exactitude pour l'acide sulfurique, et, d'après son poids, on calcule le sulfate de chaux, ce qui revient à considérer l'acide sulfurique comme se trouvant en totalité à l'état de sulfate de chaux. Cette hypothèse est probablement, mais non pas certainement, exacte.

La chaux dissoute peut être dosée avec une assez grande approximation; en retranchant du poids total la chaux qui peut être combinée avec l'acide sulfurique, on obtient par différence la chaux libre soluble dans l'eau.

Ce nombre est fort incertain, puisque l'eau employée en forte proportion peut enlever une certaine quantité de chaux à l'alumine et aux hydrosilicates, et, d'un autre côté, parce que la force d'adhérence qui retient la chaux non combinée sur l'argile, et probablement sur les hydrosilicates, est assez grande pour qu'on ne soit jamais certain d'avoir dissous dans l'eau la totalité de la chaux non combinée.

En outre, l'air atmosphérique pénètre dans la fiole pendant la très-longue digestion, et son acide carbonique rend insoluble une partie de la chaux d'abord dissoute.

Les sels alcalins, toujours en faible proportion, contenus dans une

dissolution très-étendue, ne peuvent pas être dosés exactement, même en l'absence de la magnésie soluble dans l'eau. Il est certainement moins inexact de les calculer d'après la différence de poids du mortier desséché au même point avant et après le traitement par l'eau. Leur dosage présente donc toujours de l'incertitude.

Dosage de l'alumine, de la silice et de la chaux combinées. — L'analyse donne une approximation suffisante pour la silice et pour l'alumine solubles dans l'acide azotique et dans une dissolution alcaline. Dans le cas où le résidu de l'attaque par l'acide contient une notable proportion d'argile, il est probable qu'une partie de la silice et de l'alumine dosées proviennent de cette argile, et par suite les nombres obtenus ne s'appliquent certainement pas aux composés utiles : cette incertitude disparaît ou devient très-faible quand le mortier ne contient pas une proportion sensible d'argile ; mais, dans ce cas, qui est le plus favorable à l'interprétation des résultats, on ne peut savoir à quel état se trouve l'alumine : elle peut être combinée avec la chaux setle, ou en même temps avec la silice et la chaux.

La chaux combinée est obtenue en retranchant de la chaux totale, les différentes proportions dosées dans les autres opérations ; son évaluation présente donc aussi de l'incertitude.

Dosage de la magnésie et de l'oxyde de fer. — La détermination de la magnésie présente une importance assez grande, surtout si l'on peut comparer les analyses du mortier lui-même et des matériaux qui sont entrés dans sa confection. Un accroissement dans la proportion de magnésie ferait connaître l'action exercée par les sels contenus dans l'eau de mer ; dans ce cas, il serait difficile de distinguer à quel état chimique se trouve la magnésie ; elle peut être à l'état d'hydrate, précipitée par la chaux libre, ou à l'état d'aluminate provenant de la double décomposition entre l'aluminate de chaux du mortier et le sulfate de magnésie de l'eau de mer.

Il ne faut donc considérer la magnésie comme l'un des éléments actifs de la prise qu'après avoir comparé et discuté les résultats des analyses des mortiers et des chaux ou ciments hydrauliques employés.

La présence du peroxyde de fer en notable quantité est assez embarrassante, parce qu'on ne sait pas à quel état il doit se trouver ; dans les chaux hydrauliques et les ciments, il peut être, soit inerte, soit combiné avec la silice, l'alumine et la chaux ; après l'hydratation et en présence d'un excès de chaux plus ou moins grand, il entre très-probablement dans les mortiers comme matière peu utile en formant avec la chaux un composé mal défini et peu stable.

D'après les explications précédentes, les résultats donnés par les analyses des mortiers doivent être soumis à une discussion approfondie ; ils doivent être fort souvent considérés comme approximatifs ; et par suite il faut toujours se garder de tirer des conclusions trop précises de l'examen d'un petit nombre d'échantillons.

Ainsi, par exemple, pour déterminer la composition chimique des hydrosilicates qui ont fait prise et ont bien résisté à la mer pendant plusieurs années, il faudra multiplier les analyses et déduire la composition cherchée des résultats obtenus par une nombreuse série d'échantillons.

ANALYSE DES POUZZOLANES.

L'emploi des pouzzolanes mélangées avec la chaux, dans les travaux à la mer, paraît remonter à une époque très-reculée, et plusieurs de ces constructions sont encore maintenant en très-bon état. A l'époque actuelle, ces mélanges sont employés avec succès dans plusieurs localités, et, au contraire, ont donné de mauvais résultats dans certaines circonstances.

La réussite des mortiers à pouzzolanes et chaux grasses dépend de la composition chimique des matériaux employés, et principalement des précautions minutieuses qui sont nécessaires dans leur application.

En Hollande, où ces mortiers sont fréquemment employés, on a soin de n'immerger les matériaux qu'après une préparation plus ou moins longue, pendant laquelle peuvent se parfaire les réactions complexes de la chaux sur les pouzzolanes, réactions qui doivent précéder l'hydratation.

On se sert maintenant, ainsi que nous l'avons déjà dit, de deux espèces de pouzzolanes, naturelles et artificielles.

On peut considérer comme à peu près certain que, dans les mortiers de pouzzolanes et chaux, la prise est due à l'action lente de la chaux sur la silice et sur l'alumine de la pouzzolane, et à la formation, entièrement par voie humide, de silicate et d'aluminate de chaux hydratés.

Il est du reste impossible d'assigner des limites à cette action de la chaux, et de savoir quel rôle jouent les alcalis existant dans les pouzzolanes; l'analyse chimique est impuissante à éclairer toutes les questions soulevées par l'emploi de ces matériaux.

Il faudrait chercher la proportion de silice et d'alumine sur laquelle la chaux peut agir; cette détermination peut être tentée de deux manières :

1° En faisant digérer longtemps, en présence d'une proportion d'eau convenable, la chaux et la pouzzolane mélangées intimement; en cherchant ensuite à découvrir par l'analyse la proportion de silicate sur laquelle la chaux n'a pas agi.

2° En traitant la pouzzolane par l'acide azotique, évaporant à sec, reprenant par l'acide et déterminant la proportion de silice amenée à l'état gélatineux.

La première méthode est trop longue pour être d'une application avantageuse; il serait d'ailleurs difficile de distinguer par l'analyse l'hydrosilicate produit, en présence d'une partie de la pouzzolane inattaquée par la chaux, mais attaquable elle-même par les acides et les alcalis.

La seconde méthode a pour inconvénient très-grave de ne pas faire connaître la proportion de silice et d'alumine qui peut se combiner avec la chaux, et de donner seulement une indication de la facilité avec laquelle la matière pouzzolanique est attaquée par les agents ordinaires des analyses par voie humide.

La relation entre l'action de l'acide azotique et de la potasse dans le laboratoire, et celle de la chaux dans l'application, est très-incertaine; elles ne peuvent pas être considérées comme proportionnelles; il est tout au plus possible d'admettre que les pouzzolanes le plus facilement attaquées par l'acide et l'alcali, seront aussi celles qui céderont le plus aisément à l'action de la chaux.

L'emploi des mortiers pouzzolaniques est donc actuellement le seul moyen de s'éclairer sur leur valeur véritable; et on ne peut demander à l'analyse que des indications sur l'activité probable de ces matériaux.

Les résultats de l'emploi, comme pouzzolanes artificielles des argiles plus ou moins pures, soit avant, soit après la cuisson n'ont pas été très-favorables dans un certain nombre de cas, et l'explication de la non-réussite est facile à donner.

Les argiles non cuites sont en général bien plus difficilement attaquables que les pouzzolanes naturelles par les acides et les alcalis, et, par conséquent aussi, l'action exercée sur ces argiles par la chaux, en présence de l'eau, doit être très-lente et seulement partielle. Il doit donc être bien plus difficile encore d'employer à la mer ces mélanges d'argile et de chaux; la prise partielle, qui a lieu au bout d'un certain temps, est suivie de l'action incessante de la chaux encore libre sur l'argile; il doit en résulter des mouvements moléculaires qui causent infailliblement la désagrégation lente du mortier.

Les argiles pures employées après la cuisson, comme pouzzolanes, sont dans des conditions analogues, et par conséquent ne peuvent laisser espérer de bons résultats que dans des cas très-rares et sous la condition expresse de précautions toutes spéciales.

Les argiles ferrugineuses et calcaires, soumises à une cuisson prolongée, ne peuvent pas être considérées comme des pouzzolanes, puisqu'elles renferment des combinaisons de la chaux avec la silice et avec l'alumine, en même temps que de l'argile sur laquelle la chaux pourra encore agir par voie humide. Dans l'emploi de ces matières mélangées avec une certaine proportion de chaux, les réactions sont nécessairement très-complexes.

Pour toutes ces raisons, les argiles crues ou cuites ne peuvent pas en général se comporter comme bonnes pouzzolanes.

Il paraîtrait plus rationnel de chercher à utiliser les laitiers des hauts-fourneaux, les scoriés de forges, et les autres silicates artificiels analogues, c'est-à-dire facilement et complètement attaquables par les agents de la voie humide.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LE RÔLE DE LA SILICE, DE L'ALUMINE, DE L'OXYDE DE FER, DE LA CHAUX ET DE LA MAGNÉSIE DANS LES MATÉRIAUX HYDRAULIQUES, ET SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES QUI PRÉCÈDENT ET SUIVENT LA PRISE DES MORTIERS.

En examinant d'abord les propriétés utiles des corps qui entrent dans la composition chimique des chaux hydrauliques et des ciments, il sera ensuite plus facile d'indiquer les compositions chimiques qui correspondent à une prise stable, et les précautions qu'il faut adopter dans la préparation et l'emploi des mortiers.

Silice, alumine, chaux. — La silice se présente dans les calcaires argileux et en général dans les pierres naturelles employées dans la confection des mortiers, sous deux états bien différents, à l'état de sable quartzeux, à l'état de combinaison avec l'alumine en plusieurs bases.

Le sable quartzeux reste entièrement inerte par voie humide, et par suite son action dans les mortiers est purement mécanique. Il n'en est pas de même du silex de la craie ; il peut entrer en combinaison avec la chaux sous l'eau ; l'action est très-lente, mais n'est pas moins certaine et peut rendre de grands services dans les constructions à la mer. Le silex est, au point de vue théorique et pratique, l'intermédiaire entre le quartz et la silice entièrement soluble dans les dissolutions alcalines.

Par voie sèche, le quartz, le silex et la silice peuvent se combiner avec la chaux et presque toutes les bases avec une facilité d'autant plus grande que le mélange est plus intime. Par rapport aux bases, la silice est toujours un acide, faible aux températures ordinaires, mais dont l'énergie paraît augmenter avec la température.

En présence de l'eau, les silicates de chaux et de magnésie peuvent se combiner avec des proportions définies d'eau et produire des hydrates insolubles et assez stables.

Cependant la silice est, par voie humide, un acide très-faible que l'eau en grand excès peut déplacer de ses combinaisons, partiellement ou même en totalité.

Action de la chaux par voie humide sur les argiles. — L'argile et en général les silicates sont partiellement attaqués par voie humide, par les acides et les alcalis ; nous n'avons besoin de considérer ici que l'action de la chaux.

La chaux en excès, agissant en présence de l'eau, déplace l'alumine pour se combiner avec la silice et forme du silicate de chaux hydratée, en se combinant en même temps avec l'alumine pour produire de l'aluminate également hydraté. Ces réactions sont exclusivement théoriques, c'est-à-dire que ce sont celles qui doivent avoir lieu d'après les propriétés connues de la silice, de l'alumine et de la chaux. L'action est progressive et ne peut être terminée qu'au bout d'un temps très-long, qui peut varier entre des limites fort étendues, de plusieurs mois à plusieurs années, suivant l'état chimique et physique de l'argile, l'excès de chaux

employée, l'intimité du mélange, et surtout l'excès d'eau qui tend à dissoudre la chaux et par suite à diminuer son action.

On ne peut s'arrêter à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux, parce que l'alumine se comporte comme acide en présence d'une base plus énergique.

La seule incertitude qui puisse subsister, est relative à la combinaison possible du silicate avec l'aluminate de chaux ; l'analyse nous semble impuissante à résoudre cette incertitude.

Examinons maintenant l'action lente de l'eau sur ces deux composés, silicate et aluminate de chaux, isolés ou combinés ensemble. L'alumine, étant un acide encore plus faible que la silice, est plus facilement déplacée par l'eau de sa combinaison avec les bases, et par suite il est probable que l'eau finira par enlever au moins une partie de la chaux à l'alumine. On sait en effet que, dans les précipitations de l'alumine en présence des sels de chaux, l'alumine entraîne à l'état de combinaison chimique une proportion de chaux d'autant plus faible que la liqueur est plus étendue; il est donc presque certain que l'eau en grand excès pourra aussi enlever de la chaux à l'aluminate de chaux.

Il résulte de là :

1° Que, dans les mortiers formés par des mélanges de chaux et d'argile, on ne peut espérer une prise solide et durable que si toutes les actions chimiques de la chaux sur l'argile sont parfaites avant l'immersion; c'est-à-dire qu'il sera indispensable de faire digérer longtemps les matières mélangées, en présence d'une proportion d'eau assez grande pour faciliter les réactions, assez faible pour qu'il ne puisse pas se former de silicates et d'aluminates hydratés.

2° Qu'un mortier de cette nature, préparé avec toutes les précautions convenables, ayant fait bonne prise après l'immersion, renfermera, s'il est perméable à l'eau, une cause de désagrégation lente, l'action dissolvante de l'eau sur la chaux de l'aluminate, action à laquelle il faut ajouter celles de l'acide carbonique et des sels de magnésie contenus dans l'eau de mer. La conservation du mortier exigera donc que l'eau ne puisse pas facilement le traverser et se renouveler dans son extérieur. Le mortier devra donc être compacte ou protégé par une couche intérieure de carbonate de chaux, de coquilles, d'herbes marines, etc.

Les mortiers, composés de chaux et de pouzzolanes, doivent donner lieu à des réactions encore plus complexes; les actions principales sont celles que nous avons considérées précédemment pour les argiles, et par conséquent aussi les mêmes précautions dans la préparation et dans l'emploi sont indispensables.

Passons maintenant à la voie sèche : nous aurons deux cas à examiner : 1° celui d'un calcaire intimement mélangé de sable quartzeux à grains fins; 2° celui d'un calcaire argileux,

1^{er} CAS. *Calcaires siliceux*. — Par la cuisson d'un calcaire mélangé de sable fin, l'acide carbonique est expulsé et la chaux se combine avec la

silice pour produire du silicate de chaux; l'action est d'autant plus rapide et complète que le mélange est plus intime et que les grains de sable sont plus fins. Le produit de la cuisson contient donc du silicate de chaux, de la chaux caustique, et en outre du sable resté inerte et du carbonate de chaux, dans les cas de la présence du sable en gros grains ou d'une cuisson insuffisante.

En présence de l'eau, le sable et le carbonate de chaux restant inertes, le silicate de chaux se combinera avec l'eau, plus ou moins rapidement suivant que la température aura été moins ou plus élevée dans la cuisson. La chaux en excès se combinera de même avec l'eau et dissoudra au moins en partie.

• La conservation du mortier dépendra principalement de l'excès de la chaux libre restant avec l'hydrosilicate; car les actions de l'eau et des sels de l'eau de mer se porteront certainement sur cette chaux avant de pouvoir atteindre le silicate.

Il est donc indispensable que, au moment de l'immersion, la proportion de chaux libre ne soit ni trop grande ni trop faible; elle ne doit pas dépasser celle que l'expérience pratique indique comme étant nécessaire au gâchage. De plus, la prise ne peut se faire convenablement par l'hydratation du silicate de chaux, formé, par voie sèche, que si, dans la cuisson du calcaire, les diverses parties n'ont pas été exposées à des températures trop différentes; il est donc convenable de ne pas cuire le calcaire en trop gros morceaux, et de prolonger la cuisson pendant un temps assez long pour que la chaleur puisse pénétrer également jusqu'au centre des morceaux.

2° CAS. *Calcaires argileux*. — Supposons un calcaire intimement mélangé d'argile pure, dans la proportion de 15 à 20 pour 100, ce qui laisse la chaux en grand excès relativement à la silice et à l'alumine; indiquons les réactions théoriques qui doivent avoir lieu pendant la cuisson, pendant la préparation du mortier avec cette chaux hydraulique et du sable quartzéux, et pendant l'immersion. Nous étudierons ensuite les différences résultant d'une plus forte proportion d'argile et d'un mélange peu homogène.

Par la cuisson prolongée, l'acide carbonique est expulsé à peu près complètement, et la chaux entre en combinaison avec la silice et l'alumine. Le sable, presque toujours mélangé avec l'argile dans une certaine proportion, donne évidemment du silicate de chaux seulement; mais il n'est pas aussi simple de reconnaître la nature chimique du composé résultant de l'action de la chaux en excès sur le silicate d'alumine. L'énergie acide de la silice devient plus forte à mesure que la température est plus élevée, tandis que l'alumine n'a pas la même propriété. Elle n'est acide par voie sèche, qu'en présence d'un grand excès de base et son énergie acide paraît diminuer à mesure que la température est plus élevée. Le mélange des matières étant intime et la chaux en grand excès, il se produira donc ici, du silicate de chaux et de l'aluminate de chaux, si

la température est convenablement ménagée. Une cuisson poussée trop fortement aurait pour effet de rendre le silicate de chaux plus rebelle à l'action de l'eau, ou même de déterminer la combinaison des silicate et aluminate en un composé unique, dans lequel la silice serait le seul acide.

Cette différence des produits formés à des températures différentes, est mise en évidence par les propriétés que possèdent les chaux hydrauliques, suivant le mode de cuisson et la nature du combustible employé.

Dans le cas où l'argile est en forte proportion, les produits de la cuisson peuvent être bien différents; la chaux n'étant plus qu'en faible excès, on obtiendra les deux composés, silicate et aluminate de chaux, seulement par un mélange très-intime et par une cuisson très-ménagée. Si, au contraire, la température est un peu élevée, il devra se former une forte proportion de silicate d'alumine et de chaux, en raison de la plus grande énergie acide que prend la silice.

Nous avons supposé le mélange de l'argile avec le calcaire bien homogène, mais il n'en est presque jamais ainsi. On peut dire que toujours l'hétérogénéité est évidente. Il doit en résulter :

Que, dans les calcaires contenant une faible proportion d'argile, il doit se trouver des parties qui ne contiennent pas un excès de chaux ;

Que, dans les calcaires très-argileux; il peut se trouver des portions dans lesquelles la chaux domine.

Par conséquent, les premiers doivent toujours renfermer, après une cuisson très-forte, une certaine proportion de silicate d'alumine et de chaux, et les seconds, dans les mêmes conditions, doivent encore contenir du silicate de chaux et de l'aluminate de chaux.

La composition chimique des chaux hydrauliques et des ciments provenant des calcaires argileux, et par suite la manière dont ils se comporteront en présence de l'eau, dépend donc :

1° De la proportion de l'argile et de son mélange plus ou moins intime avec le calcaire;

2° De la durée et de la température de la cuisson. Cette dernière influence est encore plus grande quand le calcaire est cuit en gros morceaux, parce que les différentes parties ne sont pas alors exposées à la même température, et par suite ne sont pas disposées de la même manière pour les réactions que l'eau doit déterminer.

Cuisson lente. — Au point de vue exclusivement théorique, une cuisson lente, à une température assez élevée pour expulser la presque totalité de l'acide carbonique du calcaire, donne les produits suivants :

1° Avec les calcaires peu argileux : De la chaux libre, du silicate de chaux, de l'aluminate de chaux, peut-être un peu de carbonate non décomposé. Le silicate d'alumine et de chaux ne peut être qu'en proportion très-faible, et ne peut se présenter que par suite d'une distribution inégale de l'argile.

2° Avec les calcaires très-argileux : Du silicate de chaux ; de l'aluminate de chaux ; une faible proportion de chaux libre ; du silicate d'alumine et de chaux, toujours en notable proportion, et de l'alumine à peu près inerte.

La principale différence entre ces deux produits résulte de la proportion de chaux libre, très-forte dans le premier cas, très-faible dans le second, bien plus encore que d'une différence dans la nature chimique des composés formés. Cette différence ne peut venir que de la proportion plus ou moins grande de silicate d'alumine et de chaux, proportion qui ne peut être très-grande pour une cuisson faite à basse température. Par conséquent, un calcaire argileux à chaux hydraulique peut donner un produit très-voisin de ceux qui sont fournis par les calcaires argileux à ciments, si la cuisson est dirigée de manière à laisser une notable proportion de chaux combinée avec l'acide carbonique.

Cuisson à température élevée. — La cuisson, poussée très-fortement jusqu'à l'agglutination partielle des matières, doit donner les produits suivants :

1° Pour les calcaires peu argileux : De la chaux caustique en excès ; du silicate de chaux ; de l'aluminate de chaux ; une notable proportion d'alumine et de chaux.

2° Pour les calcaires contenant beaucoup d'argile : Une proportion assez faible de silicate de chaux et d'aluminate de chaux, et principalement du silicate d'alumine et de chaux. La chaux libre est toujours en quantité très-faible.

Il y a donc une grande différence de composition chimique entre les deux espèces de produits, chaux hydrauliques et ciments, obtenus par cuisson à température élevée ; les ciments contiennent beaucoup d'alumine combinée avec la silice, tandis que les chaux hydrauliques n'en renferment que très-peu. Par conséquent, on ne peut parvenir, en saturant artificiellement par l'acide carbonique, la chaux libre en excès dans les chaux hydrauliques, à les rapprocher des ciments fortement chauffés.

La théorie peut donc très-simplement rendre compte des faits reconnus en pratique, que les chaux hydrauliques peuvent se rapprocher beaucoup des ciments obtenus à une température modérée quand on parvient à saturer la chaux en excès par l'acide carbonique, tandis que le même rapprochement est impossible pour les ciments produits à une température élevée.

Il faut encore remarquer que les calcaires sont ordinairement cuits en morceaux assez gros et que, pour les mélanges artificiels, la cuisson est faite sur des briquettes. Il en résulte des différences notables pour la température à laquelle sont exposées les diverses parties, et par suite des différences dans l'état de combinaison ou au moins dans l'état d'aggrégation. Elles doivent donner lieu, en présence de l'eau, à des vitesses de prise différentes.

Action de l'eau. — Il est très-important d'examiner en détail l'action de l'eau sur ces différents produits, en laissant de côté pour un moment l'action des sels contenus dans l'eau de mer. •

Considérons en premier lieu une chaux hydraulique obtenue à température modérée, contenant un excès de chaux libre, du silicate et de l'aluminate de chaux, ne renfermant qu'une proportion très-faible d'alumine combinée avec la silice et la chaux.

L'eau dissout d'abord une partie de la chaux, en même temps que l'acide carbonique en dissolution se combine avec une certaine portion de la base. Le silicate et l'aluminate s'hydratent et font prise avec une lenteur plus ou moins grande, suivant que les parties ont été moins ou plus uniformément chauffées. La prise a lieu par une espèce de cristallisation qui englobe le carbonate de chaux avec une partie de la chaux hydratée; cette dernière forme autour de la matière un nuage blanc : ce fait est principalement sensible dans les expériences disposées dans des cuves. Le silicate d'alumine et de chaux, en faible proportion, doit être rapidement décomposé, grâce à l'excès de chaux, et donne du silicate et de l'aluminate de chaux, qui s'hydratent à mesure qu'ils se produisent. •

Dans la pratique, il importe d'abord que la prise soit assez uniforme, et ait lieu presque en même temps pour le silicate et pour l'aluminate, et pour les parties diversement cuites de ces deux composés. Le premier point est assez facile à réaliser avec des chaux hydrauliques peu chauffées et dont la prise est lente.

Il faut ensuite que le mortier ne renferme pas un trop grand excès de chaux libre. Pour en comprendre la nécessité, il importe d'examiner les actions chimiques qui peuvent avoir lieu sur cette chaux libre. L'eau contenant de l'acide carbonique doit produire progressivement du carbonate de chaux, dont la formation très-lente progresse de la surface vers le centre. Ce sel est appelé à jouer un rôle très-utile en raison de son insolubilité; il forme à la surface une couche imperméable qui s'oppose à la pénétration trop facile de l'eau dans l'intérieur, et doit tendre par suite à rendre bien plus lentes les actions chimiques destructives, non-seulement de l'eau elle-même, mais encore bien plus des sels contenus dans l'eau de mer. L'expérience indique que, dans les conditions ordinaires de l'emploi des chaux hydrauliques, les mortiers sont poreux, et que le carbonate de chaux formé à la surface ne suffit pas toujours pour empêcher la pénétration de l'eau dans l'intérieur. Les praticiens doivent donc chercher dans quelles conditions d'emploi ils peuvent obtenir des mortiers assez denses, pour que cette pénétration facile ne subsiste pas. Nous pensons, d'après quelques expériences faites au Havre, que la solution de ce problème difficile peut être trouvée. En attendant, nous devons étudier les actions de l'eau sur les mortiers à chaux hydrauliques plus ou moins perméables.

L'action est nécessairement complexe et progressive; l'eau dissout lentement la chaux qui n'est pas saturée par l'acide carbonique, et rend par

conséquent le mortier de plus en plus poreux et perméable. Dès que la plus grande partie de la chaux libre est enlevée, l'action de l'eau s'exerce sur l'aluminate et ensuite sur le silicate, et tend à leur enlever la chaux, et par suite à détruire la cohésion d'abord acquise. A cette action de l'eau seule, vient se joindre l'action assez énergique des gaz et des sels de magnésie contenus dans l'eau de mer. D'après cela, il semble impossible d'éviter la décomposition des mortiers à chaux hydrauliques, si l'on n'arrive pas à empêcher la pénétration facile par l'eau. La désagrégation sera plus rapide pour les chaux hydrauliques contenant une forte proportion d'alumine, parce que l'aluminate est plus facilement attaqué que le silicate; et que la décomposition de l'aluminate, quand bien même elle ne suffirait pas à désagréger le mortier, le rendant plus perméable, facilite les actions chimiques sur le silicate.

Par conséquent, les chaux hydrauliques ne contenant pas d'alumine, doivent donner des mortiers résistant pendant un temps beaucoup plus long que les chaux alumineuses.

Dans les deux cas, une résistance indéfinie ne peut être obtenue qu'en cherchant les procédés de préparation et de mise en œuvre qui évitent la porosité. Le même but se trouve atteint lorsque les constructions sont recouvertes d'un enduit naturel : carbonate de chaux, coquilles, herbes marines, vase, etc.

La bonne tenue de certains mortiers ainsi protégés n'est donc pas une preuve de la bonne qualité des matériaux employés. Il serait possible que les mêmes matières ne pussent pas résister dans des localités où l'enduit préservateur ne viendrait pas s'appliquer aussi rapidement.

Considérons, en second lieu, les chaux hydrauliques fortement cuites, et contenant une certaine proportion de silicate d'alumine et de chaux.

L'action de l'eau et de l'acide carbonique sur la chaux libre est la même que dans le cas précédent; le silicate et l'aluminate, plus fortement et presque toujours plus inégalement chauffés, se combinent plus lentement avec l'eau et doivent présenter de plus grandes irrégularités dans la prise; le silicate d'alumine et de chaux étant, au contraire, assez facilement décomposé par la chaux en excès, produit du silicate et de l'aluminate de chaux dont l'hydratation et la prise sont comparativement assez rapides. Il doit donc être extrêmement difficile de régulariser toutes ces actions et d'arriver à une prise convenablement uniforme. Le seul moyen pratique qu'on puisse conseiller *a priori*, est donc comme pour les mortiers à pouzzolanes, une longue digestion en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour la prise, assez grande pour humecter les matières et permettre aux actions chimiques de se préparer. L'expérience seule peut du reste mener, sous ce rapport, à une conclusion positive.

Il y aurait encore une autre série d'expériences pratiques à conseiller. Le mortier à chaux hydrauliques ayant fait prise serait pulvérisé, fa-

onné en briquettes et soumis à une seconde cuisson. En opérant à une température assez basse pour expulser seulement l'eau du silicate et de l'aluminate de chaux, on aurait une matière bien homogène, dans laquelle les combinaisons n'auraient plus qu'à s'hydrater pour faire prise. Ce mode de préparation par double cuisson, réuni aux précautions nécessaires pour éviter la porosité, donnerait d'excellents mortiers.

3^e CAS. *Ciments*. Le troisième cas à étudier est celui d'un ciment produit par une cuisson modérée. Il contient : silicate et aluminate de chaux, une proportion plus ou moins forte de silicate d'alumine et de chaux, et une petite quantité de chaux caustique. L'eau agit presque de suite sur tous les composés, et l'expérience indique que la prise se fait très-rapidement ; l'hydratation doit être suivie d'une décomposition provenant de l'action de la chaux en très-petit excès sur le silicate d'alumine et de chaux. Cette transformation en silicate et aluminate de chaux, qui, tous les deux, pourraient concourir à la stabilité du ciment, peut amener sa désagrégation si elle a lieu trop lentement, c'est-à-dire si, dans la cuisson, la température s'est élevée dans certaines parties plus que dans d'autres. Les parties trop chauffées sont celles qui renferment la plus forte proportion de silicate d'alumine et de chaux ; comme l'action de la chaux en très-petit excès, en présence de l'eau, est nécessairement fort lente sur ce silicate fortement chauffé, il est possible que la première solidité prise par les parties les moins chauffées soit progressivement détruite par les changements de composition des parties chauffées davantage. La cuisson des ciments à température modérée est donc une opération très-délicate, puisque les produits sont presque certainement de mauvaise qualité quand la chaleur n'est pas répartie uniformément.

Les ciments dont la prise rapide a été convenable, doivent être très-peu poreux, ou protégés, comme les mortiers à chaux hydrauliques, par des corps étrangers s'opposant à la pénétration trop facile par l'eau. En effet, l'acide carbonique contenu dans l'eau ne peut former qu'une très-faible proportion de carbonate de chaux avec la chaux libre, et, dans le cas d'une pénétration trop facile, l'eau, et les sels contenus agissent sur l'aluminate d'abord, sur le silicate ensuite, et produisent nécessairement la décomposition.

L'eau seule agit avec une lenteur très-grande et ne peut amener que la désagrégation ; l'eau de mer exerce sur les sels contenus une action beaucoup plus rapide, et qui peut produire la désagrégation et le gonflement.

L'emploi des ciments dans les travaux à la mer ne peut donc donner de bons résultats que si l'on adopte les précautions nécessaires pour éviter la porosité. Par toutes ces raisons, l'expérience pratique, les précautions indispensables dans la cuisson et la mise en œuvre, ont pour la réussite des ciments peu cuits une importance au moins aussi grande que la composition chimique.

On a déjà plusieurs fois cherché à modifier le mode d'emploi des ci-

ments à prise très-rapide, en les mélangeant avec une certaine proportion de chaux grasse. L'effet peut être très-avantageux si l'on fait digérer le mélange intime, imprégné d'une faible proportion d'eau, pendant un temps assez long pour que toutes les actions chimiques puissent être effectuées. La matière, mise en présence de l'eau, ne serait plus qu'un mélange de chaux caustique, de silicate et d'aluminate de chaux, et la prise pourrait être obtenue bien stable.

Nous avons enfin à considérer les ciments soumis à une cuisson assez forte pour ramollir les parties les plus exposées à l'action du feu. Ils contiennent une proportion très-grande de silicate d'alumine et de chaux très-fortement aggloméré, imparfaitement pulvérisé, du silicate et de l'aluminate de chaux, une très-faible quantité de chaux non combinée.

L'immersion ne détermine pas ordinairement la prise immédiate; elle a lieu après plusieurs heures, souvent même après quelques jours. La lenteur de la prise doit tenir à ce que le silicate de chaux et l'aluminate de chaux, fortement chauffés, ne peuvent pas s'hydrater rapidement.

Le silicate d'alumine et de chaux peut donc, dans la plupart des cas, être en grande partie transformé par l'action du petit excès de chaux, ou même par l'eau seule, en silicate et en aluminate. La prise peut être complète, excepté pour les grains un peu gros de silicate aggloméré; qui restent d'abord inertes. Ils ne pourront céder que très-lentement aux affinités de la voie humide qui tendent à séparer le silicate de l'aluminate de chaux, et, si leur proportion est assez faible, cette action lente ne devra pas produire la désagrégation.

La grande différence entre les ciments peu cuits à prise très-rapide, et les ciments brûlés à prise comparativement assez lente, se trouve donc dans la transformation du silicate d'alumine et de chaux, qui est faite en grande partie avant la prise pour la seconde qualité de ciments, tandis qu'elle a lieu seulement après la prise pour la première espèce.

D'ailleurs, pour les ciments brûlés comme pour les ciments obtenus par une cuisson modérée, l'action ultérieure de l'eau et des sels contenus est à-peu près la même; on ne peut espérer la stabilité que si l'on parvient à empêcher le renouvellement trop facile de l'eau dans l'intérieur. On peut y arriver en prenant les précautions pratiques nécessaires pour que le ciment ne soit pas poreux, ou en disposant la construction de manière à ce que le ciment soit promptement préservé par un enduit presque imperméable.

Nous avons supposé implicitement les calcaires argileux dépourvus des corps qui les accompagnent assez fréquemment, en proportion plus ou moins forte : le sable en gros grains, la magnésie et l'oxyde de fer. Il est nécessaire d'examiner maintenant le rôle de ces corps pendant la cuisson, pendant la préparation des mortiers et des ciments.

Le rôle du gros sable quartzéux est très-facile à prévoir; pendant la

cuisson, il est partiellement attaqué par la chaux et transformé en silicate de chaux qui plus tard concourt à la prise. La partie non attaquée reste inerte et se comporte comme le sable, ajouté d'autre part aux mortiers et aux ciments. Le sable s'oppose à la contraction, donne peut-être une plus grande résistance à l'écrasement. A ces avantages, il faut opposer un inconvénient très-grave, celui de contribuer beaucoup à rendre les mortiers et les ciments très-poreux, par suite perméables à l'eau, ce qui est une cause de décomposition presque certaine.

La magnésie se trouve assez rarement dans les calcaires, et presque toujours elle est en faible proportion. On peut admettre comme des exceptions, les bancs calcaires, actuellement exploités pour chaux hydrauliques et ciments, qui renferment 10 à 12 pour 100 de magnésie.

Dans les différentes opérations, la magnésie se comporte à peu près comme la chaux : cependant nous devons signaler des différences très-notables dans les propriétés chimiques de ces deux terres. La magnésie est une base moins énergique en général, mais elle a pour l'alumine une affinité au moins aussi grande que celle de la chaux : ses combinaisons avec la silice et avec l'alumine sont susceptibles de s'hydrater, et donnent des matières insolubles, résistant bien mieux que les hydrates correspondants de la chaux à l'action de l'eau, de l'acide carbonique et des sels contenus dans l'eau de mer.

Ces propriétés portent à penser que des mortiers ou des ciments dans lesquels la magnésie remplacerait la chaux, pourraient faire prise dans l'eau, et résister ensuite avec bien plus de certitude aux actions chimiques de l'eau de la mer. Ce fait est d'ailleurs bien établi par des expériences assez récentes de M. Vicat.

Les calcaires qui contiennent de la magnésie, donnent des produits généralement plus difficiles à utiliser que ceux provenant des calcaires purs. Ils contiennent, en effet, des silicates et des aluminates différents : les uns à base de chaux, les autres à base de magnésie. Ces derniers, en présence de la chaux libre, doivent ou peuvent être partiellement décomposés après l'immersion, et par suite, les actions étant complexes, il est plus difficile d'obtenir un résultat définitif stable. Une digestion préalable, en présence d'une faible quantité d'eau, est surtout indispensable, dans le cas de la présence d'une notable proportion de magnésie, pour permettre l'accomplissement de toutes les réactions qui pourraient entraver la prise et produire plus tard la désagrégation des mortiers.

L'oxyde de fer existe en petite quantité dans presque tous les calcaires, et peut généralement être considéré comme inerte dans la cuisson et dans la prise. En effet, dans les calcaires à chaux hydrauliques, la chaux étant en grand excès, l'oxyde de fer ne peut pas se combiner avec la silice; la température de la cuisson est assez élevée pour le déshydrater, et, sous cet état spécial d'oxyde calciné, il n'a aucune tendance à se combiner par voie humide avec la chaux.

Pour les calcaires à ciments soumis à une cuisson prolongée, l'oxyde

de fer peut se comporter un peu différemment. Il entre partiellement en combinaison avec la silice et l'alumine dans les parties qui éprouvent un commencement de vitrification. Dans ce composé, il se trouve à l'état de protoxyde ; plus tard, après la décomposition du silicate multiple par la chaux, ou même seulement par l'eau, le protoxyde produit du peroxyde qui, formé par voie humide, peut se combiner avec la chaux.

Ce composé est susceptible d'hydratation ; il est insoluble dans l'eau, mais il est décomposé plus facilement encore que l'aluminate de chaux par l'eau, l'acide carbonique et les sels de l'eau de mer. Il ne peut donc pas être considéré comme stable, et encore bien moins comme ayant une influence utile sur la stabilité des mortiers.

L'oxyde de fer entre presque toujours en faible proportion dans les calcaires, et parmi les chaux hydrauliques et les ciments reconnus comme d'un emploi avantageux, on pourrait citer autant d'exemples de l'absence que de la présence de l'oxyde de fer.

On doit, en général, le considérer comme inerte, et, seulement après l'examen de toutes les circonstances de la cuisson et de la mise en œuvre, admettre qu'une partie a pu donner une combinaison peu stable avec la chaux.

Nous avons indiqué précédemment que les calcaires argileux bitumineux contiennent assez fréquemment de la pyrite de fer, disséminée en grains très-fins, et que la cuisson détermine la formation d'une notable quantité de sulfate de chaux : plus rarement, ce corps existe tout formé dans certains bancs calcaires. Presque tous les ingénieurs sont d'accord pour ne pas employer les ciments et les chaux hydrauliques qui renferment une trop forte proportion de sulfate ; mais aucune limite n'a été déterminée.

Les propriétés du sulfate de chaux rendent assez bien compte de son influence nuisible. Il est très-peu et surtout très-lentement soluble dans l'eau après avoir été fortement calciné ; par conséquent la presque totalité reste dans le mortier ou le ciment pendant un temps assez long après l'immersion ; par sa combinaison lente avec l'eau, il produit du plâtre dont la prise n'a généralement pas lieu en même temps que la solidification du silicate et de l'aluminate de chaux. La cristallisation du plâtre, étant faite avec augmentation de volume, fait nécessairement éclater le mortier ou le ciment, si elle a lieu après la prise normale et surtout si le sulfate de chaux, n'étant pas uniformément réparti, se trouve par places en plus forte proportion.

Pour les mortiers à prise lente, on ne peut prévoir si la cristallisation du plâtre aura lieu avant ou après celle des composés hydrauliques ; mais, pour les ciments un peu rapides, elle sera certainement postérieure à l'hydratation des composés de la chaux avec la silice et l'alumine.

Il faut considérer surtout comme très-nuisible la présence du sulfate de chaux dans les ciments : du reste, l'effet produit doit être le même en eau douce qu'en eau de mer ; et, par suite, il faut également pro-

scrire de toutes les constructions hydrauliques les ciments qui renferment du sulfate de chaux en proportion notable.

Dans les mortiers à chaux hydrauliques contenant du sulfate de chaux, il peut arriver que ce sel cristallise à peu près en même temps que se fait l'hydratation des combinaisons de la chaux avec la silice et l'alumine; dans ce cas, le plâtre serait encore très-nuisible par sa solubilité, d'ailleurs peu considérable, dans l'eau. Il est progressivement enlevé par l'eau, et contribue par suite à augmenter la porosité du mortier, dont la conséquence presque inévitable est la désagrégation du mortier, au bout d'un temps plus ou moins long.

La présence du sulfate de chaux en proportion notable est donc encore fort nuisible, et les chaux hydrauliques qui en contiennent, ne peuvent pas en général donner des constructions solides et durables.

La présence du phosphate de chaux dans les calcaires est pour ainsi dire un cas exceptionnel, et ne saurait d'ailleurs exercer une influence nuisible sur la prise et sur la stabilité, soit des mortiers, soit des ciments. Le phosphate basique et insoluble dans l'eau ne cristallise pas comme le sulfate avec augmentation de volume, et par suite peut être considéré comme matière inerte pendant et après la prise.

ACTION DES SELS ET DES GAZ CONTENUS DANS L'EAU DE MER.

Il est maintenant admis que les mortiers et les ciments ne se comportent pas de la même manière dans l'eau douce et dans l'eau de mer, et que les matériaux qui résistent bien dans la première, se décomposent dans la seconde au bout d'un temps plus ou moins long, si des précautions spéciales ne sont pas adoptées dans leur préparation et leur mise en œuvre.

L'étude des actions chimiques des sels contenus dans l'eau de mer est loin d'être complète, et nécessite des expériences nombreuses; pour le moment, nous devons nous borner à l'examen théorique des faits principaux.

La différence d'action de l'eau de mer et de l'eau douce est manifeste à deux périodes spéciales; la première comprend le temps écoulé depuis le gâchage jusqu'à la prise; la seconde est postérieure à la solidification des mortiers en ciments.

Considérons séparément ces deux périodes, en prenant pour exemples les deux matériaux les mieux caractérisés: les mortiers faits avec du sable et de la chaux hydraulique contenant un excès de chaux, les ciments mélangés avec du sable et ne contenant pas une notable quantité de chaux non combinée.

PREMIÈRE PÉRIODE. — La prise des mortiers et des ciments est ordinairement beaucoup plus lente dans l'eau de mer que dans l'eau douce, et le ralentissement paraît être plus fort pour les mortiers que pour les ci-

ments. On ne peut expliquer ces faits que par la présence des sels contenus dans l'eau de mer; le seul qui puisse exercer une action notable est le chlorure de sodium, qui se trouve dans l'eau de mer en proportion considérable.

Le sel marin peut retarder la prise de deux manières: d'une part en s'interposant entre les atomes de l'eau et ceux des composés qui doivent s'hydrater; d'autre part, et plus probablement, il oppose son affinité pour l'eau à celle des silicates et des aluminates, et rend par là l'hydratation plus lentement complète.

Le retard dans la prise en eau de mer peut donc s'expliquer assez facilement; mais il importe de pousser plus loin les investigations théoriques, et d'établir quelles sont les réactions chimiques précédant la prise, qui peuvent être différentes dans l'eau de mer et dans l'eau douce.

L'eau de mer contient en dissolution, de la soude, de la magnésie, de la chaux, des acides sulfurique et hydrochlorique, de l'acide carbonique libre en proportion très-variable et quelquefois de l'hydrogène sulfuré.

Les sels de soude et de magnésie peuvent exercer une action chimique sur la chaux libre, mais elle est certainement assez faible: pour les sels de soude en raison de l'énergie de la base qui n'est pas aisément déplacée par la chaux; pour les sels de magnésie qui sont au contraire facilement décomposés par la chaux, en raison de la faible proportion de la magnésie contenue dans l'eau de mer.

Les sels de chaux sont évidemment sans action.

Ainsi déjà, pour les sels solides dissous dans l'eau de mer, l'action chimique dans la période qui précède la prise, ne peut pas être considérée comme très-importante. Le sel marin produit dans la prise un retard qui est l'action principale.

Il n'en est pas de même de l'acide carbonique. Il est très-rapidement absorbé par la chaux caustique, et peut même, dans le cas d'une prise trop lente, enlever une certaine quantité de chaux à la silice et à l'alumine. Il exerce donc une influence très-grande sur la proportion de chaux libre qui reste dans le mortier ou dans le ciment solidifiés, et peut dans certains cas transformer toute la chaux caustique en carbonate, et rendre la prise beaucoup moins stable en décomposant partiellement les combinaisons actives de la chaux.

Il serait donc très-important de déterminer dans les ports de mer, et dans toutes les circonstances qui peuvent se présenter, la proportion de l'acide carbonique libre. Ce travail devrait être fait sur place et conduirait à des résultats très-intéressants; en comparant dans chaque cas spécial les proportions d'acide carbonique, en dissolution dans l'eau de la mer; avec les eaux dosées dans d'autres localités, dans lesquelles des matériaux hydrauliques analogues à ceux qu'on veut employer, ont donné des résultats favorables, on pourrait indiquer d'avance et presque à coup sûr la proportion de chaux libre qu'il convient de laisser dans les matériaux au moment de la mise en œuvre.

L'hydrogène sulfuré doit avoir une action analogue à celle de l'acide carbonique. Mais elle peut être rendue plus complexe par la présence de l'air; il peut se produire de l'oxysulfure de calcium presque insoluble, ou des composés solubles de la chaux avec un acide oxygéné du soufre. Il en résulte dans les deux cas la saturation d'une partie de la chaux libre. Il paraît certain que l'hydrogène sulfuré ne doit exister en proportion appréciable que dans un petit nombre de localités; mais là où il se présente, il est indispensable d'en tenir compte pour déterminer l'excès de chaux qu'il faut introduire dans les mortiers et ciments.

Ainsi dans la première période, celle qui précède la prise, le sel marin doit agir pour retarder l'hydratation; les sels de magnésie, l'hydrogène sulfuré et principalement l'acide carbonique exercent des actions chimiques qui se portent d'abord sur la chaux libre, et influent notablement sur l'excès de chaux qui reste encore au moment de la prise. Ces actions se superposent à l'action dissolvante de l'eau, qui doit être à peu près la même dans l'eau de mer que dans l'eau douce.

On voit d'après cela que pour des matériaux à prise lente ne contenant qu'un très-faible excès de chaux, la prise sera difficile et même incomplète, surtout dans les localités où l'eau de mer tient en dissolution une proportion notable d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré. En d'autres termes, il est très-important de choisir les matériaux hydrauliques d'après la quantité d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré que l'eau de mer contient dans les conditions ordinaires.

SECONDE PÉRIODE. — Pour étudier les actions chimiques des sels de l'eau de mer sur les matériaux hydrauliques ayant fait prise, nous examinerons d'abord un mortier de chaux hydraulique et sable, contenant un assez grand excès de chaux au moment de l'immersion.

Le mortier solidifié, nécessairement un peu poreux, contient :

Le silicate et l'aluminate de chaux hydratés, qui ont déterminé la prise en se contractant plus ou moins ;

Le sable, dont la proportion est très-forte ;

Le carbonate de chaux formé par l'acide carbonique de l'air et de l'eau de mer avant la prise, et qui est par suite une matière inerte ;

La chaux hydratée, qui n'a pas encore été dissoute, ni transformée par les actions de la première période.

Cette chaux se trouve en partie expulsée, en partie transportée vers la surface par la contraction qui accompagne la prise, et c'est là un phénomène qui peut être extrêmement utile, si l'on parvient à limiter convenablement la contraction et à éviter une trop grande porosité. En effet, la chaux hydratée à la surface ou vers la surface sera la première à se combiner avec l'acide carbonique de l'eau de mer. Cette combinaison ne donne pas lieu à un gonflement et tend à boucher les pores extérieurs en les remplissant par un corps insoluble.

Les expériences pratiques, qu'il est nécessaire de faire pour les diffé-

rentes chaux hydrauliques dans chaque localité spéciale, doivent donc avoir pour but principal de déterminer la proportion de sable, la proportion de chaux libre, le mode de préparation et de mise en œuvre qui laissent à l'action précédemment indiquée la valeur la plus convenable.

Ces expériences sont complexes et délicates, mais leur importance est bien évidente, puisqu'on peut arriver à produire, à l'aide de la chaux hydratée encore en excès et par l'action souvent rapide de l'acide carbonique de l'eau, une couche presque imperméable qui empêche l'eau de mer de se renouveler facilement dans l'intérieur des mortiers, et que l'on évite ainsi presque complètement les actions ultérieures.

Les expériences doivent être faites pour toutes les chaux qu'on veut ou qu'on peut employer, et dans chaque localité, d'abord parce que la rapidité de la prise, l'énergie de la contraction, variables avec les différents matériaux, influent sur la proportion de chaux hydratée qui reste au moment de la prise et qui peut être portée vers la surface, ensuite parce que la proportion d'acide carbonique est différente dans les diverses localités.

Les expériences ne peuvent pas être concluantes dans les cuves, parce qu'on ne peut pas réaliser de cette manière l'agitation et tous les mouvements de la mer libre, qui ont certainement la plus grande influence sur toutes les actions chimiques et mécaniques, tant avant qu'après la solidification. Il faut nécessairement installer les essais en mer libre, en se rapprochant autant que possible des conditions dans lesquelles ces mortiers seront employés.

Examinons maintenant les actions chimiques qui suivent la prise dans les deux cas où : 1° on ne parvient pas à rendre les mortiers suffisamment imperméables par le carbonate de chaux produit ; 2° la chaux hydratée est en trop grand excès relativement à l'acide carbonique contenu dans l'eau de mer.

1^{er} CAS. — L'eau de mer, se renouvelant avec plus ou moins de facilité dans l'intérieur du mortier, agira sur la chaux encore libre et la dissoudra progressivement, soit à l'état d'hydrate, soit à l'état de sels de chaux, en déposant une petite proportion de magnésie, laquelle restera très-probablement à l'état pulvérulent et ne pourra par suite contribuer en rien à la solidité de la construction.

Cette première action plus ou moins lente rendra le mortier de plus en plus poreux, et par conséquent deviendra de plus en plus énergique. Si donc la construction n'est pas préservée par un dépôt de coquilles, par la croissance d'herbes marines, par la vase, etc., les actions chimiques de l'eau et des sels de magnésie, après avoir épuisé la presque totalité de la chaux libre, se porteront sur le silicate et l'aluminate de chaux. L'eau seule tendrait à enlever lentement la chaux à l'aluminate d'abord et ensuite au silicate ; elle pourrait donc produire au bout d'un temps très-long la désagrégation du mortier.

L'action des sels de magnésie est plus rapide et peut devenir plus dangereuse : en effet, elle tend à donner par double décomposition de l'aluminate de magnésie et du sulfate de chaux ; tant que ce dernier peut se dissoudre à mesure qu'il se produit, le danger n'est pas grand, parce que l'aluminate de magnésie peut remplacer jusqu'à un certain point celui de chaux, et ne causer qu'une diminution momentanée dans la solidité. Si, au contraire, l'aluminate est irrégulièrement disséminé et concentré dans certaines parties, la double décomposition précédente peut être accompagnée de la cristallisation du sulfate de chaux, et par suite d'un gonflement.

Nous ne pouvons pas avancer que le silicate de chaux soit décomposé par les sels de magnésie, attendu que la plus grande affinité de la silice pour la magnésie et de l'acide sulfurique pour la chaux seraient les raisons prédominantes de cette double décomposition ; l'affinité de la silice pour la magnésie n'est pas aussi prépondérante que celle de l'alumine. Il en résulterait que l'action très-nuisible des sels de magnésie doit s'exercer principalement sur les chaux hydrauliques contenant beaucoup d'alumine, et qu'elle doit être bien moindre, peut-être même nulle, pour les chaux exclusivement siliceuses.

L'acide carbonique agit de même d'abord sur la chaux libre, puis sur l'aluminate et enfin sur le silicate. Il produit seulement du carbonate de chaux ; mais ce composé, étant pulvérulent, ne peut remplacer la solidité détruite par sa formation. Ainsi l'acide carbonique produit infailliblement la désagrégation, si toutefois le mortier est assez poreux pour que l'eau de mer se renouvelle facilement. L'hydrogène sulfuré agit de même, et son action est encore plus nuisible, parce qu'il se produit irrégulièrement dans la mer et qu'il peut, dans certains cas, donner lieu, par l'accès momentané ou périodique de l'air atmosphérique, à du sulfate de chaux cristallisé, et par suite à un gonflement ou un soulèvement d'écaillés successives.

Second cas. — La chaux étant en excès relativement à la proportion d'acide carbonique contenue dans l'eau de mer, le mortier solidifié contiendra de la chaux libre sur ses surfaces ; une partie sera lentement carbonatée, mais une autre partie sera dissoute, et par conséquent le mortier deviendra progressivement poreux ; l'eau de mer pourra donc se faire jour peu à peu vers l'intérieur du mortier, et les actions analysées précédemment auront alors lieu.

On peut en tirer la conséquence suivante :

Les mortiers composés de chaux hydraulique et de sable ne peuvent donner de bons résultats que dans le cas où les précautions adoptées dans leur préparation et leur mise en œuvre les rendent presque imperméables après la prise. Parmi ces précautions, les unes sont essentiellement pratiques, les autres, au contraire, sont relatives à la composition de la chaux employée et à la proportion d'acide carbonique et d'acide sulfurique que renferme l'eau de mer. La chaux peut et doit être en excès

d'autant plus grand que l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré sont plus abondants. On ne peut arriver à la détermination de l'excès de chaux libre le plus convenable dans un cas spécial que par comparaison avec d'autres cas, bien observés, dans lesquels les mortiers sont reconnus solides.

L'action des sels de magnésie de l'eau de mer peut être très-nuisible, et elle s'exerce principalement sur les mortiers faits avec des chaux aluminieuses. Leur action doit être presque nulle sur les mortiers faits avec des chaux siliceuses.

La grande différence entre l'emploi des mortiers dans l'eau de mer et dans l'eau douce résulte de causes très-nombreuses : d'abord des mouvements violents et des variations périodiques rapides dans la pression, dues aux vagues et à la marée ; ensuite et peut-être principalement d'actions chimiques plus complexes et plus énergiques, dont jusqu'à présent on n'a pas cherché à rendre compte. L'action des sels de magnésie est certainement fort grande, mais ce n'est pas la plus importante, parce qu'elle est de même ordre que celle de l'eau seule, et qu'on pourrait l'annuler en adoptant partout les précautions qui auraient donné de bons résultats dans une localité.

Les actions les plus dangereuses sont celles qui sont variables d'un port à l'autre et qui ont un temps bien plus long pour s'exercer, en raison du retard que le chlorure de sodium apporte à la prise : ce sont celles de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, dont la proportion est très-variable et qui exigent pour une prise définitive et stable un excès de chaux proportionnel à leur quantité. C'est là le véritable problème de l'emploi des mortiers à la mer.

Les ciments contenant un faible excès de chaux, comportent un peu différemment, mais sont sujets aux mêmes actions chimiques de l'eau, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et des sels de magnésie.

Pendant le temps généralement assez court qui précède la prise, une faible partie de la chaux libre est enlevée ; au moment de la prise, la contraction est plus ou moins forte, suivant que le sable est en moindre ou en plus grande proportion. Elle force la chaux à se porter vers la surface, où l'acide carbonique de l'eau de mer la transforme assez rapidement en carbonate.

Il est donc bien plus facile d'obtenir avec des ciments des constructions à peu près imperméables, pour lesquelles, par suite, les actions chimiques sont à peu près nulles. Les précautions indispensables dans la préparation et dans l'emploi ont pour but d'obtenir pendant la prise une contraction assez grande pour que la texture de ciment soit suffisamment serrée.

Dans le cas d'un ciment perméable, les actions des sels de magnésie, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré devraient être plus énergiques que pour les mortiers, parce qu'elles se portent presque immédiatement sur les composés actifs de la chaux.

DES DÉDUCTIONS FOURNIES PAR LA DISCUSSION DES RÉSULTATS DES ANALYSES DES CALCAIRES, DES CHAUX HYDRAULIQUES, DES CIMENTS, DES MORTIERS ET DES POZZOLANES.

La discussion des résultats des analyses de ces différents matériaux hydrauliques peut permettre de tirer des conclusions théoriques sur l'emploi de ces matériaux et l'indication des expériences les plus urgentes.

L'homogénéité des chaux hydrauliques, des ciments, etc., est une condition indispensable de la réussite des constructions à la mer. Cette homogénéité est souvent très-difficile à obtenir, parce que les calcaires siliceux ou argileux sont presque toujours hétérogènes.

On emploie, dans les constructions hydrauliques, pour relier les différents matériaux de formes et de dimensions extrêmement variées :

1° Les chaux hydrauliques mélangées avec une proportion assez grande de sable ;

2° Les ciments artificiels ou naturels à prise lente ou rapide, presque toujours mélangés avec du sable ;

3° Des mélanges de pouzzolanes, de chaux grasse ou hydraulique et de sable.

Les chaux hydrauliques et les ciments proviennent de la cuisson des calcaires intimement mélangés, soit naturellement, soit artificiellement, avec une proportion plus ou moins forte de sable quartzeux ou d'argile.

La qualité du produit obtenu dépend d'un grand nombre de circonstances :

De l'homogénéité et de l'intimité du mélange ; de la proportion du sable fin ; de celle de l'argile ;

De la température à laquelle est faite la cuisson, et, par suite, de la nature du combustible employé, de la grosseur des morceaux ou des briquettes ;

Du mode de conservation à l'air et à l'humidité, ou dans des vases hermétiquement clos.

Les précautions pratiques adoptées dans l'emploi des matériaux différents ont une très-grande influence sur la réussite, c'est-à-dire sur la stabilité des constructions.

Il importe de distinguer, pour les chaux hydrauliques, celles qui proviennent des calcaires exclusivement siliceux, et celles qui sont produites par les calcaires mélangés d'argile.

Les premières contiennent :

Silicate de chaux, formé par voie sèche ; chaux caustique en excès assez grand, une proportion plus ou moins forte d'oxyde de fer, de sable en gros grains, quelquefois même de carbonate de chaux, restés inertes.

En présence de l'eau de mer, les chaux mélangées avec du sable donnent lieu à une série de réactions, parmi lesquelles on peut distinguer les suivantes :

Hydratation du silicate de chaux. — Ce composé prend lentement de la cohésion en se contractant un peu, et en poussant vers la surface extérieure, soit des constructions, soit des pores qu'on distingue toujours dans les mortiers, une partie de la chaux en excès. L'hydratation du silicate de chaux détermine la prise; elle ne peut être convenable que si les diverses parties des calcaires n'ont pas été soumises à des températures trop différentes.

Les analyses des mortiers faits avec la chaux du Theil indiquent avec beaucoup de netteté la composition de l'hydrosilicate de chaux, $\text{SiO}_3 + 3\text{CaO} + 6\text{HO}$, composition qui a été retrouvée dans plusieurs mortiers très-différents.

Ce silicate contient (en nombres ronds) :

Silice.....	25
Chaux.....	47
Eau.....	28
	100

Hydratation de la chaux libre, dans le cas d'une chaux non éteinte en poudre d'avance, suivie bientôt de sa dissolution partielle, de sa combinaison lente avec l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, et de son action sur les sels de magnésie. — La proportion de chaux encore libre qui restera dans le mortier au moment de la solidification, sera très-variable, suivant la cuisson qui rend la prise plus ou moins rapide, suivant le mode d'emploi, et suivant la composition de l'eau de la mer dans la localité proposée.

Il est important que le mortier solidifié retienne encore une certaine proportion de chaux libre; par conséquent, l'excès de chaux caustique que doit renfermer la chaux employée, doit être d'autant plus grand que la prise est plus lente, que la température de la mer est plus élevée, que l'eau de mer renferme une plus forte quantité de sels de magnésie, d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré. La proportion de chaux en excès la plus convenable ne peut être déterminée que par des expériences pratiques spéciales, faites dans chaque localité.

De toutes les actions qui enlèvent la chaux au mortier, ou qui la transforment en composés inertes ou nuisibles, les plus importantes sont celles qui sont variables d'un port à l'autre, celles de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. L'acide carbonique donne seulement du carbonate de chaux, matière inerte; l'hydrogène sulfuré peut, dans certaines conditions, notamment en présence de l'air, donner du sulfate de chaux, susceptible de cristalliser et de faire éclater le mortier par gonflement.

La chaux hydratée que contient encore le mortier, principalement vers la surface, se combine lentement avec l'acide carbonique, et tend à former une couche peu perméable de carbonate de chaux, résultat extrêmement utile, puisqu'il remplace les dépôts de coquillages, les

herbes, la vase, ou autres circonstances extérieures, qui, dans bien des localités, préservent d'assez mauvais matériaux.

L'imperméabilité ne peut être obtenue qu'en réunissant deux conditions : la compacité du mortier, qui dépend du mode de préparation et d'emploi ; l'excès convenable de chaux hydratée au moment de la prise. Il est difficile de déterminer les précautions nécessaires dans la mise en œuvre d'une chaux hydraulique, de composition connue, pour obtenir un mortier bien compacte, qui ne contienne ni un trop grand excès, ni une proportion trop faible de chaux libre : cependant le mortier se décompose avec plus ou moins de rapidité si ces deux conditions ne sont pas remplies ; en effet, si l'excès de chaux est trop grand relativement à l'acide carbonique de l'eau de mer, une partie de la chaux sera dissoute, le mortier deviendra plus poreux, et l'eau de mer pourra se renouveler dans l'intérieur. Si l'excès de chaux n'est pas assez fort, on arrivera difficilement à éviter la porosité, et comme le carbonate de chaux, formé après la prise, n'est pas en proportion assez grande pour boucher les pores, l'eau de mer pourra pénétrer.

L'inconvénient est d'autant plus grave que la construction est placée dans des conditions plus défavorables ; c'est-à-dire soumise à des différences de niveau de l'eau, constantes ou périodiques, et qui tendent à faire filtrer l'eau à travers le mortier.

Dans ce cas, une fois que l'eau de mer a pénétré, elle doit amener au bout de peu de temps la désagrégation presque complète, en agissant par l'eau, les sels de magnésie, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré. La chaux en excès est bientôt saturée ou enlevée, et les actions se portent sur le silicate de chaux. Il perd progressivement de la chaux, et par suite le mortier se désagrège.

Il résulte de là que les précautions nécessaires, soit pour la composition chimique, soit pour le mode d'emploi, sont d'une importance variable avec le genre de construction : un mortier peut très-bien résister dans certaines conditions, parce que l'eau de mer n'a pas une grande tendance à passer au travers, et se désagréger rapidement dans d'autres circonstances.

Un calcaire contenant de l'argile en mélange intime et homogène donne par la cuisson :

Du silicate de chaux, de l'aluminate de chaux, du silicate d'alumine et de chaux dans les parties les plus fortement chauffées, de la chaux caustique en excès ; puis de l'oxyde de fer, du sable en gros grains, sur lesquels la chaux n'a pu avoir qu'une action très-faible pendant la cuisson, peut-être même un peu de carbonate de chaux non décomposé : ces derniers peuvent être considérés comme inertes.

L'immersion d'un mortier fait avec du sable et une chaux hydraulique de cette nature donne lieu à des réactions un peu plus complexes que celles exposées précédemment.

Le silicate de chaux et l'aluminate de chaux s'hydratent tous les deux,

et doivent faire prise à peu près en même temps, ce qui exige des précautions pratiques spéciales, parce que leurs affinités pour l'eau sont assez différentes. La chaux en excès décompose le silicate d'alumine et de chaux pour produire les deux composés utiles, silicate et aluminat de chaux hydratés. Il faut encore que leur prise soit parallèle à celle des deux composés formés par voie sèche, et qui, lors de l'immersion, n'ont plus qu'à s'hydrater.

Les actions sont plus compliquées que pour les chaux exclusivement siliceuses, et par suite l'emploi des chaux alumineuses doit exiger de plus grandes précautions.

Les actions de l'eau de mer, des sels de magnésie, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, ayant comme après la prise, sont d'ailleurs les mêmes que dans le cas précédent. La pénétration de l'eau de mer doit toujours déterminer la désagrégation au bout d'un temps plus ou moins long. La seule différence à signaler est que l'aluminat de chaux est attaqué avant le silicate, et doit être en partie transformé en aluminat de magnésie; par conséquent, dans des circonstances analogues, la décomposition peut être plus lente ou plus rapide.

Dans les deux cas, l'homogénéité des matériaux employés est une condition des plus importantes; les bancs calcaires contiennent très-souvent le sable fin et l'argile répartis fort irrégulièrement; il est indispensable de les rendre homogènes par des procédés mécaniques; souvent même, une double cuisson est extrêmement utile.

Une chaux hydraulique contenant un trop grand excès de chaux caustique peut être même employée très-avantageusement. On peut obtenir qu'une partie du carbonate de chaux ne soit pas décomposée en modérant la température pendant la cuisson; on peut laisser la chaux bien cuite exposée à l'air pendant un temps assez long pour que l'acide carbonique puisse saturer une partie de la chaux; ces deux procédés ont l'avantage de rendre la prise plus rapide; mais ils exigent tous les deux des précautions particulières pour lesquelles il faudra faire des expériences spéciales.

Enfin il est possible de remédier à l'excès de chaux en employant du sable contenant un peu d'argile; cette dernière se comporte comme pouzzolane à l'égard de la chaux en excès et produit une nouvelle proportion de silicate et d'aluminat de chaux, qui peuvent concourir à la solidité. Pour cet emploi de l'argile, il faut encore des précautions spéciales dont la nécessité sera rendue bien évidente par ce que nous dirons plus loin sur les pouzzolanes.

Les ciments sont obtenus par la cuisson de calcaires contenant une assez forte proportion d'argile; ils renferment presque toujours de l'oxyde de fer et quelquefois du sulfate de chaux.

On doit distinguer deux espèces bien différentes: les ciments obtenus à une température modérée, à peine suffisante pour expulser la totalité de l'acide carbonique; les ciments chauffés très-fortement, au point que certaines parties sont agglomérées ou même vitrifiées.

Les actions chimiques qui se passent pendant la préparation des mortiers, après l'immersion et la prise, sont notablement différentes pour ces deux catégories et même pour chacune d'elles, suivant la proportion de la chaux et l'homogénéité du mélange de l'argile avec le calcaire.

Ils renferment au moment de la sortie du four : du silicate de chaux, une certaine proportion d'aluminate de chaux variable avec la nature du calcaire, une petite quantité d'alumine combinée avec la silice et la chaux, de la chaux libre en très-faible quantité; en outre de l'alumine, de l'oxyde de fer, peut-être du gros sable à l'état inerte; et enfin dans certains cas, du sulfate de chaux, lequel, fortement chauffé, ne peut se combiner avec l'eau qu'au bout d'un temps très-long.

En présence de l'eau, la prise a lieu très-rapidement et ne peut être attribuée qu'à l'hydratation du silicate et de l'aluminate de chaux; le silicate est évidemment la cause dominante de la prise, puisque l'aluminate et la combinaison de l'alumine avec la silice et la chaux n'entrent que pour une faible proportion : ces deux composés peuvent être nuisibles, l'aluminate, en s'hydratant postérieurement à la prise du silicate, le silicate d'alumine et de chaux en étant décomposé avec plus ou moins de lenteur par l'eau qui tend à séparer le silicate de chaux.

L'effet produit est très-variable avec la proportion de chaux et la température à laquelle le silicate d'alumine et de chaux a été produit. Le meilleur moyen de régulariser ces actions est de mélanger le ciment avec une certaine proportion de chaux hydratée et de laisser digérer pendant un temps assez long pour que la chaux décompose entièrement le silicate d'alumine et de chaux; après la digestion, le mélange ne contiendra plus que du silicate et de l'aluminate de chaux, tous les deux préparés pour la prise. Il devra renfermer, en outre, assez de chaux libre pour former vers la surface la couche préservatrice de carbonate de chaux dont nous avons indiqué précédemment l'utilité : sans cette précaution, un ciment rapide, ayant fait une prise convenable, sera exposé à la désagrégation toutes les fois qu'il sera poreux et que, d'après sa place dans les constructions, l'eau de mer pourra pénétrer et se renouveler dans l'intérieur. Les réactions des sels de magnésie, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré se portant de suite sur l'aluminate et sur le silicate, seront plus rapides que dans le cas d'un mortier à chaux hydraulique.

La présence du sulfate de chaux est évidemment très-nuisible, peut faire éclater le ciment; il peut, en effet, se combiner lentement avec l'eau et cristalliser, surtout s'il n'est pas uniformément réparti dans la masse. La cristallisation est accompagnée d'une augmentation de volume qui fait soulever les écailles.

Le même effet peut être produit dans certains cas par l'hydrogène sulfuré contenu dans l'eau de mer, non-seulement sur les ciments, mais aussi sur les mortiers à chaux hydrauliques. L'oxysulfure de calcium, formé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la chaux, peut se transfor-

mer en sulfate de chaux et ce dernier cristalliser; ces réactions doivent se présenter principalement dans les ports à marées. Le soulèvement des écailles dans les constructions à la mer doit donc être, en général, plus fréquent dans les ports de la Manche et de l'Océan que dans ceux de la Méditerranée.

Dans les échantillons analysés des ciments de Vitry-le-Français, le silicate de chaux se présente encore avec la même composition $\text{SiO}_3 + 3\text{CaO} + 6\text{HO}$. La presque totalité de l'alumine est à l'état inerte dans des ciments qui ont été soumis à la cuisson la moins forte.

Les ciments, obtenus à une température assez élevée pour agglomérer fortement ou même vitrifier les parties les plus exposées à l'action du combustible, contiennent une proportion très-forte d'alumine combinée avec la silice, la chaux et le protoxyde de fer; ils diffèrent beaucoup des ciments peu chauffés. La composition du silicate multiple dépend de la proportion de chaux contenue dans les matériaux employés. Ainsi le ciment brûlé du désert (Vitry-le-Français) présente autant d'oxygène dans la silice que dans les deux bases, alumine et chaux, combinées avec elle: les parties agglomérées des ciments de Portland paraissent provenir de la combinaison du silicate de chaux, $\text{SiO}_3 + 3\text{CaO}$, avec l'aluminate, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO}$, et une petite quantité d'oxyde de fer. Les ciments artificiels de Portland contiennent un petit excès de chaux.

Considérons spécialement les ciments de Portland importés d'Angleterre en poudre assez irrégulière, dans laquelle on distingue aisément des grains entièrement vitrifiés.

Après l'immersion, ils font une prise, assez lente pour que l'eau de mer dissolve la presque totalité de la chaux libre ou la sature par l'action des sels ou de l'acide carbonique; les parties simplement agglomérées du silicate multiple sont transformées par l'eau en silicate et en aluminate de chaux. Une partie de l'aluminate de chaux paraît être décomposée lentement par l'eau; au moins cette décomposition partielle est manifeste dans les blocs de Cherbourg. Le silicate fondu et en grains résiste plus fortement à l'action de l'eau et reste longtemps inerte. On le distingue encore dans les mortiers plusieurs mois après la prise.

Les ciments de Portland doivent donc leur stabilité principale au silicate de chaux, pour lequel nos analyses indiquent encore la composition $\text{SiO}_3 + 3\text{CaO}$. Dans les blocs de Cherbourg, le silicate de chaux est combiné probablement avec 2 équivalents d'eau au lieu de 6 que nous avons constatés dans les blocs de Marseille et dans les ciments de Vitry-le-Français. Nous pouvons en conclure que le silicate de chaux, auquel tous les matériaux hydrauliques doivent leur solidité principale, peut se combiner avec des proportions d'eau différentes suivant les circonstances; la température de la cuisson paraît la plus influente.

Les grains vitrifiés contenant le silicate d'alumine, de chaux et d'oxyde de fer, d'abord inertes, peuvent être lentement transformés par l'eau en silicate et en aluminate de chaux; ces grains peuvent donc être nuisi-

bles dans certains cas, en déterminant des actions moléculaires postérieures à la prise. Il en serait de même du sulfate de chaux, si les ciments fortement cuits en contenaient une notable proportion. Il est donc très-prudent de séparer par un tamisage les grains vitrifiés analogues à ceux de Portland, et de ne pas employer les ciments contenant beaucoup de sulfate de chaux.

La discussion des résultats analytiques obtenus avec les blocs de Cherbourg démontre que la proportion de chaux libre n'est pas assez grande pour former une couche suffisamment préservatrice de carbonate de chaux, et par suite que les ciments de Portland, Parker, Medina, etc., ne peuvent être employés dans les constructions exposées au mouvement de l'eau sans des précautions spéciales. Il faut obtenir par le mode d'emploi une compacité assez grande pour empêcher la pénétration de l'eau de mer, dont les sels, l'acide carbonique, etc., agiraient assez rapidement sur l'aluminate et sur le silicate de chaux.

La réussite de ces ciments dans les blocs de Cherbourg ne doit pas faire admettre que les mêmes résultats seraient obtenus dans des constructions soumises sur les deux parements à des charges d'eau différentes ou variables. Dans ces cas difficiles, la réussite serait plus certaine si l'on mélangeait ces ciments parfaitement pulvérisés avec une petite portion de chaux hydratée, et si on ne les employait qu'après une digestion de plusieurs semaines. Toutes les actions chimiques seraient prêtes pour donner une prise complète et régulière, en laissant assez de chaux libre pour produire le carbonate de chaux preservativeur.

On a employé dans les constructions à la mer des mortiers composés de mélanges variables de pouzzolanes naturelles et artificielles, de chaux grasse ou de chaux hydraulique et de sable. Nous pourrions citer des cas assez nombreux de non-réussite qui démontrent la grande difficulté que présente l'emploi de ces matériaux.

Les pouzzolanes naturelles sont des roches volcaniques qui contiennent combinées avec la silice un assez grand nombre de bases : l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie, les alcalis. Elles ont pour caractère analytique d'être attaquées facilement par les agents de la voie humide, les acides et les alcalis.

Le mélange de ces silicates avec de la chaux grasse en excès, mis en présence de l'eau, donne lieu à des réactions assez compliquées ; la chaux s'hydrate et agit alors sur le silicate employé, pour produire du silicate de chaux et de l'aluminate de chaux dont l'hydratation détermine la prise du mortier. Pendant la période qui précède la prise, les autres actions chimiques sont à peu près les mêmes que dans le cas des mortiers à chaux hydrauliques. Une partie de la chaux est dissoute ; l'autre est transformée en composés solubles ou inertes par l'action des sels de magnésie, par l'acide carbonique et par l'hydrogène sulfuré. La prise est certainement partielle, c'est-à-dire que le mortier solidifié contient encore de la chaux libre et des silicates sur lesquels la chaux peut

encore agir progressivement. Par conséquent, les actions chimiques de l'eau de mer, ultérieures à la prise, sont accompagnées de l'action de la chaux en excès sur le silicate, et toutes ces actions doivent concourir à la désagrégation du mortier.

Deux moyens se présentent pour éviter ces inconvénients :

1° L'emploi d'une proportion de chaux très-faible ;

2° Une très-longue digestion préalable en présence d'une faible quantité d'eau, qui permet à la chaux de compléter la transformation de la pouzzolane avant l'emploi dans les mortiers.

Le premier moyen est évidemment défectueux, parce que la chaux, employée en trop faible proportion, ne peut utiliser qu'une partie de la pouzzolane, et qu'ensuite, après la prise, il ne reste plus assez de chaux libre pour protéger le mortier poreux par la formation du carbonate de chaux vers la surface.

Le second moyen est, au contraire, rationnel à tout égard : il utilise complètement la pouzzolane ; les actions chimiques sont toutes préparées au moment de l'immersion ; la prise est assez rapide et régulière ; et enfin il est possible de régler la proportion de chaux libre par des expériences préliminaires, de manière à ce que la quantité la plus convenable de carbonate de chaux puisse se former par l'action de l'acide carbonique contenu dans l'eau de mer.

L'emploi des chaux hydrauliques en place des chaux grasses ne nous paraît offrir aucun avantage : ces chaux ne peuvent agir sur les pouzzolanes que par l'excès de chaux libre contenue ; on doit donc les mélanger aux pouzzolanes dans une proportion considérable. Il faut ensuite chercher les précautions nécessaires pour régulariser l'hydratation du silicate et de l'aluminate de chaux, formés par voie sèche, existant dans les chaux hydrauliques, et des composés correspondants qui sont produits par voie humide par l'action de la chaux libre sur la pouzzolane.

Il est certainement difficile d'obtenir le parallélisme de ces réactions si divisées, autrement que par une longue digestion préalable de toutes les matières faiblement imprégnées d'eau. Alors l'emploi des chaux hydrauliques ne présente d'autre avantage qu'une diminution dans la proportion de la pouzzolane.

Sous la désignation de pouzzolanes artificielles, on s'est beaucoup servi d'argiles plus ou moins pures, soumises à une calcination modérée.

Les argiles pures sont inférieures aux pouzzolanes naturelles, parce qu'elles sont moins rapidement attaquées par la chaux. La prise d'eau est progressive, et par suite, on doit toujours craindre que les premières parties solidifiées ne soient désagrégées par des actions moléculaires ultérieures.

Les argiles calcaires et ferrugineuses donnent par calcination des produits qui s'éloignent beaucoup des pouzzolanes et qui, mélangés avec un faible excès de chaux, ne sauraient produire des mortiers convenables. Ces mélanges réussissent dans certains cas et donnent des résultats très-

défavorables dans d'autres circonstances. Nous leur reprochons surtout l'incertitude dans laquelle on est du résultat définitif dans une construction spéciale. Les réactions qui produisent une prise durable, sont trop complexes pour qu'on puisse d'avance prévoir la réussite.

On peut tirer un bon parti des argiles calcinées, pures ou calcaires et ferrugineuses, en les mélangeant avec un excès de chaux hydratée et faisant digérer les matières pendant plusieurs mois ou même pendant des années. L'action de la chaux sur l'argile étant complétée avant l'immersion, la prise pourra se faire par des réactions très-simples et simultanées.

Avec la même précaution, on peut employer très-avantageusement les laitiers des hauts fourneaux et plusieurs silicates artificiels facilement attaquables par les acides, abondants dans certaines localités. Il est certain que, par une longue digestion avec de la chaux hydratée, les silicates seront transformés complètement en silicate et en aluminat de chaux, et que le mélange de ces composés avec un petit excès de chaux libre peut donner sous l'eau d'excellents résultats.

Les nombreuses analyses faites par MM. Rivôt et Chaloney et la discussion des propriétés et des actions chimiques des corps qui sont mis en présence dans les constructions à la mer, les ont conduits aux conclusions suivantes :

1° Les mélanges naturels ou artificiels de calcaires, de sable fin et d'argile ne peuvent donner par la cuisson des produits capables d'être employés avec succès que s'ils sont parfaitement intimes et homogènes. Un grand nombre de bancs calcaires présentent une grande hétérogénéité dans la dissémination du sable et de l'argile : on ne peut utiliser les produits de l'exploitation qu'après les avoir pulvérisés et rendus homogènes par des procédés mécaniques : ces opérations doivent précéder la cuisson.

2° Les mortiers et les ciments ne sont stables que s'ils présentent une texture assez compacte, et en même temps, vers la surface des constructions, une assez grande proportion de carbonate de chaux, pour que l'eau de mer ne puisse pas se renouveler facilement dans leur intérieur. Les conditions à remplir présentent des difficultés variables avec la nature des constructions et avec la composition de l'eau de mer dans les différents ports.

3° On ne peut déterminer les précautions pratiques les plus convenables, la meilleure composition chimique des matériaux à employer, que par des expériences spéciales faites dans les localités elles-mêmes, dans des conditions très-voisines de celles dans lesquelles les constructions seront placées. Les expériences faites dans des cuves ne peuvent donner que des indications incomplètes. Les précautions pratiques ont une im-

portance au moins aussi grande que la composition chimique des matériaux.

4° Les chaux hydrauliques siliceuses, comme celles du Theil, font prise par l'hydratation du silicate de chaux produit par la cuisson; l'hydrosilicate a une composition nettement définie, représentée par la formule



Les précautions à prendre dans l'emploi de ces chaux hydrauliques sont relatives à l'excès de chaux contenue, lequel doit être d'autant moins grand que l'eau de mer contient moins d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré.

5° On peut obtenir d'excellentes chaux hydrauliques artificielles en mélangeant des calcaires à peu près purs avec du sable fin, avec du silex porphyrisé, dans la proportion de 20 à 25 de silex ou sable très-fin pour 80 à 75 de calcaire, et soumettant à une cuisson modérée; on obtiendra des produits d'autant meilleurs qu'on aura mis plus de soins à rendre le mélange intime et homogène.

6° Les chaux hydrauliques provenant de la cuisson des mélanges, naturels ou artificiels, de calcaire et d'argile, dans lesquels la chaux est cependant prédominante, présentent un peu plus de difficulté dans l'emploi. Il faut faire accorder l'hydratation de l'aluminate de chaux avec celle du silicate de chaux. Cette difficulté est rachetée par un avantage notable: les chaux hydrauliques alumineuses ont plus de liant que les chaux siliceuses.

7° Les chaux hydrauliques artificielles peuvent être au moins aussi bonnes que les chaux naturelles, si l'on apporte un soin convenable à rendre intime et homogène le mélange du calcaire avec l'argile. La proportion de 20 à 22 d'argile pour 80 de calcaire paraît la plus convenable dans la plupart des cas.

8° Dans la composition des mortiers, on peut introduire du sable un peu argileux, dans le cas seulement où la chaux hydraulique contient un trop grand excès de chaux libre. Le mortier a plus de liant, est plus compacte après la prise, résiste mieux à l'action de l'eau de mer. Un excès d'argile serait très-nuisible. Ce n'est donc qu'avec une grande prudence et en s'appuyant sur des expériences spéciales, qu'on doit employer du sable argileux dans les mortiers.

9° Les ciments à prise rapide, obtenus à une température modérée, sont toujours, d'un emploi difficile à la mer. Le composé qui détermine principalement la prise, est encore l'hydrosilicate $\text{SiO}^3 + \text{CaO} + 6\text{HO}$; il est quelquefois accompagné d'un peu d'aluminate de chaux, de silicate d'alumine et de chaux, et plus rarement de sulfate de chaux. Ces composés sont peu utiles ou même nuisibles: ainsi les deux derniers peuvent donner lieu à des actions moléculaires postérieures à la prise, et qui déterminent la désagrégation ou le gonflement du ciment.

Ces ciments ne contiennent pas de chaux libre, et par suite ne peuvent être préservés de la pénétration de l'eau de mer que par leur compacité ou par des circonstances extérieures.

On peut les employer avec plus de certitude en les mélangeant avec une certaine proportion de chaux hydratée, et faisant digérer le mélange pendant un temps assez long. Des expériences pratiques se font nécessaires dans chaque localité et pour chaque espèce de ciment, pour déterminer la proportion de la chaux, celle de l'eau, et le temps de la digestion préalable.

10° Les ciments fortement cuits, contenant un très-faible excès de chaux, naturels ou artificiels, analogues à ceux de Portland, doivent leur solidité sous l'eau au silicate de chaux hydraté $\text{SiO}_3 + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ils contiennent moins d'eau que celui des chaux hydrauliques et ciments romains soumis à une température moins élevée. Ils peuvent donner de très-bons résultats pour les blocs constamment immergés. Dans d'autres conditions, ces ciments ne peuvent réussir que si les précautions de la mise en œuvre donnent aux mortiers une compacité suffisante pour éviter la pénétration facile de l'eau de mer. Ils résisteraient certainement mieux, si on les mélangeait avec une faible proportion de chaux hydratée, et si le mélange était soumis à une digestion préalable de quelques mois.

11° Les pouzzolanes artificielles peuvent bien rarement donner des résultats favorables. Avec les pouzzolanes naturelles, on doit employer les chaux grasses de préférence aux chaux hydrauliques. Les réactions qui déterminent la prise, sont assez complexes et successives; elles ne peuvent être régularisées que par une longue digestion préalable de toutes les matières intimement mélangées. Cette précaution est adoptée par quelques ingénieurs, et paraît être la condition principale de la stabilité des mortiers à pouzzolanes.

12° L'eau de mer exerce sur les matières et sur les ciments des actions différentes de celle de l'eau douce, non-seulement par suite des mouvements plus répétés et plus violents des marées et des vagues, mais encore et principalement en raison des sels, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré qu'elle tient en dissolution. Le sel marin retarde en général la prise des ciments et des mortiers; les sels de magnésie exercent une action notable, et sensiblement la même dans tous les ports, sur la chaux non combinée et sur l'aluminate de chaux. Il est facile de tenir compte de ces deux actions par un petit nombre d'expériences comparatives. L'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré se présentent en proportions très-variables dans les différentes localités; ils agissent depuis le moment de l'immersion jusqu'à la décomposition complète, ou bien jusqu'à ce que les mortiers ou ciments soient devenus solides et imperméables. Leur action se porte d'abord sur la chaux libre, ensuite sur la chaux combinée à l'alumine et à la silice. Nous considérons ces deux gaz comme les principaux agents de décomposition: ils sont d'au-

tant plus difficiles à combattre qu'ils exigent, en raison de leur proportion variable, des précautions spéciales dans chaque port.

13° Les cas de décomposition des mortiers n'ont été bien constatés que depuis un petit nombre d'années, à la suite d'un emploi plus général des grandes masses de béton. Les différences d'action de l'eau de mer et de l'eau douce ne sont pas de nature à faire admettre que les fondations en béton, employées maintenant en eau douce, soient à l'abri de tout danger.

En ce qui concerne la partie pratique, nous croyons intéressant de relever plusieurs faits qui paraissent mériter une attention particulière et qui résultent des expériences de MM. Rivot et Chatoney.

1° Les matières à employer pour les ouvrages à la mer, doivent être composées de silice, alumine et chaux, ou mieux encore de silice et de chaux seulement, dans des proportions convenables pour former le silicate, de composition bien définie, qu'on retrouve dans tous les mortiers ayant résisté à la mer.

Elles doivent contenir une quantité de chaux libre, variable avec la composition de l'eau de mer, et suffisante pour former, vers la surface, l'enveloppe protectrice que nous avons indiquée.

2° Une composition chimique convenable des matières hydrauliques ne suffit pas pour donner de bons mortiers; il est indispensable qu'elles soient très-homogènes, afin que la plus grande quantité des matières soit utilisée, et que les combinaisons soient complètes et la prise régulière.

3° Les mortiers ne peuvent bien résister que s'ils sont protégés contre la pénétration de l'eau, par une texture compacte et une enveloppe de carbonate de chaux.

La chaux libre est nécessaire pour former, par la combinaison avec l'acide carbonique de l'eau, l'enveloppe protectrice de carbonate de chaux.

Une enveloppe de coquillages, herbes marines, vase, etc., peut remplacer le carbonate de chaux et prévenir les décompositions.

4° Les procédés de fabrication des mortiers sont variables avec chaque espèce de matériaux.

Ils ont une influence considérable, la plus grande peut-être, sur leur résistance définitive.

Ces procédés doivent avoir pour but de préparer les matières hydrauliques, de manière à ce que les combinaisons chimiques, qui doivent exister ultérieurement dans les mortiers parvenus à un état stable, soient achevées avant la fabrication des mortiers, et qu'elles n'aient plus qu'à s'hydrater au moment de l'emploi;

De rendre les mortiers très-compacts et par conséquent peu perméables.

On ne peut y arriver, dans la plupart des cas, que par une digestion plus ou moins longue des matières et des mortiers, sous l'influence de l'humidité.

5° On trouve rarement des matériaux naturels, de composition et d'homogénéité convenables pour produire des chaux hydrauliques résistant à la mer.

On peut les remplacer avec avantage par des chaux factices fabriquées avec du silex pulvérisé, et approprié à chaque localité.

6° Les ciments ont donné jusqu'ici de bons résultats, et rendent de grands services pour les travaux à la mer. Leur emploi exige des précautions spéciales.

7° On ne peut se servir de pouzzolanes naturelles qu'à la condition expresse, que le mélange avec la chaux sera soumis avant l'emploi à une longue digestion.

Le mélange doit être fait avec des chaux grasses, de préférence aux chaux hydrauliques.

8° Les pouzzolanes artificielles calcaires seront d'un emploi difficile. On ne doit pas s'en servir pour les travaux à la mer, à cause de l'irrégularité des mortiers dans lesquels on les introduit.

Les pouzzolanes ne contenant pas de chaux doivent donner des produits plus réguliers.

9° Les actions destructives de l'eau de mer sont différentes suivant les localités.

On doit faire varier les compositions des mortiers avec la nature des eaux où ils doivent être employés, de manière à ce que la chaux libre soit en rapport avec la quantité plus ou moins considérable d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré contenus dans l'eau.

10° La préparation des matières et la fabrication des mortiers pour les ouvrages à la mer, exigeront toujours des opérations et des soins qui en rendront le prix plus élevé, mais on pourra en restreindre l'emploi aux parements exposés à l'eau.

11° Des expériences complètes et nécessairement longues, faites dans différentes localités et dans les circonstances où doivent se trouver les ouvrages, seront nécessaires pour résoudre les questions relatives aux matériaux hydrauliques.

TRAVAUX RÉCENTS DE M. VICAT.

M. Vicat, pensant avec juste raison que l'état fâcheux où se sont trouvés et se trouvent encore certains travaux à la mer qui, à peine terminés, menacent ruine, est le résultat d'une action chimique de l'eau de mer sur les matériaux hydrauliques, commence par examiner le rôle que jouent quelques-unes des parties constituantes de ces matériaux et l'action que peuvent exercer sur ces parties constituantes les éléments contenus dans l'eau de mer.

ROLE DE L'ACIDE CARBONIQUE, DANS LES MORTIERS ET AUTRES MPOUSÉS
HYDRAULIQUES OU LA CHAUX INTERVIENT.

Si les mortiers pouvaient être exactement soustraits à toute influence extérieure, l'analyse n'y trouverait, n'importe à quelle époque, que les éléments mêmes qui ont concouru à leur confection; mais il n'en est plus ainsi, quand on examine des mortiers qui ont durci en plein air ou sous terre, ou dans l'eau : le principe nouveau introduit après coup, que l'analyse met en évidence, est l'acide carbonique. Comment s'introduit-il, jusqu'où s'étend son action, quelle influence exerce-t-elle sur leur durété, etc. ? Telles sont les premières questions qui se présentent.

Les analyses données par John de Berlin, de plusieurs mortiers anciens et antiques, depuis 100 jusqu'à 1,800 ans d'âge, et fonctionnant en plein air; mortiers présumés à chaux grasse par la faible quantité de silice et d'alumine solubles qu'ils contenaient, donnent des quantités d'acide carbonique qui varient des $\frac{3}{5}$ aux $\frac{4}{5}$ inclusivement de ce qui serait nécessaire à la saturation neutre de la chaux.

D'autres mortiers réputés hydrauliques, en ce sens qu'ils avaient constamment séjourné sous l'eau, ou sous une terre humide, ont fourni au même chimiste des quantités d'acide carbonique variables entre des limites bien plus étendues, et qui, quelquefois, n'ont pas atteint le $\frac{1}{5}$ de ce qu'aurait exigé la formation du carbonate neutre. Mais on trouvait dans ces mortiers des quantités assez notables de silice soluble, et par conséquent en combinaison avec une partie de chaux.

Il ne faudrait pas attacher trop d'importance à ces dosages d'acide carbonique, attendu l'impuissance où se trouvait John, de connaître l'état plus ou moins caustique des chaux au moment de leur emploi, et la nature des sables qui, quoique généralement quartzeux, pouvaient bien contenir des parcelles calcaires.

Ces données, quoique empruntées à un chimiste d'une haute réputation, n'ont pas paru à M. Vicat devoir le dispenser de constater par lui-même cette variation de quantité de l'acide carbonique dans divers mortiers.

Les résultats obtenus l'ont conduit aux conclusions suivantes :

1° L'état intérieur d'un mortier quelconque, avec ou sans pouzzolanes, relativement à la quantité d'acide carbonique contenue, n'est qu'un état transitoire, tant que la chaux n'y est pas complètement carbonatée, c'est-à-dire à l'état neutre, état variable non-seulement dans les mortiers diversément composés, mais encore dans les divers points d'une même masse de mortier, selon la nature des milieux et sa position dans ces milieux.

2° L'état final vers lequel tend l'état transitoire, sous l'influence des intempéries ou d'une humidité autre que celle qui constitue l'état hygrométrique de l'atmosphère en lieu couvert, est celui de la complète régénération de la chaux en carbonate neutre, qu'il s'agisse de mortiers à

chaux grasse ou à chaux hydraulique, l'acide carbonique pouvant, dans les circonstances spécifiées, déplacer la chaux artificiellement combinée avec la silice et l'alumine.

Cet état final peut, à dire vrai, n'arriver jamais, à raison des obstacles fortuits ou autres, surtout au sein des gros massifs.

Nous n'avons aucun moyen de constater le mode de distribution de l'acide carbonique dans un mortier dont toute la chaux n'est pas à l'état neutre ; mais il est facile de reconnaître les points où cette chaux est soluble en totalité ou en partie, en y appliquant, après les avoir mouillées, de petites bandes de papier bleu réactif, faiblement rougi à la vapeur chlorhydrique : ce papier sera ramené au bleu partout où il y aura de la chaux libre, et restera rouge partout où elle sera neutralisée, soit par l'acide carbonique, soit par la silice.

Les faits restant les mêmes, de quelque manière que l'on conçoive la distribution dont il s'agit, nous n'avons pas à nous en préoccuper davantage ; nous devons seulement insister sur ce point, que toutes les fois que la quantité d'acide carbonique contenue dans un mortier, soit à la chaux grasse, soit à la chaux hydraulique, ne suffit pas à en neutraliser toute la chaux, l'eau pure a le pouvoir de dissoudre une grande partie de celle qui est en excès, ainsi que le démontre l'expérience.

L'intervention de l'acide carbonique a, dans tous les cas, pour effet de diminuer la solubilité des mortiers, proportionnellement à ses progrès du dehors au dedans, et d'en augmenter considérablement la cohésion.

EFFET D'UNE DISSOLUTION ÉTENDUE DE SULFATE DE MAGNÉSIE SUR LES MORTIERS RÉDUITS EN POUDRE IMPALPABLE.

On sait que l'acide sulfurique a plus d'affinité pour la chaux que pour la magnésie. Cela étant, un mortier a été réduit en poudre fine passée au tamis de soie, et noyé, sous cette forme pulvérulente, dans une abondante dissolution de sulfate de magnésie, tenant 4 parties de sel anhydre pour 1000 parties d'eau pure. Il s'est bientôt formé dans cette dissolution, renouvelée à mesure qu'elle se dépouillait de son sel, un magma gélatineux, composé en partie de magnésie et en partie de silice et d'alumine, enlevées à leur combinaison avec la chaux, celle-ci se trouvant alors à l'état de sulfate dissous dans le liquide. Les matras contenant les dissolutions étaient, pendant la durée des expériences, hermétiquement clos, pour interdire tout accès à l'acide carbonique.

Après l'épreuve, quand la dissolution magnésique renouvelée cessait de se troubler par l'oxalate d'ammoniaque, on lavait les résidus à l'eau pure pour les débarrasser des parties solubles : après quoi, on les analysait.

Le mortier à chaux du Theil ainsi traité, ayant séjourné pendant cinq ans sous mer libre, et contenant alors 148 parties de chaux caustique

pour 100 parties de sable, de silice, d'alumine et de magnésie, ne donnait plus, pour cette même quantité de principes fixes, que 6,37 parties de chaux soustraite, par l'acide carbonique du mortier, à l'action du sulfate de magnésie.

Le mortier à chaux grasse, de deux cents ans d'âge, traité de la même manière, n'a conservé que la quantité de chaux pouvant être neutralisée par l'acide carbonique qu'il contenait.

Il en a été à très-peu près de même du mortier hydraulique âgé de dix ans.

Il résulte de ces expériences que tout mortier, hydraulique ou non, quels qu'en soient l'âge et la dureté, et quel que soit le milieu où il a durci, étant exposé en poudre impalpable à l'action suffisamment prolongée d'une dissolution étendue de sulfate de magnésie, y abandonne toute ou presque toute la chaux, qui excède la quantité qui peut être neutralisée par l'acide carbonique contenu dans le même mortier. Cette neutralisation s'effectue dans le cours de l'expérience même, c'est-à-dire dans le bain magnésique.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE ET DE L'EAU SUR LES CIMENTS MIS EN ŒUVRE.

Les ciments hydrauliques, si improprement nommés *ciments romains*, sont, comme on le sait, des silicates doubles d'alumine et de chaux, mêlés accidentellement de sables, de peroxydes de fer et de magnésie en petite quantité; il peut s'y trouver accidentellement aussi quelques centièmes de sulfate de chaux, provenant soit des sulfures contenus dans les marnes à ciments, soit des vapeurs dégagées par les combustibles employés.

La dose de chaux peut y varier de 110 à 237 p. 100 d'argile pure (silice et alumine, et magnésie s'il y en a). L'acide carbonique se porte sur la chaux de ces silicates comme sur celle des mortiers, et y produit des modifications analogues, avec les mêmes tendances à la neutraliser en entier, en laissant l'argile en dehors. Nous donnerons deux faits très-significatifs à l'appui de ce que nous venons de dire.

Un ciment de Pouilly, mis en œuvre depuis dix ans, pour former la chape d'une casemate au bastion de la porte Saint-Laurent à Grenoble, et ayant séjourné pendant tout ce temps sous une terre fraîche, rapportée et imprégnée d'acide carbonique, s'est trouvé contenir, sur 100 parties privées d'eau au rouge sombre :

Acide carbonique	15,50
Chaux caustique.....	20,72
Résidu argileux.....	63,78
	100,00

Or, les 15,50 parties d'acide carbonique pouvant régénérer complète-

ment en carbonate 19,73 parties de chaux, il est certain, eu égard aux petites erreurs que comporte toute analyse, que la totalité de la chaux de ce ciment était à l'état neutre, ce qui s'explique par l'état très-poreux et par la faible épaisseur de la chape, et implique d'ailleurs la nécessité de la décomposition du silicate double d'alumine et de chaux, pour ramener l'état chimique du ciment à celui du calcaire marneux dont il est provenu, c'est-à-dire à un carbonate de chaux intimement mêlé d'argile.

Ce résultat imprévu méritait, par son importance, une confirmation empruntée à un autre ciment. On s'est procuré, en conséquence, une certaine quantité de parties superficielles, raclées sur un ciment de Grenoble employé, depuis six à sept ans, en tablettes et balustrés, et exposé en plein air à toutes les intempéries, et on y a trouvé, savoir :

Eau	16,24
Acide carbonique	19,00
Chaux caustique.....	24,39
Résidu argileux.....	40,37
	100,00

Or, la quantité d'acide carbonique nécessaire à la saturation des 24,39 parties de chaux étant 19,00, l'évidence de cette saturation est palpable, et les conclusions prises à l'égard du ciment de Pouilly viennent s'appliquer, avec la même rigueur, au ciment de Grenoble, et autoriser la généralisation du fait observé sur le retour des ciments à l'état initial de marnes dont ils dérivent, état chimique, bien entendu, et qui peut, sous les rapports de durée et d'aspect, offrir dans un sens ou dans l'autre de grandes différences.

La transformation dont il s'agit, s'effectue assez rapidement sur les parties superficielles en contact permanent avec l'eau ou avec une terre humide; les pluies lui sont également favorables, mais elle arrive difficilement et très-tard, sous les mêmes influences, au centre des masses d'un fort volume, surtout quand les ciments ont acquis, par suite d'une bonne manipulation, une grande densité. Il est évident que le progrès intérieur de l'acide carbonique doit marcher en raison directe de la porosité du ciment. Malheureusement, la cohésion suit l'ordre inverse.

On se rend compte de l'état de la chaux dans un ciment, par le papier réactif, comme il a été dit pour les mortiers. Tout ciment dans lequel l'acide carbonique n'est pas en quantité suffisante pour neutraliser la chaux, en abandonne une notable quantité, lorsque, après l'avoir réduit en poudre impalpable, on le traite par l'eau distillée.

Il s'agit ici des ciments mis en œuvre depuis longtemps, et non des ciments vifs ou fraîchement gâchés.

EFFETS D'UNE DISSOLUTION ÉTENDUE DE SULFATE DE MAGNÉSIE SUR LES CIMENTS.

Les ciments préparés pour ces expériences avaient durci pendant plusieurs mois sous un sable frais. On les dépouillait, au moyen d'un acide étendu, de la couche très-mince atteinte par l'acide carbonique, puis on les broyait à fond dans un mortier, jusqu'à consistance de bouillie très-claire, avec la dissolution magnésique elle-même. On décantait ensuite successivement cette bouillie, en ne laissant s'écouler superficiellement que les parties suspendues, afin de n'avoir à opérer que sur la matière réduite à l'extrême division mécanique. En cet état, elle était introduite dans un matras à capacité suffisante pour être noyée dans une abondante dissolution préparée comme pour les mortiers.

Les matras étaient ensuite parfaitement clos pour interdire tout accès à l'acide carbonique, puis fréquemment agités, et les dissolutions renouvelées tant qu'elles se troublaient par l'oxalate d'ammoniaque. Finalement, on lavait les dépôts à l'eau pure. Ces opérations n'ont pas duré moins de six mois, sur des quantités de ciment d'une dizaine de grammes. Tous les ciments essayés passaient, par suite de l'action du sel magnésique, à l'état gélatineux. Quelques-uns, sous cette forme, devenaient si légers que leurs flocons suspendus remplissaient presque toute l'étendue du liquide.

L'examen analytique des ciments ainsi modifiés a mis en évidence d'énormes pertes de chaux passée à l'état sulfaté; on s'en fera une idée exacte par les fractions qui expriment ce qui en est resté pour chacun d'eux, leur chaux totale étant prise pour unité, savoir :

Pour le ciment de Boulogne.....	0,2128
— de Cahors.....	0,1690
— de Vitry-le-Français...	0,1338
— de Guetary.....	0,1208
— de Portland.....	0,0588
— de Grenoble.....	0,0501

Nous avons vainement cherché à établir des rapports entre ces résultats et la constitution chimique particulière de chaque ciment. On entrevoit cependant, en se reportant aux analyses de chacun d'eux, que ce sont les plus chargés en chaux qui en perdent le plus. Mais ce qui ressort de toute évidence de ces essais, c'est la puissance décomposante d'une si faible dissolution de sulfate de magnésie.

ÉTUDE SUR LES GANGUES A POUZZOLANES ET CHAUX GRASSES.

Les investigations ont été faites en même temps sur les variétés les plus connues de pouzzolanes volcaniques et sur diverses pouzzolanes artificielles.

Ainsi, la pouzzolane volcanique par excellence, tirée des fouilles de

Saint-Paul, près de Rome; les pouzzolanes brunes et grises du Vésuve, célébrées par Pline et Vitruve; celles des bords du Rhin, connues sous le nom de trass, celle que l'on a commencé à exploiter dans ces derniers temps à Bessan, dans le département de l'Hérault, et ensuite, comme produits artificiels, celles que fournissent les argiles pures réfractaires, quelques argiles ocreuses et quelques terres à brique, ont été prises pour sujet des essais, afin d'écarter, autant que possible, les cas fortuits et les anomalies produites par des compositions exceptionnelles.

Jusqu'alors, aucune épreuve rationnelle, basée sur la puissance des affinités, n'avait été tentée pour s'assurer de la quantité de chaux dont peut naturellement se saturer une pouzzolane quelconque, amenée au plus grand degré de ténuité que puisse produire une action mécanique. Or, c'est par là que nous avons dû commencer : nous avons donc délayé, dans une quantité convenable d'eau de chaux, nos pouzzolanes ainsi préparées, et placé le tout en macération dans des matras hermétiquement clos. Cette eau, essayée de temps en temps par l'oxalate d'ammoniaque, était renouvelée toutes les fois que ce sel n'y produisait ni précipité, ni trouble; pour arriver au terme de saturation, il n'a pas fallu moins de six mois pour chaque pouzzolane.

Les phénomènes, observés pendant ce laps de temps, sont remarquables : les pouzzolanes restent, pendant les trois ou quatre premiers jours qui suivent leur immersion en eau de chaux, sous forme d'un dépôt boueux au fond du matras. Ce dépôt, vers le quatrième ou cinquième jour, commence à foisonner en prenant une consistance semi-gélatineuse; mais à mesure que le temps marche, le foisonnement augmente et devient tel après deux mois, pour toutes les pouzzolanes volcaniques, que les flocons, passant à l'état gélatineux, nagent et restent suspendus dans le liquide dont ils occupent toute l'étendue; et, en cela, ils se montrent plus légers que les précipités alumineux ou siliceux produits par les réactifs dans leurs dissolutions chlorhydriques. Les pouzzolanes artificielles se comportent de la même manière, à cela près que leur foisonnement n'arrive pas tout à fait à la même légèreté.

Si la combinaison chimique de la chaux et des pouzzolanes n'était pas un fait acquis et accepté par la science, les phénomènes précédents le mettraient dans la plus grande évidence.

C'est seulement six mois après leur immersion en eau de chaux, que les poudres pouzzolaniques parviennent à leur saturation par cette base. L'analyse des magmas gélatineux obtenus après ce laps de temps, a pu, par sa comparaison avec la composition de chaque pouzzolane, fournir les rapprochements du tableau ci-dessus, desquels il résulte que, à raison des différences qui existent, 1° entre les quantités de silicates contenues dans les diverses pouzzolanes; 2° entre les compositions particulières de ces silicates en silice et alumine; 3° et enfin entre les cohésions chimiques qui les rendent plus ou moins facilement attaquables par les réactifs, chaque pouzzolane possède une capacité différente aussi pour la

chaux, capacité qui semblerait demander un dosage spécial relatif à chacune d'elles, quand il s'agit de confectionner ce que nous appelons des *gangues pouzzolaniques*. Remarquons que les quantités de chaux de saturation croissent rapidement pour des pouzzolanes devenant de plus en plus siliceuses jusqu'à la limite où l'alumine manque complètement.

EFFET DE L'EAU PURE SUR LES GANGUES A POUZZOLANES ET CHAUX GRASSES PORPHYRISÉES.

Il était important de comparer les quantités de chaux de saturation de quelques pouzzolanes, avec celles que les mêmes pouzzolanes neutralisent dans les gangues confectionnées selon les dosages ordinaires, non pas grossièrement comme sur les chantiers, mais comme elles doivent l'être lorsqu'il s'agit d'expériences précises et concluantes.

Pour cette comparaison, M. Vicat a choisi cinq gangues ayant six mois d'âge sous sable frais, et étant ainsi très-voisines du terme de leur cohésion finale. Elles ont été réduites en pâte molle d'une grande finesse par la pulvérisation et la molette, après avoir été dépouillées des parties superficielles atteintes par l'acide carbonique, puis noyées dans une grande quantité d'eau pure enfermée hermétiquement dans des matras où cette eau était successivement renouvelée jusqu'à ce qu'elle ne se troublât plus par l'oxalate d'ammoniaque, ce qui a duré de cinq à six mois.

Un fait qui ressort de l'analyse des résidus et qui pourrait étonner au premier coup d'œil, c'est que les pouzzolanes n'aient pas pu retenir au moins la même quantité de chaux que celle dont elles se sont saturées spontanément dans l'eau de chaux. Mais on en comprend bien vite la cause quand on vient à considérer que les pouzzolanes, dans ces cinq gangues, n'avaient pas, à beaucoup près, le degré de finesse qui leur avait été donnée pour leur macération en eau de chaux. Il n'est donc pas surprenant que les chaux additives n'aient pu trouver à s'y combiner qu'en très-faible quantité, et que les parties palpables des pouzzolanes soient restées en dehors de toute action chimique. Les gangues, bien que porphyrisées avant cette immersion en eau pure, ont dû y abandonner immédiatement de la chaux, enlevée au fur et à mesure de sa dissolution par le fréquent renouvellement des bains, etc.

Tout imparfaites qu'elles fussent, considérées chimiquement, les gangues confectionnées dans le laboratoire n'en étaient pas moins la limite de la perfection pratique; il est donc facile de comprendre ce qui serait arrivé si l'on eût traité de la manière indiquée, ces mélanges grossiers préparés selon la méthode dite du tonneau, où le quart à peine des pouzzolanes agit pour la neutralisation de la chaux, le reste ne fonctionnant que comme remplissage.

Il n'est pas difficile d'entrevoir quels importants perfectionnements on pourrait apporter aux habitudes de la pratique actuelle, en donnant plus

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LES GANGUES A POUZZOLANES. 823

de soin à des mélanges dont la cohésion future dépend d'une action chimique entre les principes mis en présence.

EFFET D'UNE DISSOLUTION ÉTENDUE DE SULFATE DE MAGNÉSIE SUR LES GANGUES POUZZOLANIQUES A CHAUX PORPHYRISÉE.

Les gangues qui ont servi à ces nouveaux essais, ne diffèrent point de celles qui ont servi aux précédentes expériences; elles ont été préparées, puis traitées par cette dissolution, absolument comme les mortiers et les ciments dans les sections précédentes.

La chaux constitutive des pouzzolanes qui en contiennent naturellement, s'est retrouvée en entier dans les résidus analysés, d'où il suit que l'action du sulfate de magnésie ne s'est exercée que sur la chaux additive, introduite pour la confection des gangues: la magnésie trouvée dans les résidus est restée constamment proportionnelle à la quantité de chaux perdue.

Il existe donc des combinaisons de chaux et de pouzzolanes qui, sous forme pulvérulente, perdent toute leur chaux additive dans une dissolution de sulfate de magnésie; d'autres qui en conservent une partie seulement. Aucune n'a résisté jusqu'à présent avec moins de perte que les gangues à pouzzolanes normales d'argiles réfractaires, et celles que fournissent certaines argiles ocreuses assez rares. Ce sont aussi les mêmes gangues qui ont abandonné le moins de chaux aux simples dissolutions aqueuses, et dont les pouzzolanes ont montré la plus grande capacité de saturation pour la chaux: cela devait évidemment être ainsi. Pendant la durée de ces dernières expériences, tous les phénomènes observés sur les mortiers et les ciments, relativement à leur passage à l'état gélatineux dans les dissolutions magnésiques, se sont reproduits.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LES GANGUES A POUZZOLANES ET CHAUX GRASSES.

Les parties extérieures, sur quelques millimètres d'épaisseur, d'une semblable gangue à pouzzolane volcanique, qui avait durci pendant six ans en eau douce, se composaient de la manière suivante, après dessiccation naturelle de quelques jours en plein air:

Eau.....	7,20
Acide carbonique.....	8,30
Chaux caustique.....	17,35
Silice, alumine, etc.....	67,15
	<hr/>
	100,00

Or, la pouzzolane employée contenant naturellement 8,70 parties de chaux combinée, si l'on réduit proportionnellement de 17,35, ce qui appartient aux 67,15 parties de matières pouzzolaniques, il resterait 10,95

pour la chaux additive ou de fabrication de la gangue. Mais 8,30 parties d'acide carbonique neutralisent 10,56 parties de chaux : donc, en tenant compte des petites erreurs inséparables de ces sortes d'analyses, on peut affirmer que toute cette chaux additive est passée à l'état de carbonate neutre.

Cette puissante affinité de l'acide carbonique pour la chaux, étant d'une grande importance pour la suite de ces recherches, nous avons dû la constater définitivement sur un grand nombre de silicates doubles d'alumine et de chaux, dans les cas où elle semblait devoir s'exercer avec le plus de difficulté, c'est-à-dire quand ces silicates se sont formés par éléction de chaux, dans l'eau de chaux. Or, en réduisant ces silicates en poudre impalpable et en les exposant ainsi à l'air pendant huit mois, dans une cave, nous avons trouvé que, dans cet intervalle de temps, toute leur chaux s'est carbonatée. L'acide carbonique a été dosé par la balance avec l'appareil ordinaire.

Les principaux résultats des expériences précédentes peuvent être résumés de la manière suivante :

1^o Les hydrosilicates d'alumine et de chaux, connus dans l'art de bâtir sous les noms de chaux hydrauliques, de ciments et de gangues à pouzzolanes, sont des combinaisons très-faibles ;

2^o Tous ces silicates sans exception, quels qu'en soient l'âge et la durée, étant réduits en poudre aussi fine que le comportent les moyens mécaniques, et sous cette forme, mélangés dans une suffisante quantité d'eau pure, y abandonnés, lorsqu'ils n'ont subi en aucune manière ou du moins que très-incomplètement l'action de l'acide carbonique, une notable quantité de chaux ;

3^o Dans les mêmes circonstances, si l'on substitue à l'eau pure une dissolution de 4 parties de sulfate de magnésie anhydre dans 1000 parties d'eau pure, la plus grande partie et le plus souvent la totalité de la chaux de ces silicates passe à l'état sulfaté, à moins qu'il ne s'y soit introduit de l'acide carbonique ; car il reste alors en chaux carbonatée tout juste ce que cet acide est capable de neutraliser ;

4^o Toutes les pouzzolanes volcaniques et artificielles, connues et employées jusqu'à ce jour, ont une capacité propre et différente pour la chaux, capacité bien moindre que ne le supposent les dosages habituels ; certaines pouzzolanes artificielles, non encore employées en grand, peuvent faire exception à cette règle ;

5^o Enfin, l'affinité de l'acide carbonique pour la chaux de ces divers silicates est si puissante, que, à l'aide d'un certain degré d'humidité, et lorsque son accès est possible, il finit toujours par la neutraliser en totalité, en laissant en dehors tous les autres principes, qui, combinés ou non entre eux, ne se trouvent plus alors qu'à l'état de mélange dans le tissu de la masse transformée.

ACTION DE L'EAU DE MER SUR LES MATÉRIAUX HYDRAULIQUES.

Nous rappellerons d'abord que, indépendamment du sel marin ou chlorure de sodium, à la dose de 25 à 27 millièmes, l'eau de mer contient du sulfate de magnésie et du chlorure de magnésium, ainsi qu'une foule d'autres principes accidentels, tels que : bicarbonates, acide carbonique dissous en quantité variable dans le voisinage des côtes, sels ammoniacaux de diverses natures, matières animales dissoutes ou en suspension, semences végétatives, etc.

Si l'on verse de l'eau de chaux dans l'eau de mer, il s'y forme sur-le-champ du sulfate de chaux et du chlorure de calcium, et il se précipite de la magnésie rendue libre ; le même fait s'observe lorsqu'on place en eau de mer, à l'état frais ou pâteux, un mortier, un ciment ou une gangue à pouzzolanes ; il a lieu encore, pour les mêmes composés parvenus à un degré de cohésion très-avancé, quand l'acide carbonique n'a pas agi sur leurs surfaces. L'affinité des acides sulfurique et chlorhydrique pour la chaux est donc assez puissante non-seulement pour produire ces effets, mais encore pour enlever cette base à ses combinaisons avec la silice et l'alumine ; c'est ainsi que toutes les gangues à pouzzolanes, tous les ciments et toutes les chaux hydrauliques sous forme pulvérulente, sont décomposés par les dissolutions, même très-étendues, de sulfate de magnésie. Tous ces silicates, cependant, ne sont pas attaqués au même degré ; quelques-uns peuvent retenir une partie de leur chaux, qui n'est jamais qu'une fraction assez petite de la totalité.

Si donc la cohésion, et parfois l'imperméabilité qui résulte de la structure solide ou massive de ces composés, ne pouvait atténuer ou paralyser d'aucune manière l'action des sels magnésiens, il faudrait désespérer à jamais de la stabilité ou durée en mer des silicates doubles d'alumine et de chaux formés par voie humide, c'est-à-dire de nos mortiers, ciments et gangues à pouzzolanes : il n'en est heureusement pas toujours ainsi.

Les premières observations sur l'action destructive qu'exerce l'eau de la mer, ne datent que de quelques années ; il a fallu que de grands désastres arrivés à Saint-Malo, à la Rochelle, au Havre et ailleurs, vinsent avertir les ingénieurs, et par suite le gouvernement, pour qu'on se préoccupât sérieusement des causes du mal. Ce n'est pas que l'action saline ne se soit exercée dans tous les temps sur les maçonneries sous-marines, mais dans des circonstances et d'une manière assez restreintes pour qu'il fût permis d'attribuer ses effets à l'action dynamique des vagues et à celle du temps.

Les causes une fois connues et le problème posé, la solution pratique a dû sembler des plus faciles au premier abord. De quoi s'agirait-il, en effet ? De distinguer, entre les composés divers que donnent les matériaux connus, chaux, ciments et pouzzolanes, quels sont ceux que la mer respecte ou détruit. Il suffisait donc d'immerger les uns et les autres et de

faire un choix : c'est ce que l'on a tenté, et rien de certain, rien de positif n'est sorti de cette manière de procéder ; soit en mer libre, soit dans la même eau enfermée dans les baquets ou cuves des laboratoires. En mer libre, on a vu se produire, en certains parages et sur des composés identiques, des phénomènes directement contraires : tel ciment qui résistait à Saint-Jean de Luz, était détruit au Boyard, sur les côtes de la Rochelle ; telle combinaison de chaux ou de pouzzolane d'Italie, admise comme bonne à Toulon, ne réussissait ni à Alger, ni sur l'Océan ; et ce qui rendait la difficulté plus grande encore, c'est que la mer libre ne répondait qu'après un temps très-long, quelquefois après plusieurs années, aux questions posées de cette manière.

Des observations nombreuses, recueillies dans divers ports, tant sur les composés hydrauliques modernes employés que sur d'autres appartenant à une haute antiquité, qui, rapprochées et comparées, ont jeté une grande lumière sur les causes et les effets de l'action saline, il est résulté d'abord qu'on ne peut assimiler les effets de la mer libre à ceux qu'elle produit lorsqu'on l'enferme dans les cuves d'un laboratoire. En mer libre, les matériaux qui ont une tendance prononcée à incruster, à tapisser en quelque sorte les corps immergés, sont fournis à ces corps d'une manière continue, et toujours avec la même abondance. Dans le laboratoire, au contraire, l'eau de mer, même renouvelée tous les jours, n'apporte chaque fois qu'une très-petite quantité de ces matériaux conservateurs, et, dans cet intervalle, les composés hydrauliques en expérience restent sous l'influence prépondérante des sels destructeurs.

Lorsqu'on analyse les débris, devenus stationnaires, d'un composé hydraulique désagrégé par l'action saline, on y trouve immédiatement : 1° un résidu de sable ou de matières pouzzolaniques, selon que la destruction a porté sur un simple mortier ou sur une gangue à pouzzolanes ; 2° un peu de carbonate de chaux ; 3° de la magnésie libre, ou combinée avec la pouzzolane, ou carbonatée ; 4° tantôt point, tantôt très-peu de chaux neutralisée par la silice ; 5° et enfin quelques millièmes de sulfates de chaux et de magnésie, si l'on n'a pas suffisamment lavé les débris à l'eau pure avant de les analyser.

Si l'on pouvait rapprocher ces mêmes débris et les reconstituer en un tout physiquement cohérent et résistant, il est évident que l'eau de mer ne pourrait exercer aucune action chimique sur ce nouveau corps qui ne contiendrait plus les éléments de destruction éliminés par l'eau de mer elle-même.

Lorsqu'on analyse, au contraire, les parties prises à quelques centimètres au-dessous de la croûte verdâtre ou des végétations sous-marines qui tapissent certains composés hydrauliques, immergés depuis un assez grand nombre d'années pour ne laisser aucun doute sur la persistance indéfinie de leur stabilité, on y retrouve parfois en totalité les éléments du composé primitif, sans introduction d'autres principes, et ces parties tirées de l'intérieur sont le plus souvent attaquées et détruites en quelques

jours dans la même eau de mer employée dans le laboratoire. La mer libre peut donc laisser subsister dans toute l'intégrité de leur composition première, c'est-à-dire avec toute leur chaux attaquable, certains silicates destructibles par son action dans le laboratoire, puisqu'elle s'est mise elle-même dans l'impossibilité de pénétrer dans leur tissu par l'effet des enduits végétatifs, madréporiques ou coquilliers, dont elle les a enveloppés.

L'analyse d'autres composés, aussi bien conservés en mer libre que les précédents, y dénote quelquefois une composition chimique nouvelle qui a la plus grande analogie avec celle du corps fictif dont nous venons de parler, et qui ne peut conséquemment donner aucune prise aux sels magnésiens. Ces silicates transformés sont alors aussi inattaquables par l'eau de mer employée dans le laboratoire que par la mer libre; la mer peut donc, sans les détruire, introduire parfois des principes nouveaux, dans le tissu de certains silicates d'alumine et de chaux en même temps qu'elle en élimine ou modifie ceux qui sont contraires à la stabilité.

De là, trois classes de composés hydrauliques par rapport à l'action saline, savoir :

1° Ceux qui résistent, par l'effet d'un changement de constitution chimique intégral, ou limité en profondeur, que la mer y opère spontanément et qui n'ont, par conséquent, besoin d'aucun enduit préservateur;

2° Ceux qui ne subsistent et ne peuvent subsister que sous la protection de ces mêmes enduits;

3° Ceux enfin sur lesquels ces enduits ne peuvent se maintenir, soit par la violence des coups de mer, soit par leur nature, et qui périssent par l'effet même des transformations chimiques que la mer tend à y introduire.

Les premiers peuvent être reconnus et appréciés par certaines expériences de laboratoire à l'aide desquelles on exerce sur eux une action purement saline, c'est-à-dire indépendante des éléments conservateurs que renferme la mer libre; on peut donc, quand ils résistent à cette épreuve, conclure à *fortiori* qu'ils résisteront en mer libre, puisqu'ils y trouveront des auxiliaires qui viendront ajouter à leur valeur intrinsèque.

Quant aux composés de la deuxième et de la troisième catégorie, les essais du laboratoire ne peuvent que les classer par ordre de stabilité, attendu que l'eau de mer naturelle ou artificielle qu'on y emploie, ne possède plus, comme nous l'avons fait remarquer, cette espèce de vitalité qui produit les végétations sous-marines et les sécrétions d'origine animale dont elle enveloppe les corps immergés, quand elle agit dans toute sa liberté avec ses courants, son agitation et tous ses éléments hétérogènes, constants ou accidentels. La mer libre, seule, peut donc répondre aux questions de stabilité ou de non-stabilité des composés dont il s'agit, et nous avons dit à quelles conditions.

OBSERVATIONS QUI ONT CONDUIT AU NOUVEAU MODE D'ESSAI EMPLOYÉ DANS LE LABORATOIRE.

Les motifs de la substitution du nouveau procédé aux immersions ordinaires pratiquées dans les laboratoires, sont les suivants :

1° Tous les produits où la chaux n'entre que lentement en combinaison avec les principes qui la neutralisent, étant plongés frais en eau de mer, sont attaqués d'autant plus profondément que la chaux y reste plus longtemps libre en tout ou en partie. L'immersion immédiate d'échantillons d'un volume nécessairement très-limité ne peut donc, dans un laboratoire, que signaler comme destructibles indistinctement tous les silicates à prise lente.

2° D'un autre côté, l'immersion de ces silicates, effectuée longtemps après leur confection, laisse à l'acide carbonique de l'air le temps de régénérer en carbonate neutre et sur une certaine profondeur la chaux de leurs parties superficielles, en sorte qu'ils se trouvent enveloppés d'une croûte inattaquable et imperméable à l'eau salée dans plusieurs circonstances. Dans ce cas, l'immersion ne peut donc plus rien apprendre sur la valeur des échantillons ainsi garantis.

3° Des deux observations qui précèdent, il résulte nécessairement que les silicates à essayer doivent avoir atteint en vase clos, hors de toute influence extérieure, un degré de cohésion chimique plus ou moins avancé, avant d'être mis en contact avec l'eau salée.

4° Une autre nécessité, c'est de pouvoir facilement se rendre compte de l'action saline, c'est-à-dire de sa marche plus ou moins rapide, de sa continuité ou de sa fin, sur les échantillons en expérience. Et comme toute action exercée par les bains d'immersion réagit sur leur propre composition et peut s'apprécier à une époque quelconque par leur état actuel comparé à leur état initial, il faut s'attacher à rendre cette comparaison aussi simple et aussi facile que possible.

5° Or, sept années d'expériences comparatives ont prouvé qu'une simple dissolution très-étendue de sulfate de magnésic (4 à 5 grammes de sel anhydre dans 1000 grammes d'eau pure, ou 8 à 9 grammes du même sel avec son eau de cristallisation), produit, sur les échantillons qu'elle baigne, les mêmes effets que l'eau de mer elle-même.

6° Cela étant, tant que la dissolution magnésic agit sur ces échantillons, elle se charge de sulfate de chaux et abandonne de la magnésic, ce que l'on constate par l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux à l'état d'oxalate insoluble. Quand, au contraire, le bain d'immersion ne se trouble plus sous l'influence de l'oxalate, son action actuelle sur les échantillons qu'il contient, est absolument nulle, ce qui n'empêche pas l'action qui a précédé d'avoir plus tard telle ou telle conséquence sur leur stabilité.

7° Le moment où cessera cette action du bain magnésic, peut se faire

attendre plusieurs jours, plusieurs mois et même plusieurs années, selon la nature des silicates immergés, sans que, dans ce dernier cas, il y ait danger de destruction.

Telles sont les considérations d'où l'on est parti pour tracer la marche à suivre dans ce genre d'expériences.

MARCHE A SUIVRE DANS L'APPLICATION DU NOUVEAU PROCÉDÉ.

On introduit les mortiers, ou gangues à chaux et pouzzolanes, ou ciments encore à l'état pâteux, dans des bocaux de verre blanc que l'on puisse clore ensuite hermétiquement à l'aide de rondelles de liège ou de bois goudronnées par-dessus; les composés pâteux y durcissent comme ils le feraient au sein d'un épais massif, et après un temps qui ne doit pas être moindre d'un mois, mais qui peut aller bien au delà si l'on veut ou si la nature du composé l'exige, on brise les bocaux qui ont servi de moules, on taille les échantillons en parallépipèdes ou en cylindres (ces formes peuvent être données immédiatement par les bocaux), en leur ménageant des arêtes aussi vives que possible ou en avivant celles que le moulage a émoussées; on les lave ensuite à l'eau pure en les brassant assez fortement pour enlever toutes les parcelles séparées de la masse par l'action de la taille, après quoi on les immerge dans une dissolution de sulfate de magnésie préparée comme il a été dit; le volume de ce bain doit équivaloir à environ cinq ou six fois celui de la pièce immergée. Il faut le renouveler tous les jours si l'oxalate d'ammoniaque y forme des précipités abondants, et tous les cinq ou six jours si ce sel n'y produit qu'un louche sensible. On considère cette première épreuve comme terminée quand l'oxalate ne trouble plus la dissolution magnésique. Mais si l'on opère en hiver, dans un laboratoire dont la température ne soit que de 10 à 12° centigrades, il faudra, avant de prononcer sur cette nullité d'action de l'oxalate, s'en assurer définitivement après avoir élevé et maintenu la température du bain de 40° à 50° centigrades pendant une journée.

Les conséquences de cette première phase des essais peuvent se montrer pendant leur durée même ou beaucoup plus tard; dans ce cas, on met en réserve le bocal et l'échantillon contenu, en couvrant légèrement le tout de manière à empêcher, comme on a dû le pratiquer précédemment, l'introduction de la poussière, mais non le renouvellement et l'action de l'air. On maintient le niveau du bain par des additions successives d'eau distillée, selon que l'évaporation le demande.

On voit assez souvent se former, dans plusieurs de ces bains, des dépôts très-blancs qui s'attachent à la fois aux parois des bocaux et aux échantillons. Il faut alors sortir ces échantillons, les brosser, fortement, et, si cela ne suffit pas pour les dépouiller des incrustations, les plonger pendant quelques secondes dans un acide très-étendu, qui les en débarrasse complètement. On les lave ensuite à l'eau pure, et on les remet dans une

nouvelle dissolution dont il faut suivre de nouveau l'altération, si elle a lieu; il est sous-entendu que l'on nettoie en même temps les bœaux pour leur rendre leur transparence.

C'est ordinairement par des fissures parallèles aux arêtes des angles dièdres que se manifestent les premiers effets de l'action saline, quand ils ont lieu. Dès que ces fissures apparaissent, le sort de l'échantillon est décidé: il périra infailliblement; ce n'est plus qu'une affaire de temps; la deuxième ou quatrième année au plus tard en amène la ruine. L'apparition de ces fissures, dans le cas des composés destructibles, n'a point d'époque fixe; elle peut se déclarer après huit ou dix jours comme après huit à dix mois, mais assez rarement au delà de ce dernier terme.

Dans certains cas, les signes d'altération s'annoncent à la fois par des fissures près des arêtes et par des crevasses sur les flancs des échantillons; leur ruine est alors imminente. On voit sur certains ciments très-chargés en chaux et très-fortement cuits ou frittés, ces signes se montrer d'abord au sommet des angles trièdres (s'ils sont taillés en parallépipèdes), par des pustules d'où sort une matière floconneuse blanche, qui n'est autre que du carbonate de chaux mêlé d'un peu de carbonate de magnésie avec traces d'alumine.

L'absence de ces divers symptômes d'une destruction totale plus ou moins prochaine n'a pas toujours la signification que l'on serait tenté de leur attribuer. L'altération peut quelquefois exister, sans qu'aucun indice apparent, visible même à la loupe, en avertisse; par cette raison, l'examen intérieur deviendra, dans tous les cas, indispensable, surtout quand les échantillons auront abandonné longtemps, ou même sans discontinuer, de la chaux aux bains magnésiques.

Quand donc tous les échantillons, sans exception, seront parvenus jusqu'au dixième mois d'immersion, en apparence ou réellement intacts, on procédera à l'examen intérieur en les sciant ou en les cassant le plus franchement possible en deux ou trois morceaux. L'altération intérieure, si elle existe, se manifeste alors tantôt par une perte de consistance qui, sous une croûte mince et plus ou moins résistante, pénètre plus ou moins profondément l'échantillon, tantôt par des solutions de continuité, apparentes ou non, qui divisent la masse en fragments irréguliers ou en zones concentriques autour d'un noyau central. Ces divers modes de décomposition physique, dont l'existence, sans qu'on en soit averti, a lieu dans un liquide tranquille, ne pourraient s'effectuer dans une mer agitée sans être suivis progressivement de la ruine des masses immergées.

Quant aux pièces réellement intactes dans leur constitution physique à cette époque de dix mois d'immersion, leurs cassures, lorsqu'il s'agit de mortiers ou de ciments, sont parfaitement égales d'aspect et de durée sur toute leur étendue. La loupe n'y découvre aucune trace d'altération. Les cassures des gangues à pouzzolanes, dans les mêmes circonstances de stabilité, sont ordinairement comme encadrées de bandes plus ou moins larges, dont la couleur est plus claire ou plus foncée que celle du

centre. Ces bandes qui résultent, comme le prouve leur analyse, d'une modification chimique dans la composition du silicate auquel elles appartiennent, sont comme soudées aux parties intérieures, quoique parfois moins et parfois plus dures que celles-ci.

Ces indications, néanmoins, ne sont pas une garantie suffisante pour l'avenir; la vraie pierre de touche, l'expérience complémentaire qui ne doit laisser aucun doute, consiste à immerger de nouveau les fragments donnés par l'examen intérieur, dans une dissolution de sulfate de magnésie, mais après les avoir soigneusement débarrassés des parties ébranlées et presque détachées de la masse par l'effet du sciage ou du cassage. On conduit cette nouvelle épreuve comme on l'a fait pour la première, et si, pendant un temps déterminé dont l'expérience donnera la limite; les fragments se maintiennent intacts, on peut en conclure, suivant les cas, une certitude ou une probabilité seulement de résistance indéfinie en mer libre.

Le grand nombre de mortiers, ciments et gangues à pouzzolanes qui ont succombé aux épreuves que nous venons de décrire, en démontre, par cela même, toute l'importance; nous ne prétendons pas, cependant, qu'il faille renoncer à employer tous les composés hydrauliques que ce mode d'investigation signale comme destructibles; s'ils ont en leur faveur, depuis un grand nombre d'années, le témoignage contraire de la mer libre; nous croyons seulement qu'il ne faut alors s'écarter, en rien des précédents, c'est-à-dire que, dans la supposition d'une identité rigoureuse de matériaux, il faudrait encore adopter les mêmes dosages, le même mode de confection et d'emploi, et toujours, autant que possible, dans les mêmes parages et la même situation, par rapport aux coups de mer.

On ne pourrait, en effet, sans danger, s'autoriser, pour de nouveaux parages, des exemples de succès obtenus sur quelques points de l'Océan ou de la Méditerranée. Ces mers, selon la nature des roches qui en forment le fond et les rivages, selon leurs courants et leurs affluents, et peut-être aussi par l'effet de leur température moyenne, peuvent fournir des quantités d'acide carbonique très-différentes et ne pas nourrir également ces masses de mollusques dont les sécrétions concourent avec cet acide à encroûter si efficacement les corps immergés. Or, ne pas tenir compte de ces causes plus ou moins efficaces de conservation, serait une faute dont les conséquences pourraient être déplorables.

DÉDUCTIONS QUI RÉSULTENT DES TRAVAUX RÉCENTS DE M. VICAT.

En appréciant, comme ils doivent l'être, les procédés de laboratoire employés pour reconnaître les divers degrés de stabilité de ces composés, on aura dû se convaincre qu'ils exagèrent nécessairement l'effet que produirait la mer libre, puisqu'ils ne sont contre-balancés par aucun des moyens d'atténuation ou même de neutralisation que possèdent en

général, quoique à des degrés différents, toutes les mers dans leur état de liberté et d'agitation,

Il en résulte évidemment qu'il n'est pas nécessaire, ainsi que cela a été observé pour les mortiers hydrauliques, que les composés quels qu'ils soient, résistent absolument à ces épreuves du laboratoire pour être jugés capables d'une stabilité indéfinie en mer libre. La difficulté, dans ce cas, consiste à savoir pendant combien de temps ils doivent subir, sans altération, ces mêmes épreuves, pour être classés comme bons à toute construction sous-marine.

Ce problème, dans certains cas, peut être résolu par la comparaison de ce qui s'est passé en mer libre, pendant un temps suffisant, sur des composés bien connus, et de ce que l'on a observé sur des composés identiques, dans le laboratoire; or, en commençant cette comparaison par les mortiers à chaux éminemment siliceuse de l'Ardèche, et prenant pour point de départ les faits observés à Alger, à Marseille et à Port-Vendres, où ces mortiers exposés nus à l'action saline se maintiennent intacts depuis plus de dix ans, on voit que les moins résistants de leurs pareils ont tenu bon un peu plus de deux ans dans les dissolutions magnésiques, et que les meilleurs y sont encore actuellement intacts, c'est-à-dire depuis quatre ans, sans que l'on puisse assigner à cette différence de temps d'autre cause que la différence d'énergie des chaux employées, bien que provenant toutes des carrières du Theil qui fournissent aux travaux de la Méditerranée, mais dont les bapes sont loin d'être homogènes. Il se pourrait aussi que la différence des sables y fût pour quelque chose; car tous ne conviennent pas, au même point, à ces sortes de chaux.

Peut-on, d'après ces rapprochements, conclure que deux ans soient une limite de temps au delà de laquelle de légers indices d'altération puissent, dans les essais du laboratoire, être considérés comme sans importance, c'est-à-dire comme n'empêchant pas que les mortiers sur lesquels ils se manifestent, ne soient capables d'une résistance indéfinie dans les eaux de la Méditerranée? Si une telle conclusion manque de rigueur, elle paraît offrir, du moins, un grand degré de probabilité.

Il n'a malheureusement pas été possible de trouver, dans les travaux exécutés sur les côtes de l'Océan, dans la Manche, des exemples assez nombreux, assez authentiques, d'emploi de mortiers semblables à ceux de la Méditerranée, pour en tirer une conclusion quelconque; nous savons seulement que, en ces parages, d'excellents mortiers pour l'eau douce, mais n'ayant pas pour gangues des chaux éminemment siliceuses comme celles de l'Ardèche, périssent du dix-huitième au vingtième mois d'immersion, et du cinquième au sixième seulement dans les bains de sulfate de magnésie.

Il suit de là que, en ne prenant notre procédé, convenablement appliqué aux mortiers, que comme un moyen d'élimination, il dénonce sans ambiguïté, dans un temps très-court, tous ceux qui ne peuvent conve-

nir aux travaux à la mer, à moins d'être exactement défendus du contact de l'eau salée par de bons revêtements ; quant aux autres qui, sans ce secours, pourraient subsister indéfiniment dans une mer quelconque, le même procédé exige un temps assez long tout en laissant quelques incertitudes.

Pour les ciments, il y a au contraire une garantie certaine de durée indéfinie en mer libre quelconque, toutes les fois que, immergés, sous forme prismatique à arêtes vives, dans les dissolutions du laboratoire, ils y conserveront, sans fissures quelconques, la vivacité de ces arêtes pendant vingt mois ; de plus, indépendamment de toute expérience, tous ceux dont la composition chimique naturelle ou artificielle satisfera aux conditions posées, devront appartenir à cette classe de ciments indestructibles. On peut citer, à l'appui de ces affirmations, des exemples de résistance de plus de six ans à l'influence permanente de nos dissolutions, et la mer libre nous en fournirait, au besoin, d'une date beaucoup plus ancienne.

À l'égard des pouzzolanes naturelles ou artificielles, on n'a remarqué des allures bien franches, bien constantes, en bien ou en mal, que dans le cas de leur combinaison, en bonnes proportions, avec les chaux grasses ; nos bains magnésiques font alors si promptement justice de celles de ces combinaisons qui ont péri ou périraient à nu en mer libre, et produisent, au contraire, sur les autres, des phénomènes de transformations conservatrices si constants, si réguliers dans leur marche progressive, qu'il est impossible de s'y méprendre. On possède à l'appui des exemples qui datent de dix ans.

Mais, lorsqu'on s'écarte des trois genres de composés hydrauliques indiqués, en cherchant à les combiner deux à deux ou trois à trois, on observe, dans la marche des phénomènes, des irrégularités et des faits si opposés aux déductions théoriques en apparence les plus rationnelles, qu'ils déroutent toutes les prévisions. Il faut donc se défier de ces sortes de combinaisons, par cela même qu'elles débütent souvent d'une manière très-séduisante pour finir, à des époques indéterminées, et quelquefois assez tard, par la ruine la plus complète.

D'après ce qui précède, on voit que, des trois composés distincts dont il vient d'être question, celui qui présente le moins de chances certaines de bonne tenue au contact immédiat de l'eau salée, et dont, cependant, l'emploi serait le plus facile et en même temps le plus économique, c'est le simple mortier hydraulique : il n'en est heureusement pas de même des deux autres.

La seule difficulté qui reste à vaincre pour transformer les argiles pures en pouzzolanes spéciales pour l'eau de mer, tient à un problème de cuisson qui n'a jamais donné lieu à des tentatives sérieuses de solution pratique, et dont on ne peut pas dire, conséquemment, qu'il soit impossible ; mais, à défaut d'un moyen facile et économique de cuire ces argiles sous forme pulvérulente, on peut atteindre le même but en les

faisant cuire sous forme de moltes, sans dépasser le rouge cerise répondant à 700 ou 800 degrés centigrades au plus.

- Deux objections plus sérieuses naitraient de considérations relatives aux effets fâcheux que pourraient produire, sur ces gangues pouzzolaniques, les gelées, les dessiccations et imbibitions alternatives à intervalles éloignés, et pouvant donner lieu à la décomposition physique des masses soumises à ces changements de milieu. Nous répondrons à cela que nous n'avons eu en vue que les cas d'une immersion continue, ou seulement interrompue par le court intervalle de temps qui sépare deux marées consécutives ordinaires, car, pour tous les autres cas d'immersion et d'émergence à longs intervalles, nous ne voyons pas qu'on ait à s'en préoccuper, attendu que les maçonneries qui y sont exposées, sont toujours ou peuvent toujours être défendues du contact de l'eau salée par des revêtements imperméables.

Nous n'avons rien dit de l'effet du sable introduit dans ces dernières gangues; cette introduction, le plus souvent indispensable, donnera lieu à des agrégats dont la cohésion physique sera notablement moindre que celle des gangues employées pures; nous ne pensons pas que l'on puisse, par cette raison, y introduire plus de 1 volume 1/3 de sable pour 1 de pâte, composée elle-même de 15 à 18 parties, au plus, de chaux grasse, pesée vive, pour 100 parties de pouzzolane.

Le succès de ces composés demandera, pour le mélange des matières, une perfection dont la pratique ne s'est, jusqu'à ce jour, que très-médiocrement préoccupée. Il est de toute évidence que, s'il reste dans ces mélanges de nombreux grumeaux de chaux disséminés dans les pâtes, ce seront autant de petits foyers d'expansion par leur transformation en chaux sulfatée, laquelle, avant sa dissolution, aura produit, près des surfaces d'abord, et de proche en proche vers l'intérieur ensuite, des soulèvements, causes infaillibles de ruine.

Mais, en attendant que la nécessité et l'expérience viennent à bout de ces difficultés très-surmontables, les ciments ne feront jamais défaut aux constructions à la mer, soit sur les côtes de la Manche, soit ailleurs, et déjà M. l'inspecteur général des ponts et chaussées Féburier a pourvu le port de Saint-Malo d'un ciment artificiel qui résiste parfaitement dans ces parages; or, dans ce ciment, la silice et l'alumine forment les 0,786 de la chaux représentée par 1000. Cette composition se rapproche beaucoup de la catégorie que nous avons signalée comme inattaquable par nos épreuves, et *a fortiori* par la mer libre, catégorie où l'argile (fer et autres substances non compris) varie en quantité de 0,80 à 0,96, pour 100 de chaux.

On pourra se demander s'il n'eût pas été possible d'abrégier le temps des expériences en introduisant dans nos bains d'immersion une dose de sulfate de magnésie plus forte que celle qui a été adoptée? Sans nier cette possibilité, il nous a paru plus sûr, plus rationnel, de s'en tenir aux dosages dont les effets, dans le laboratoire, sont sensiblement

égaux à ceux qu'y produit l'eau de mer naturelle, que de chercher à les exagérer.

Pour compléter ce que nous venons de dire sur les propriétés des chaux et des mortiers hydrauliques, nous donnons ici les résultats d'analyses faites sur un certain nombre de calcaires, ciments, pouzzolanes et autres matériaux hydrauliques.

Pierres calcaires à chaux grasse.

	Spath d'Islande.	Marbre statuaire.	Calcaire du Jura.	Calcaire grossier. de Paris.	Calcaire compacte de Nemours.	Calcaire compacte. de l'Ardeche.
Chaux.....	56,4	55,4	54,6	54,6	54,8	54,1
Magnésie.....	»	0,4	0,9	»	0,9	0,6
Oxyde de fer.....	»	»	»	»	»	0,5
Argile et quartz.....	»	1,0	1,5	1,5	1,0	2,2
Acide carbonique.....	43,6	43,2	43,0	42,9	43,3	42,6

Ces compositions peuvent être représentées de la manière suivante :

Carbonate de chaux.....	100,0	98,1	96,5	98,5	97,0	95,0
Carbonate de magnésie....	»	0,9	2,0	»	2,0	1,3
Carbonate de fer.....	»	»	»	»	»	1,5
Argile et quartz.....	»	1,0	1,5	1,5	1,0	2,2

Pierres calcaires à chaux hydraulique.

	Moyennement hydrauliques.			Très-hydrauliques.			
Carbonate de chaux...	89,2	85,8	83,0	82,5	76,5	80,0	72,5
Carbonate de magnésie....	3,0	0,4	2,0	4,1	3,0	1,5	4,5
Carbonate de fer.....	»	6,2	»	»	3,0	»	»
Carbonate de mangan.	»	»	»	»	1,5	»	»
Argile ou silice.....	7,8	7,6	15,0	13,4	15,2	18,5	23,0

Pierres calcaires à ciment naturel.

	Boulogne-sur-Mer.	Angleterre.	Pouilly.	Argenteuil.
Carbonate de chaux.....	61,6	65,7	57,2	63,0
Carbonate de magnésie.....	»	0,5	3,6	4,0
Carbonate de fer.....	6,0	6,0	6,6	»
Carbonate de manganèse.....	»	1,9	»	»
Argile.....	22,8	24,6	25,2	27,0
Eau.....	6,6	1,3	7,4	6,0

Calcaires magnésiens à chaux maigre. — Impropres aux constructions quand la magnésie est en proportion un peu forte.

Carbonate de chaux.....	88,0	86,0	83,5	77,2	76,2	60,5
Carbonate de magnésie.....	8,0	10,0	13,7	16,1	17,7	34,7
Carbonate de fer.....	»	0,6	»	2,2	»	»
Matières pierreuses.....	5,0	3,2	2,8	5,4	7,0	5,2

(M. BERTHIER.)

ANALYSES DE CHAUX HYDRAULIQUES.

DÉSIGNATION DES CHAUX.	CHLOR.	MAGNÉS.	SILICE.	ALUMINE.	PEROXYDE DE FER.	PRINCIPES INERTES.	INDICE D'HYDRAULICITÉ.	QUOTIENT DE SILICE pour 1,00 d'ALUMINE.
CHAUX NATURELLES.								
1. Chaux du Theil, premier choix....	68,941	0,642	26,069	4,378	traces.	»	0,45	5,25
2. — du Theil, seconde qualité...	77,760	0,541	20,573	1,426	traces.	»	0,28	12,34
3. — de Sassenage (Isère).....	71,989	0,507	23,609	3,893	traces.	»	0,39	5,36
4. — de Paviers (Indre-et-Loire)...	70,850	0,476	18,261	4,997	traces.	0,476	0,33	3,34
5. — de Doué (Maine-et-Loire)....	75,894	0,502	11,474	3,828	2,134	5,640	0,20	2,58
6. — de Blancafort (Cher).....	66,410	0,31	23,84	9,44	traces.	»	0,50	2,44
7. — d'Emondeville (Manche).....	78,400	3,93	11,00	3,67	3,00	»	0,24	1,45
8. — de Grenoble (Isère).....	84,220	»	7,23	4,56	0,95	3,04	0,14	1,58
CHAUX ARTIFICIELLES A ARGILES ORDINAIRES.								
9. Chaux de simple cuisson.....	71,840	»	19,21	8,95	traces.	»	0,39	2,14
10. — de simple cuisson.....	69,130	»	20,85	10,02	traces.	»	0,44	2,08
CHAUX ÉMINEMMENT SILICEUSES.								
11. Chaux de simple cuisson.....	69,440	»	30,56	»	traces.	»	0,44	»
12. — de double cuisson.....	69,440	»	30,56	»	traces.	»	0,44	»
13. — de double cuisson.....	69,920	»	25,06	5,00	traces.	»	0,43	5,01
14. — de simple cuisson.....	69,920	»	25,06	5,00	traces.	»	0,43	5,01
15. Chaux grasse rendue hydraulique par adjonction de ciment.....	69,900	»	16,65	6,90	3,31	3,64	0,34	3,40

(M. VICAT.)

ANALYSES DE POUZZOLANES.

DÉSIGNATION DE POUZZOLANES.	CHAUX.	CARBONATE DE CHAUX.	MAGNÉS.	CARBONATE DE MAGNÉSIE.	HYDRES INERTES.	SILICE.	ALUMINE.	PEROXYDE DE FER.	PRINCIPES SOLUBLES ET VOLATILS.	PRINCIPES ACTIFS SUR 100 PARTIES.
POUZZOLANES VOLCANIQUES.										
Pouzzolane des fouilles de Saint-Paul, à Rome.....	8,30	»	4,70	»	»	45,00	14,80	12,00	14,70	73,30
Pouzzolane de Naples, brune...	8,96	»	»	»	20,00	24,50	15,75	16,30	7,63	49,21
Pouzzolane de Naples, grise...	9,47	»	4,40	»	2,50	42,00	15,50	12,50	13,64	71,37
Pouzzolane de Naples, grise, dite de feu.....	»	19,67	»	6,831	7,303	33,674	14,732	9,465	8,918	48,40
Pouzzolane traass du Rhin.....	2,33	»	1,00	»	8,570	46,250	20,715	5,583	15,550	70,29
Pouzzolane brune de Bessan (Hérault).....	8,70	»	»	»	4,50	38,50	18,35	14,90	15,05	65,55
POUZZOLANES ARTIFICIELLES.										
Pouzzolane d'arène rouge sableuse d'Alger.....	»	»	2,65	»	21,00	45,50	19,33	8,92	1,75	67,48
Pouzzolane d'argile fine ocreuse	»	»	»	»	»	65,50	22,35	10,40	1,75	87,85
Pouzzolane d'argile réfractaire de Paviers (Indre-et-Loire)...	»	»	2,50	»	14,10	49,04	32,56	»	»	83,90
Pouzzolane d'argile blanché...	1,00	»	»	»	»	66,50	35,50	»	»	100,00
Pouzzolane d'argile de la Ranee, à Saint-Malo.....	13,00	8,07	»	»	»	30,50	13,50	4,00	0,93	44,00

ANALYSES DE CEMENTS.

DÉSIGNATION DES CEMENTS.	CHUXT.	MAGNÉSIE.	MATIÈRES INERTES.	SILICE.	ALUMINE.	PÉROXYDE DE FER.	EAU ET ACIDE CARBONIQUE.	ACIDE SULFURIQUE.	PRINCIPES ALCAINS.	PRINCIPES ACTIFS pour 100 de chaux.
CEMENTS NATURELS.										
1. Ciment anglais (Medina)...	43,45	13,95	»	19,50	5,60	12,05	2,50	0,80	2,15	0,90
2. Ciment de Cahors.....	44,45	4,80	»	26,00	12,15	5,50	4,58	1,32	1,20	0,96
3. Ancien ciment de Boulogne (Pas-de-Calais).....	49,28	2,58	4,305	28,020	9,575	5,726	»	0,514	»	0,81
4. Ciment de Pouilly (Côte- d'Or).....	49,60	»	»	26,000	10,005	5,100	7,25	0,850	1,195	0,72
5. Ciment de Grenoble (Isère).	58,08	2,132	»	20,887	13,075	3,026	»	2,80	»	0,65
6. Ciment de Guetary (Basses- Pyrénées).....	58,79	»	»	24,748	9,518	5,902	0,785	0,257	»	0,58
7. Ciment de Vitry-le-Fran- çais).....	55,70	»	»	20,000	9,770	4,330	6,500	0,200	3,30	0,53
8. Ciment d'Urrugue (Basses- Pyrénées).....	63,44	1,11	»	22,75	8,75	3,75	»	0,200	»	0,51
9. Ciment de la Butte-Chau- mont (Seine).....	62,04	2,371	»	22,765	8,254	4,57	»	»	»	0,53
10. Ciment de Zamaya (Espa- gne).....	30,90	»	6,65	25,00	18,55	7,45	7,60	»	3,85	1,44
11. Ciment de Vassy (Yonne).. »	49,50	»	»	17,75	6,80	7,35	3,60	5,00	»	0,91
CÉMENTS ARTIFICIELS.										
12. Ciment de Portland (An- glais).....	63,70	»	»	20,84	6,66	5,30	2,30	1,20	»	0,43
13. Ciment de Portland (Fran- çais).....	61,75	»	»	25,10	7,25	4,50	1,40	»	»	0,52
14. Ciment français avec argile pure.....	55,555	»	»	28,72	15,725	»	»	»	»	0,50
15. Ciment français avec argile pure.....	60,960	»	»	25,40	14,00	»	»	»	»	0,65

(M. VICAT.)

CÉMENTS DITS PORTLAND.

Les ciments surcuits à prise lente, dits Portland, présentent des qualités toutes spéciales qui leur donnent une incontestable supériorité sur tous les produits anciennement connus. Leur emploi est presque aussi facile que celui des mortiers ordinaires, leur adhérence et leur dureté dépassent celles des meilleurs ciments à prise rapide, enfin ils résistent à l'action de l'eau de mer et aux causes habituelles d'altération des mortiers de la manière la plus complète. L'emploi de ces ciments se développe très-rapidement depuis quelques années. Ils remplaceront sans doute avant peu non-seulement les anciens ciments à prise rapide (ciment romain de Vassy, Pouilly, etc.), mais encore, dans beaucoup de circonstances, les mortiers ordinaires, ainsi que les plâtres pour enduits et moulures d'ornement.

Nous donnons ici quelques renseignements sur les ciments portland, en suivant les indications qui nous ont été données par M. Mangon.

Les ciments surcuits à prise lente, réduits en poudre non tassée, pèsent de 1300 à 1400 kilog. le mètre cube. Ils ne font prise qu'en 20 à

30 minutes. Après quelques mois d'emploi, ils supportent facilement 60 à 80 kilog. par centimètre carré. On peut les mélanger, pour faire le mortier, avec 2 à 3 fois leur volume de sable. Leur prix est aujourd'hui de 62 à 72 francs les 1 000 kilog.

La composition des ciments à prise lente est à peu près celle des *chaux limites* de M. Vicat, mais ils doivent leur qualité à une surcuisson poussée jusqu'à un commencement de ramollissement des fragments.

Voici l'analyse d'un échantillon de bonne qualité pris au moment de l'emploi sur les chantiers :

Silice avec traces de sable.....	24,5
Alumine	9,2
Peroxyde de fer	2,3
Chaux	60,4
Magnésie	traces.
Acide sulfurique	0,7
Eau et acide carbonique.....	2,5
Matières non dosées.....	0,4
	100,0.

La présence de l'acide sulfurique à l'état de plâtre nuit à la qualité du ciment; quand la proportion d'acide sulfurique dépasse 15 pour 100, on doit éviter d'employer le ciment dans les travaux à la mer.

On fabrique les ciments surcuits à prise lente avec des calcaires argilo-siliceux d'une composition convenable ou plus ordinairement avec des mélanges de marnes et d'argiles. Dans le premier cas, il suffit de réduire la pierre en fragments de 0^m,05 à 0^m,07 de diamètre et de les cuire au blanc dans un four à chaux ordinaire. Après le refroidissement, on sépare à la main les morceaux convenablement cuits des morceaux entièrement vitrifiés et de ceux qui ne sont pas frittés. On pulvérise grossièrement le produit, puis on le moule à sec à l'aide de meules de moulin. Quand on emploie des mélanges de calcaire et d'argile, on commence par moudre ensemble les matières avec un peu d'eau à l'aide de meules de moulin. On dessèche la pâte obtenue, puis on la réduit en briquettes que l'on traite comme on vient de le dire pour les calcaires naturels.

Les argiles fines recueillies au bord de la mer conviennent très-bien à cette fabrication. La petite quantité de chlorure de sodium qu'elles renferment, facilite la cuisson. Cette observation est maintenant utilisée par un certain nombre de fabricants de l'intérieur des terres, qui ajoutent à leurs mélanges avant la cuisson quelques millièmes d'alcalis.

Quelque grande que soit l'importance des travaux que nous venons d'examiner, la question est loin d'être résolue. Il reste beaucoup à faire ; toutefois, la réponse à attendre de l'expérience est fort longue. S'il ne fallait que quelques mois d'immersion, soit en mer libre, soit dans le laboratoire, pour constater la convenance d'un mortier ou d'un ciment, ou son insuffisance, des expériences faciles répondraient bientôt à la question, mais, malheureusement, des exemples récents prouvent que des mortiers qui avaient pu satisfaire pendant quelques années, sans donner aucun signe précurseur de leur détérioration prochaine, se sont tout à coup décomposés avec une effrayante rapidité.

Cet état d'incertitude, s'il devait durer, ramènerait forcément à l'emploi exclusif de quelques pouzzolanes naturelles tirées de l'étranger.

En effet, l'expérience d'un grand nombre d'années paraît démontrer qu'il existe, dans la catégorie particulière des silicates introduits dans les mortiers, des combinaisons que la mer respecte.

C'est ainsi que certains ciments, certains mortiers à chaux éminemment hydraulique, et enfin les pouzzolanes des environs de Rome, ont résisté, depuis d'assez longues années, à une immersion assez constante, tant dans les eaux de la Méditerranée que dans celles de l'Océan, pour que leur stabilité indéfinie ne soit pas mise en doute.

M. Minard, inspecteur général des ponts et chaussées, frappé de cette exception entre tant de composés de même nature et dont quelques-uns semblent identiques, a cru devoir appeler l'attention des ingénieurs sur les dangers qu'il y aurait, dans l'état actuel des choses, à continuer l'emploi des pouzzolanes artificielles pour les constructions à la mer.

Il fait remarquer que c'est l'association des pouzzolanes naturelles avec des chaux maigres qui a donné les constructions les plus durables, et il conclut à la proscription de la pouzzolane artificielle pour les constructions à entreprendre actuellement à la mer.

Les expériences de M. Féburier, ingénieur en chef, directeur des ponts et chaussées, paraissent démontrer que le traass de Hollande peut donner de bons résultats, à la condition de ne pas l'associer avec des chaux grasses. L'emploi du ciment de Vassy, pour les rejointoiements de parements en moellons destinés à protéger de l'action de l'eau de mer des constructions faites avec des matériaux hydrauliques à pouzzolanes artificielles, paraît, jusqu'à présent, donner de bons résultats ; mais on sait que ce ciment est d'un maniement difficile, et l'expérience doit être prolongée.

Faut-il donc désespérer d'obtenir une solution pratique, relativement à l'emploi des matériaux tirés de notre sol ? cas dans lequel le prix des immenses travaux réclamés par notre commerce maritime et par la défense militaire de nos côtes pourrait devenir exorbitant ; de plus, le sort de ces travaux dépendrait d'une guerre ou de tout autre événement.

Quelques efforts pourraient être tentés dans l'intérêt d'une question

importante, pour répondre aux doutes et aux inquiétudes légitimes exprimés par plusieurs ingénieurs.

M. Vicat, qui ne s'était pas dissimulé les difficultés du problème, s'exprimait, il y a peu d'années, en ces termes :

« Si la cause qui détruit, est simple et bien connue aujourd'hui, celle qui conserve, est, au contraire, complexe, et, jusqu'à ce que tous les agents auxiliaires qui lui viennent en aide, soient connus et bien définis, le problème d'appréciation certain d'un composé hydraulique pour l'eau de mer, indépendamment d'une longue observation, restera insoluble. »

Il ajoutait : « J'espère, néanmoins, que la chimie ne restera pas impuissante devant ces difficultés, et que notre sol nous fournira des matériaux d'un emploi moins cher que ceux auxquels on est forcé d'avoir recours aujourd'hui. »

Espérons que des travaux analogues à ceux de MM. Vicat, Kuhlmann, Rivot et Chatoney, et à ceux de M. Sauvage, ingénieur en chef des mines, qui ont établi l'existence de la silice libre et à l'état gélatineux dans un grand nombre d'argiles, prenant en considération plus qu'on ne l'avait fait précédemment la présence de quelques matières étrangères et soumettant à un examen attentif les différents états que peuvent affecter les éléments qui figurent dans les substances naturelles utilisables pour les mortiers ; espérons que des travaux de ce genre ouvriront la voie à des solutions techniques du problème qu'il s'agit de résoudre.

On sait, du reste, que la société d'encouragement doit décerner dans la séance générale du second semestre de 1865 un prix de la valeur de 10 000 francs à celui qui aurait découvert le moyen de fabriquer, avec des matériaux artificiels et d'un emploi économique, des mortiers hydrauliques capables de résister complètement à l'action de la mer pendant dix ans au moins.

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 inexécutables, et de produire, dans certains cas, un sol artificiel propre aux constructions. Le béton se solidifie au bout d'un certain temps et prend exactement la forme de l'enceinte où on l'a renfermé. On fait varier la composition du béton suivant les usages auxquels on le destine; il est ordinairement formé de 1 volume de mortier et de 2 volumes de pierrailles. Le mélange des matières se fait à bras ou au moyen des machines ordinaires de trituration.

MASTICS.

Les mastics sont employés pour couvrir les terrasses, revêtir les bassins, remplir les joints des matériaux, luter les appareils de physique ou de chimie, etc.

On distingue deux espèces de mastics :

1° Ceux qui s'appliquent à froid à l'état pâteux ou en dissolution dans l'eau, l'alcool, l'éther ou les huiles ;

2° Ceux qui s'appliquent par fusion.

MASTICS S'APPLIQUANT A FROID.

Mastic de Dhil. — Ce mastic est formé de 9 parties de brique pilée ou d'argile bien cuite et de 1 partie de litharge ; ces deux corps sont mélangés ensuite avec de l'huile de lin. Le mastic de Dhil demande sept ou huit jours pour se solidifier. Il convient surtout pour les rejointements des dalles et des pierres de taille. Avant de l'appliquer sur une pierre, on la mouille pour l'empêcher d'absorber l'huile.

Ciment diamant. — Ce mastic sert à recoller la porcelaine et le verre. On l'obtient en faisant une dissolution aqueuse de colle de poisson, à laquelle on ajoute un peu d'alcool, et de la gomme ammoniacque, ou de la résine mastic en dissolution dans l'alcool.

Le mastic au blanc d'œuf est formé d'albumine de l'œuf et de chaux vive réduite en poudre; il résiste à l'humidité et sert à recoller le marbre.

Le *mastic au fromage* est un mélange de fromage blanc avec de la chaux en poudre ; ce mastic devient très-dur ; il est hydraulique.

On prépare un mastic qui devient aussi dur que le grès, en mélangeant 20 parties de sable et 1 partie de chaux vive avec de l'huile de lin litha-gyrée. En remplaçant la chaux vive par 10 parties de carbonate de chaux, on obtient le *ciment mastic*, qui peut être employé comme le ciment romain pour certaines constructions hydrauliques.

Le *mastic de fer*, qui sert principalement à relier le fer et la fonte, est formé de 50 parties de limaille de fer et de 1 partie de sel ammoniac. On ajoutait autrefois à ce mastic une certaine quantité de soufre.

Le *mastic des vitriers* est un mélange d'huile siccative et de céruse ou même de craie.

Le *mastic employé dans la construction des instruments de physique* est un mélange de minium et d'huile de lin.

Les mastics employés pour luter les appareils de chimie sont :

- 1° Un mélange de pâte d'amandes et de colle de farine ;
- 2° Un mélange de limaille de fer, d'argile et de gomme arabique ;
- 3° Un mélange d'argile grasse, de chaux et de blanc d'œuf ;
- 4° Un mélange de plâtre et d'amidon ;
- 5° Un mélange de farine, d'argile et de caoutchouc fondu : ce lut résiste aux acides ;
- 6° Le caoutchouc fondu, dont on se sert pour luter les robinets et les bouchons à l'émeri ;
- 7° Le suif ou un mélange de cire et d'essence de térébenthine ;
- 8° Le kaolin pur.

MASTICS S'APPLIQUANT PAR FUSION.

Le *bitume ou asphalte*, qui est employé en grande quantité pour recouvrir les trottoirs, est un mélange de sable et de bitume naturel, ou même de goudron provenant de la distillation de la houille. Le sable donne à ce mastic assez de dureté pour qu'il ne s'use que très-lentement.

Le mastic qui sert souvent dans la construction des instruments de physique, est formé de 3 parties de colophane, 1 partie de cire jaune, 1 partie de colcothar ; on y ajoute souvent une petite quantité de plâtre en poudre.

On emploie aussi comme mastic fusible la poix ordinaire, la cire à cacheter, qui est formée d'un mélange de différentes substances résineuses colorées généralement en rouge par le vermillon ou le colcothar.

Le *mastic des fontainiers* est un mélange de résine, de suif et de colcothar auquel on ajoute d'ordinaire une certaine quantité de brique pilée.

SILICATISATION.

La grande affinité de la chaux pour la silice sortant à l'état naissant de sa combinaison avec la potasse, a conduit à étudier également l'action des silicates de potasse et de soude sur les pierres calcaires, sur la craie en particulier. On a reconnu, d'abord, que si l'on met à froid de la craie en contact avec une dissolution de silicate de potasse, une portion de la craie est changée en silicate de chaux et une quantité correspondante de potasse en carbonate de potasse.

Lorsque la craie en poudre a été ainsi transformée partiellement en silicate de chaux, la pâte qui résulte de cette transformation, durcit peu à peu à l'air et prend une dureté aussi grande et même plus grande que celle des meilleurs ciments hydrauliques. On obtient ainsi une véritable pierre artificielle qui, lorsqu'elle a été préparée en pâte assez liquide et avec une quantité suffisante de silicate, présente la propriété d'adhérer avec une grande force aux corps à la surface desquels elle a été appliquée.

Lorsque, au lieu de mettre une dissolution de silicates alcalins en présence de craie en poudre, on emploie cette dernière en pâte naturelle ou artificielle suffisamment consistante, il y a également absorption de silice en quantité qui peut varier à volonté : les craies augmentent de poids, prennent un aspect lisse, un grain serré et une couleur plus ou moins jaunâtre, selon qu'elles sont plus ou moins ferrugineuses.

Les immersions peuvent avoir lieu à froid ou à chaud, et quelques jours d'exposition à l'air suffisent ensuite pour transformer la craie ou tout autre calcaire poreux, en un calcaire siliceux d'une dureté assez grande pour rayer quelques marbres ; cette dureté augmente graduellement par le séjour à l'air. 3 à 4 pour 100 de silice absorbée donnent déjà une très-grande dureté à la craie.

Les pierres ainsi préparées sont susceptibles de recevoir un beau poli, mais le durcissement, d'abord superficiel, ne pénètre au centre que si la pierre est suffisamment poreuse. Les craies à grain serré ne durcissent fortement qu'à la surface, parce que l'air ne peut pas pénétrer au centre. Toutefois, pour ces dernières pierres, lorsque la surface durcie est enlevée par le frottement, une autre couche de pierre dure, siliceuse, se forme : pour ce durcissement successif, on arrive à de meilleurs résultats en exposant les pierres à l'air légèrement humide qu'à l'air sec.

Cette silicatisation de la pierre est due à la décomposition du silicate de potasse par le carbonate de chaux, d'une part, et par l'acide carbonique de l'air, de l'autre. Une dissolution de silicate de potasse abandonnée à l'air donne lieu en effet, à la longue, à un dépôt gélatineux et contractible de silice et à une couche de carbonate de potasse. Le dépôt de

silice acquiert avec le temps assez de dureté pour rayer le verre. Deux boules de craie, de même diamètre, de même nature, ont été silicatées dans les mêmes conditions; l'une abandonnée à l'air libre acquiert plus de dureté que la seconde exposée sous une cloche dans une atmosphère débarrassée d'acide carbonique, tant que la pierre est assez poreuse pour absorber une grande proportion de silicate de potasse. Il se forme donc dans la silicatation, une sorte de silicéo-carbonate de chaux hydraté, qui durcit en perdant peu à peu son eau d'hydratation, et en outre, un dépôt contractible de silice, qui ajoute au durcissement de la pierre. Le carbonate de potasse produit à la surface une exsudation presque insensible, qui diminue petit à petit pour disparaître entièrement sans avoir, en aucune façon, altéré la surface. L'emploi de l'acide hydrofluosilicique, a permis de faire disparaître l'inconvénient qui pourrait en résulter, et d'ajouter même au durcissement de la pierre. Les pierres calcaires ainsi préparées prennent un grain serré, un aspect lisse, et peuvent recevoir un beau poli. Le durcissement est singulièrement favorisé par la chaleur, et des calcaires poreux, plongés dans une chaudière à haute pression, contenant un bain de silicate de potasse, présentaient déjà, au sortir de cette immersion, tous les caractères de calcaires siliceux compacts, sans que l'acide carbonique de l'air fût intervenu en aucune façon.

En ce qui concerne les pierres poreuses, on a pu constater que l'action de l'acide carbonique de l'air sur le silicate de potasse suffisait pour opérer à la surface une consolidation des pierres, variable avec la porosité.

L'action du silicate de potasse sur le sulfate de chaux ou plâtre est sensiblement la même, mais elle est plus rapide, et elle a l'inconvénient de donner naissance à du sulfate de potasse qui, en cristallisant, possède la propriété de désagréger les surfaces. La dissolution, dans ce cas, doit être plus étendue afin que l'action soit plus lente et la consolidation suffisante, cependant, pour éviter les effets de la cristallisation du sulfate de potasse.

Ces diverses applications peuvent être faites au moyen de silicate de potasse, présentant la composition du verre soluble, que l'on dissout dans deux fois son poids d'eau. Cette dissolution marque 35° à l'aréomètre de Baumé. Il suffit de l'étendre de 2 fois son volume d'eau pour obtenir le degré de concentration le plus convenable au durcissement.

L'expérience a démontré que trois applications faites à trois jours consécutifs suffisent pour durcir convenablement la pierre. La quantité de dissolution absorbée varie avec la nature de la pierre et sa porosité : la dépense en silicate ne dépasse pas 75 centimes pour les pierres les plus poreuses.

La silicatation des constructions et des sculptures donnait lieu à des colorations diverses qui rendaient, par exemple, les joints plus marqués : la recherche du moyen de remédier à ces colorations a conduit aux résultats suivants. Le silicate double de manganèse et de potasse fournit

une coloration noirâtre applicable aux calcaires trop blancs. En délayant du sulfate artificiel de baryte dans la dissolution siliceuse, on peut faire pénétrer dans la pierre poreuse, avec la silice, un peu de ce sulfate, de manière à blanchir les surfaces trop foncées. Les calcaires poreux, soumis à l'ébullition dans des dissolutions de sulfates métalliques à oxydes insolubles dans l'eau, donnent lieu à la fixation de ces oxydes en combinaison intime avec le sulfate de chaux. Le sulfate de fer donne une teinte rouille plus ou moins foncée; le sulfate de cuivre, une magnifique teinte verte; le sulfate de manganèse, des nuances brunes; un mélange de sulfate de fer et de sulfate de cuivre, une teinte chocolat, etc. Les sulfates doubles ainsi formés pénètrent dans les pierres et en augmentent également la dureté. (M. KUHLMANN.)

M. Fuchs, professeur de minéralogie à l'Université de Munich, avait donné, dès 1842, au célèbre peintre allemand Kaulbach, toutes les indications pour la fixation, au moyen d'une aspersion par le silicate de soude, des peintures à fresque exécutées alors au musée de Berlin. Les recherches de M. Kuhlmann ont permis d'appliquer directement les couleurs au pinceau. Elles s'appuient sur l'observation que l'action exercée par le carbonate de chaux sur les silicates de potasse et de soude, le déplacement de la silice, était également produite par les carbonates de baryte, de strontiane, de magnésie, de fer, par le carbonate de plomb, etc., même par d'autres sels, tels que le chromate de plomb, le chromate de chaux, la plupart des carbonates métalliques, et même aussi les oxydes de plomb et l'oxyde de zinc.

On a cherché d'abord à remplacer, dans l'application des couleurs minérales sur la pierre, l'huile et les essences par des dissolutions de silicate de potasse. Avec la céruse, la formation du silicate de plomb était trop prompte pour permettre l'application de la nouvelle couleur au pinceau. L'oxyde de zinc donne des résultats satisfaisants. Le sulfate artificiel de baryte, qui avait déjà servi pour blanchir les pierres trop foncées, peut encore être utilement employé dans cette circonstance, et fournit par son mélange en forte proportion avec l'oxyde de zinc, une couleur blanche, d'un éclat plus vif, et transparente. Le sulfate de baryte a semblé d'abord ne pas pouvoir être employé seul, mais il a été constaté que, appliqué en couches successives au moyen de la colle-forte ou de l'amidon, ou enfin au moyen d'amidon et de dissolution siliceuse, il couvrirait aussi bien que la céruse et le blanc de zinc dans la peinture à la colle et à l'amidon.

L'emploi des diverses matières minérales colorées, a montré que, sous l'influence du silicate de potasse ou de soude, les mêmes réactions se produisent, que les couleurs altérables par les alcalis ne peuvent être utilisées, mais que l'on peut appliquer les ocres, le bleu et le vert d'outre-mer, l'oxyde de chrome, le jaune de zinc, le sulfure de cadmium, le minium, le noir de fumée calciné, l'oxyde de manganèse, etc.; que les couleurs peu siccatives peuvent être rendues propres à la peinture par

leur mélange avec des couleurs plus siccatives, ou par l'addition de bases blanches très-siccatives; que les couleurs, broyées avec la dissolution siliceuse concentrée, s'appliquent plus nettement sur les pierres silicatées que sur les pierres non silicatées; que, dans ce dernier cas, il est toujours utile d'imprégner, quelque temps avant l'application des couleurs, les surfaces avec une faible dissolution de silicate; que, pour la peinture d'appartement, on peut se contenter du procédé ordinaire de la peinture à la détrempe, puis, pour fixer les couleurs, appliquer, au moyen de brosses larges et molles, à un intervalle de quelques heures, deux couches de silicate de potasse ou de soude à 6° et à 10° de l'aréomètre de Baumé.

(M. KUHLMANN.)

Nous venons de donner le résumé des expériences qui ont été faites sur la silicatation.

Elles présentent, comme on le voit, un intérêt chimique incontestable; mais au point de vue de l'application industrielle, bien des questions restent encore à résoudre, et la pratique seule pourra décider de leur importance.

POTERIES ⁽¹⁾

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 substance que l'on nomme matière *dégraissante*, et qui forme, en s'unissant à l'argile sous l'influence de la chaleur, un mélange homogène pouvant, comme le grès et la porcelaine, éprouver au feu un retrait régulier et une sorte de demi-fusion.

Toute pâte céramique se compose donc d'une substance argileuse plastique et d'une substance dégraissante.

Les principales matières plastiques sont : les argiles, les marnes, la magnésie (silicate de magnésie), le kaolin, les talcs.

Les matières non plastiques ou dégraissantes, sont : le silice, les sables, le quartz, le feldspath, la craie, les os calcinés, les sulfates de baryte ou de chaux.

La nature et la proportion des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique, ont une grande influence sur les qualités des poteries qui sont confectionnées avec cette pâte. Ainsi 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 céramique qui, par la chaleur, peut éprouver une sorte de *fritte*, une demi-fusion.

La potasse et la soude donnent de la fusibilité à la pâte et la rendent propre à la fabrication de la porcelaine en rapprochant sa composition de celle des verres.

PRÉPARATION DES PÂTES.

La préparation des pâtes des différentes poteries fines se compose d'une série d'opérations que nous décrirons sommairement.

(1) Les détails que nous allons donner sur les poteries, sont extraits en grande partie de l'excellent ouvrage de Brongniart sur les arts céramiques.

LAVAGE.

Les argiles sont ordinairement mélangées avec des cailloux et des substances siliceuses qui peuvent nuire à la fabrication. On les enlève en mettant l'argile en suspension dans l'eau. Lorsque les argiles sont très-plastiques, on est obligé d'employer des moyens mécaniques pour les diviser et les mettre en suspension dans l'eau. Le *délayage* des argiles devient beaucoup plus facile quand, après leur avoir fait subir une dessiccation préalable, on les *écrase* pour les réduire en une poudre grossière qui est jetée ensuite peu à peu dans l'eau.

Lorsque l'argile impure est délayée dans une grande quantité d'eau, les matières étrangères tombent au fond de l'eau, qui, *décantée* rapidement, laisse déposer par le repos l'argile purifiée.

BROYAGE.

Les substances qui entrent dans la composition des pâtes céramiques, telles que le quartz, le silex, le feldspath, ont souvent une grande dureté.

Pour les réduire en poudre, on commence par les rendre plus friables, en les faisant rougir et les refroidissant subitement par une immersion dans l'eau froide, puis on les *broie* à la meule.

Les meules employées pour le broyage des matières céramiques sont généralement en grès. Le broyage se fait d'ordinaire avec de l'eau.

On a souvent besoin, dans la fabrication des poteries fines, d'obtenir un broyage plus complet que celui qui peut être obtenu par les moyens que nous venons d'exposer. La division de la matière dans des conditions de ténuité complète s'opère par *porphyrisation* ou friction entre deux corps durs : on commence dans tous les cas par séparer des matières pilées la poussière la plus fine sur laquelle on agit ; on procède par *criblage*.

Lorsque la porphyrisation est terminée, il faut encore soumettre la substance porphyrisée à la *lévigation* et séparer, par *décantation*, de la partie la plus fine, les parties dont le degré de ténuité peut ne pas paraître suffisant.

DOSAGE DES MATÉRIAUX.

Lorsque les matériaux dont le potier doit faire usage, ont été lavés et broyés, ou simplement broyés, si la poterie qu'il fabrique, ne comporte pas les dépenses du lavage, ou plus simplement encore lorsque les matériaux sont employés dans l'état brut sous lequel la nature les présente, si le broyage et le lavage sont jugés inutiles, on procède au *dosage* de ces matériaux.

Le dosage des matières peut se faire, soit au poids, soit au volume : il est fait, tantôt d'une manière grossière, tantôt pour les fabrications soignées comme celle des porcelaines dures, avec une précaution extrême.

MÉLANGE INTIME DES MATIÈRES.

Lorsque les éléments des pâtes céramiques sont amenés à l'état de ténuité qu'on désire, on en opère le mélange par l'intermédiaire de l'eau. Les matières doivent être travaillées 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 des matériaux grossiers, destinés à la fabrication des produits céramiques communs qui ne comportent pas le lavage et le broyage des matières premières, matériaux qui ne se mêleraient que très-incomplètement s'ils se trouvaient en mélange dans une quantité d'eau quelque peu considérable, se fait à l'aide de moyens mécaniques agissant sur des matières pâteuses ne permettant pas le déplacement facile des fragments ou poussières qui les composent.

RESSUAGE OU RAFFERMISSEMENT DES PÂTES.

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 pesanteur, 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 caisses de terre cuite légèrement chauffées. On a aussi proposé l'emploi de sacs de toile imprégnée d'huile, qui sont remplis de pâte liquide et soumis à l'action d'une forte presse. On a fait usage, pour le raffermissement des pâtes à faïences fines, de filtres de laine tendus sur des trémières de fonte dans lesquelles un vide partiel était opéré par la condensation de la vapeur d'une machine.

PÉTRISSAGE.

La pâte, amenée par le ressuage à une fermeté suffisante pour qu'on puisse la travailler, 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, marchant pieds nus sur une aire de bois ou de pierre, qui pétrit la pâte en piétinant du centre à la circonférence: elle prend alors le nom de *marchage*. Pour les poteries autres que la porcelaine, cette opération se fait au moyen de diverses machines, lorsqu'on emploie de grandes quantités de pâte. L'action de ces machines remplace en même temps les opérations subséquentes du battage et du coupage.

Dans les fabrications des poteries communes, telles que celles des briques, des tuiles, de la faïence commune, etc., on emploie la pâte dès qu'elle a subi les préparations précédentes; mais pour les fabrications de

poteries fines, on soumet la pâte au *battage* qui est opéré soit à la main, soit au moyen de machines, et au *coupage* qui est pratiqué ordinairement à l'aide d'un fil de laiton.

POURRITURE DES PÂTES.

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*.

Un 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. Cependant l'utilité de la pourriture des pâtes n'est pas nettement établie; il arrive souvent que dans une fabrique de porcelaine, pour les nécessités de la fabrication, 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 qui ont été faits avec la pâte ancienne.

FAÇONNAGE.

Lorsque la pâte céramique est faite, on procède à la *façon*.

La façon se donne le plus souvent en plaçant la pâte humide sur un tour à potier qui est mis en mouvement par le pied et en travaillant la pièce avec les mains : c'est ce que l'on nomme l'*ébauchage au tour* et l'*ébauchage à la main*. La pièce est alors terminée sur le tour au moyen d'outils nommés *tournassins*, qui sont des lames d'acier tranchantes de formes variables. La pâte qui doit passer au *tournassage*, doit avoir subi un commencement de dessiccation, afin qu'elle puisse s'enlever en copeaux par l'action des outils.

Un grand nombre de pièces s'obtiennent par *moulage*, en comprimant la pâte dans des moules poreux, de plâtre ou de terre cuite. Toutes les pièces rapportées, telles que les anses, les becs, etc., sont moulées séparément et collées avec de la *barbotine* (pâte délayée en consistance de bouillie). Pour certaines pâtes et pour les pièces qui ne présentent pas beaucoup de relief, le moulage s'exécute dans des moules métalliques enduits d'essence de térébenthine, dans lesquels la pâte est comprimée par une presse mécanique : c'est ainsi que l'on confectionne les boutons de pâte céramique. On emploie aussi des machines pour fabriquer les poteries très-communes, telles que briques, tuiles, tuyaux de terre cuite, etc.

Les cornues et les tubes de porcelaine, les grandes plaques pour tableaux, les pièces qui doivent être minces et régulières, sont façonnés par le procédé du *coulage*, qui consiste à couler, dans un moule poreux, une pâte formant une bouillie très-claire; le moule absorbant l'eau rapide-

ment, 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.

Lorsqu'une pièce a été obtenue par moulage ou par coulage, on doit lui faire subir le *réparage*, c'est-à-dire faire disparaître les appendices qui sont nécessaires à la réussite du moulage, gratter les coutures du moule, boucher les traces ou bulles que le démoulage a mises à découvert, percer les jours indispensables à l'usage ou à l'ornementation de la pièce.

On procède à ces diverses opérations par *grattage*, *remplissage*, *évidage*, etc.

Lorsque les pièces ne peuvent pas, par suite de leur forme ou de leur nature, être obtenues d'un seul morceau, le fabricant les façonne par ébauchage et *réparage* distincts; on réunit ensuite ces parties par *collage*.

On donne en général le nom de *garniture* aux becs, anses, manches de divers ustensiles, et le nom plus particulier de *garnissage* au collage des garnitures.

VERNIS.

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 détruire leur rugosité, à masquer la couleur rougeâtre que présente souvent leur pâte, 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 pâte; un vernis trop peu fusible s'étend mal.

Une des conditions 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, car, sans cela, le vernis se fendille et forme des *tressaillures*. Ces tressaillures nuisent beaucoup aux bonnes qualités de la poterie, surtout lorsque sa pâte est poreuse; elles permettent les infiltrations de liquides et de corps gras. 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 employées comme vernis sont, le feldspath, les ponces, le sel marin, les alcalis, l'acide borique, le phosphate de chaux, le sulfate de baryte, les silicates de plomb, l'acide stannique, des sulfates métalliques, les oxydes de plomb, de manganèse, de fer, de cuivre.

Les vernis transparents sont produits par des corps alcalins et vitreux, par le feldspath, l'oxyde de plomb, etc. Les vernis opaques s'obtiennent au moyen de l'acide stannique ou du phosphate de chaux. Les vernis colorés se font en ajoutant des oxydes ou des sulfures métalliques aux vernis transparents ou opaques.

On applique les vernis de différentes manières : lorsque les pâtes sont encore poreuses, et n'ont subi qu'un feu de *dégourdi*, on les vernit en les plongeant dans de l'eau qui tient en suspension les matières qui doivent former la couverte. Si la pâte a été cuite complètement, de manière qu'elle ne soit plus absorbante, on pose le vernis par *arrosement*; le vernis est alors délayé avec de l'eau, de manière à former une bouillie épaisse qu'on étale en la promenant à la surface des pièces. Les poteries communes, qui ne doivent subir qu'une seule cuisson et qui se délayeraient dans l'eau, sont vernies par *aspersion*; on saupoudre les pièces avec du minium, de la litharge ou de l'alquifoux, réduits en poussière.

Quelquefois, on applique le vernis par volatilisation, en dégageant dans le four une vapeur saline ou métallique, comme les vapeurs de sel marin, qui, s'étendant sur les pièces portées à l'incandescence, sont décomposées par l'action de la silice et de la vapeur d'eau, et forment du silicate de soude qui recouvre les pièces d'un enduit vitreux.

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 qui est appliqué sur le biscuit par arrosement ou aspersion.

CUISSON DES PÂTES.

La cuisson des poteries a pour effet de leur donner assez de solidité pour qu'on puisse les manier sans les briser; elle les rend en outre imperméables aux liquides.

L'échelle des températures de cuisson s'étend depuis 50° du thermomètre centigrade jusqu'à 140° du pyromètre de Wedgwood, c'est-à-dire au point de fusion de la fonte.

La forme des fours employés pour cuire les poteries est variable; cependant, pour les poteries fines, telles que la porcelaine, la faïence, on a généralement adopté les *fours à alandier*, du nom des foyers, ordinairement au nombre de quatre, qui sont placés à leur base. Nous donnons dans la figure 144 le dessin du four à deux étages de la manufacture de porcelaine de Sévres.

Ce four est formé de trois *laboratoires* superposés A, B, C, munis chacun de 4 alandiers *a* au premier étage et *d'* au second étage. Le premier laboratoire A est formé par une voûte percée de 25 *carneaux* dont on

bouche à volonté une partie, on les réduit ordinairement ainsi à 14 ; le second laboratoire est également fermé par une voûte percée de 25 carneaux qui sont ramenés à 24. L'enfournement se fait dans le premier laboratoire A comme à l'ordinaire : il faut toutefois noter que, si l'on n'opère pas avec précaution, le tirage, quelquefois très-puissant, peut attaquer les piles à la sortie des feux. L'enfournement du second étage B est plus embarrassant, parce qu'il faut ménager la sortie par tous les carneaux conservés.

La porcelaine crue à dégourdir se place dans le troisième laboratoire C à la manière ordinaire. Ce laboratoire n'est pas voûté et le dégoutti s'y fait bien.

Enfin la cheminée, prolongée au delà du toit, en sorte que la cage de ce four est complètement fermée, est munie d'une trappe à bascule propre à rétrécir à volonté l'ouverture de la cheminée de four et est maintenue par une carcasse de fer.

On donne le nom d'*encastage* à l'opération qui met les pièces en état de subir, sans être déformées, l'action du feu de cuisson. Pour encaster, on place les pièces dans des espèces de supports ou étuis de terre (nommés *cazettes* (fig. 145), et par corruption *gazettes*), qui sont faits de 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 le plus petit nombre de points 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 le bois, la houille, la tourbe et quelquefois le lignite. 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 a soin de placer dans son intérieur de petites pièces nommées *montres*, qui sont de même pâte que les poteries que l'on veut cuire. On retire de temps en temps les montres qui indiquent, par les altérations qu'elles ont éprouvées, l'état de cuisson de la pâte.

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 après la cuisson et très-perméables à l'eau : c'est ainsi que l'on fabrique les vases servant à rafraîchir l'eau que l'on nomme *alcarazzas*. Si la composition des pâtes permet aux molécules de se rapprocher les unes des autres par la cuisson, les poteries éprouvent une diminution de volume qui porte le nom de *retraite*.

La retraite change avec la température de cuisson, la nature des pâtes et le mode de fabrication ; elle varie depuis $1/12$ jusqu'à $1/3$ 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,

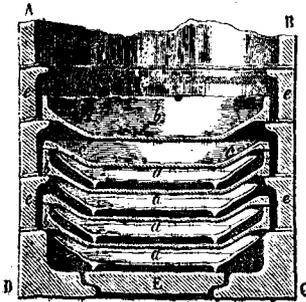


Fig. 145.

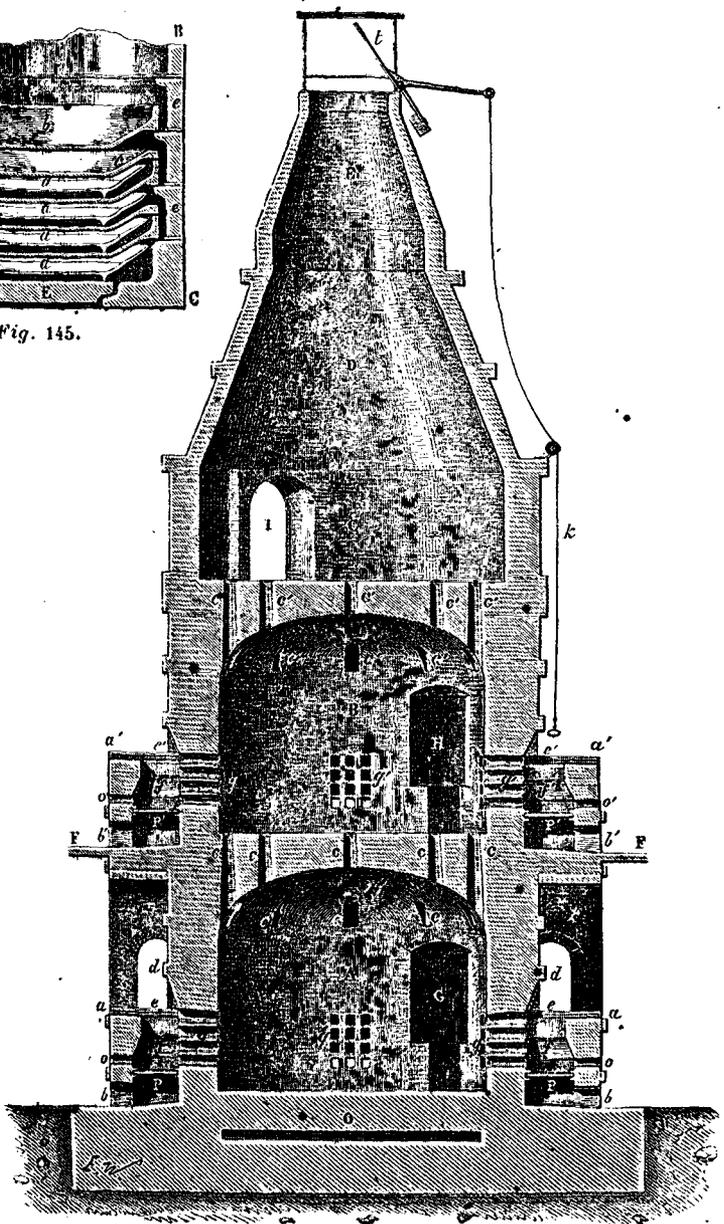


Fig. 144.

pour qu'elle ne perde rien de l'élegance 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 réparties 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 matières 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 ou se décomposant par la chaleur, et par conséquent toute matière organique ;
- 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 ;
- 7° Être 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 l'acide borique, le nitre, le carbonate de potasse, le carbonate de soude, le minium, la litharge, l'oxyde de bismuth.

Dans la décoration des poteries, on distingue d'une part la coloration de leur pâte, et de l'autre l'application de couleurs vitrifiables sur le vernis qui les recouvre.

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 les poteries qui se cuisent à une température très-élevée, telles que la porcelaine dure, n'admettent-elles qu'un nombre de couleurs très-limité, pour la coloration de leur pâte.

Lorsque, au contraire, on donne de la fusibilité à la pâte par l'addition de substances vitrifiables, comme pour la porcelaine tendre ou 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 la porcelaine dure, 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'uranium.

On fait usage aussi, pour la porcelaine dure, de couleurs appelées *couleurs de demi-grand feu* ou *couleurs de moufle dures*, qui se cuisent à une température plus élevée que les couleurs de moufle ordinaires et peuvent recevoir diverses décorations, comme les couleurs de grand feu.

Pour la porcelaine tendre, on peut employer en outre 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 soixante-quinze compositions différentes. Ces couleurs sont broyées avec de l'essence de lavande ou de térébenthine et appliquées 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 moufle ; nous dirons seulement quels sont les corps qui entrent dans les principales couleurs.

Bleu. — Oxyde de cobalt.

Rouge. — Protoxyde de cuivre, pourpre de Cassius, peroxyde de fer.

Vert. — Oxyde de chrome, deutoxyde de cuivre, mélange d'oxyde de cobalt, d'antimoine 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.

Violet. — Oxyde de manganèse, pourpre de Cassius.

Noir. — Mélange d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt.

Blanc. — Email ordinaire.

Le fondant qu'on emploie le plus généralement pour les couleurs destinées à la peinture sur porcelaine, a reçu le nom de *fondant au gris* : on le mêle avec les gris, les noirs, les rouges, les bleus, les jaunes ; on le prépare en fondant 6 parties de minium, 2 parties de sable siliceux et 4 partie de borax. Les couleurs se composent ordinairement de 3 parties de ce fondant et de 1 partie de différents oxydes métalliques, en sorte qu'elles contiennent en général :

Silice.....	16,7
Oxyde de plomb.....	50,0
Borax.....	8,3
Oxydes colorants.....	25,0
	100,0

Les matières qui entrent dans la composition des couleurs, doivent être

préparées avec des précautions particulières. Les unes forment des composés fusibles avec les fondants : tel est l'oxyde de cobalt; les autres conservent la couleur qui leur est propre et sont simplement *fixées* par les fondants : tels sont les oxydes de fer et de chrome. Aussi, dans la préparation de ces derniers oxydes, s'attache-t-on à leur donner la couleur qu'ils doivent conserver après la cuisson. L'oxyde de fer peut fournir des rouges de nuances très-variées, depuis le rouge orangé jusqu'au violet foncé; on obtient ces différentes nuances en calcinant plus ou moins fortement le sulfate de protoxyde de fer.

Les Chinois ne font usage, pour la décoration de leurs porcelaines, que d'un très-petit nombre de couleurs qui sont des silicates alcalins et plombifères colorés par quelques centièmes d'oxydes métalliques. Les rouges sont donnés par l'or très-divisé ou par l'oxyde de fer (dont les Chinois ne connaissent qu'une seule nuance); les bleus, par l'oxyde de cobalt ou l'oxyde de cuivre; les verts, par l'oxyde de cuivre; les jaunes, par l'antimoniate d'antimoine; les noirs, par l'oxyde de cobalt ou l'oxyde de manganèse impurs. L'or employé pour les dorures est mélangé avec $\frac{1}{10}$ de son poids de céruse, qui sert de fondant.

Les couleurs chinoises, contenant très-peu de matières colorantes, doivent être appliquées sous une grande épaisseur; ces couleurs s'écaillent sur la porcelaine européenne, mais elles réussissent très-bien sur la porcelaine chinoise dont la couverte présente une composition particulière, comme nous le verrons plus loin.

Outre les couleurs de moufle dont nous venons d'indiquer la composition, les Chinois emploient des couleurs dures pour fonds, dont quelques-unes n'ont pas encore été reproduites en Europe.

(EBELMEN et M. SALVÉTAT.)

On donne le nom de *lustres métalliques* à certaines décorations dans lesquelles les couleurs participent de l'éclat des métaux, ou dans lesquelles les métaux apparaissent pendant la cuisson avec leur éclat naturel, sans qu'il soit nécessaire de les soumettre au *brunissage*.

Le *lustre d'or* s'obtient en appliquant un mélange d'or fulminant et d'essence de térébenthine à la surface d'une poterie, et en la passant au feu de moufle.

Le *lustre cantharide* présente des teintes vives et brillantes, à reflets verdâtres. Ce lustre est produit par la réduction du chlorure d'argent sous l'influence de vapeurs combustibles. On l'obtient en appliquant d'abord à la surface d'une poterie un mélange de vernis vitrifiable, d'oxyde de bismuth et de chlorure d'argent, en faisant rougir la pièce au feu de moufle, et en l'exposant ensuite dans cet état à la fumée d'un combustible.

L'or qu'on emploie pour dorer la porcelaine, s'obtient en précipitant le perchlorure d'or par le sulfate de protoxyde de fer ou l'azotate de protoxyde de mercure. L'or très-divisé, ainsi produit, est lavé avec soin, puis mélangé avec $\frac{1}{10}$ de son poids de sous-azotate de bismuth qui sert de

fondant. Le mélange est broyé avec de l'essence de térébenthine et appliqué au pinceau ou par voie d'impression.

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.

DIFFÉRENTES ESPÈCES DE POTERIES.

Après avoir présenté des notions générales relatives aux propriétés des pâtes céramiques, il nous reste à examiner les principales espèces de poteries.

Nous diviserons, avec Brongniart, les poteries en sept classes :

Première classe. — Terres cuites, comprenant les briques, les carreaux, les tuiles, les fourneaux de laboratoire, les pots à fleurs, les tuyaux de conduite pour la fumée, etc.

Deuxième classe. — Poteries communes.

Troisième classe. — Faïences communes ou italiennes.

Quatrième classe. — Faïences fines ou anglaises,

Cinquième classe. — Grès cérames ou poteries de grès.

Sixième classe. — Porcelaines dures ou chinoises.

Septième classe. — Porcelaines tendres, *naturelles* ou *artificielles*.

I. TERRES CUITES.

Ces produits céramiques ne sont ordinairement recouverts d'aucun vernis ; leur pâte est souvent hétérogène, à texture poreuse, composée d'argile figuline ou de marne argileuse. Cette pâte est marchée et quelquefois lavée préalablement ; elle est dégraissée soit avec du sable, soit avec du ciment ou des escarbilles de houille.

L'enduit vitreux qui recouvre certaines terres cuites, est généralement plombé. On l'obtient avec le sulfure de plomb naturel (alquifoux).

Le *façonnage* est grossier ; il se fait à la main, et rarement dans des moules.

La *cuisson* se fait à une température très-variable, qui s'étend depuis la dessiccation au soleil jusqu'à la cuisson des grès.

Le *four* est formé en grande partie avec les pièces que l'on veut cuire.

Le *combustible* est la houille, la tourbe ou le bois.

BRIQUES.

Les *briques* sont des matériaux artificiels que l'on emploie dans la construction des bâtiments et des fourneaux.

Les propriétés des briques doivent varier suivant les usages auxquels on les applique. Il faut qu'une brique destinée aux bâtiments soit assez

solide pour être taillée nettement, et cuite à une température élevée, pour qu'elle ne soit pas dégradée par les agents atmosphériques. Une bonne brique pour construction ordinaire supporte une pression assez forte sans s'écraser; elle ne doit pas se désagréger dans l'eau, ni en absorber une trop grande quantité. On apprécie la quantité d'eau que peut absorber une brique, en la pesant avant et après son immersion dans l'eau.

La nature présente souvent des terres qui sont immédiatement propres à la fabrication des briques de construction. Ainsi, à l'embouchure des grands fleuves, on trouve presque toujours de la terre qui convient à la fabrication des briques pour construction; du reste, la *terre franche*, c'est-à-dire la terre végétale jaune la plus commune, convient généralement à la fabrication des briques.

Les briques employées pour la construction des fourneaux doivent être *réfractaires*, et résister pendant longtemps à l'action des cendres du combustible. Les briques réfractaires sont faites avec de l'argile plastique, ne contenant ni gypse, ni calcaire, ni fer oxydé; cette argile est soumise à un lavage qui la débarrasse des corps étrangers qu'elle contient. On la dégraisse avec du ciment qu'on obtient en calcinant cette même argile, et qu'on réduit en poussière. Le sable même le plus pur, mélangé à l'argile, ne fournirait pas de briques infusibles. Une bonne brique réfractaire doit être à peine colorée, parce que l'oxyde de fer, qui colore les briques en rouge, leur donne de la fusibilité.

Les briques se façonnent à la main ou à la mécanique; deux ouvriers, en travaillant à la main, peuvent faire de 6 000 à 7 000 briques par journée de 12 heures.

Les briques se cuisent à la tourbe, à la houille ou au bois. Le fourneau dans lequel les briques sont cuites, est construit presque en totalité avec les briques qui doivent subir la cuisson; la base du fourneau est la seule partie qui soit faite avec des briques anciennes. Un fourneau se compose d'environ 400 milliers de briques; il faut de 20 à 25 jours pour les cuire.

Le procédé flamand, dans lequel les briques sont cuites avec la houille, est plus économique.

TUILES, CARREAUX, ETC.

La fabrication des tuiles et des carreaux a beaucoup d'analogie avec celle des briques, mais elle n'exige pas que la terre soit réfractaire.

Les bonnes tuiles sont imperméables à l'eau, les tuiles poreuses sont constamment humides, les mousses s'y développent facilement et déterminent leur altération.

Pour rendre les tuiles imperméables, on augmente la densité de la pâte; dans le même but, on les recouvrait autrefois d'un vernis plombé que l'on obtenait avec le sulfure de plomb (alquifoux) ou la litharge.

Les *faïtières* sont des tuiles arrondies en demi-cylindre couché.

TUYAUX.

Les potiers en terre cuite confectionnent des tuyaux ou canaux de conduite qui ont des usages très-différents, et qui doivent, par conséquent, être fabriqués avec des pâtes d'une composition spéciale.

Les uns, conduits de chaleur, tuyaux de cheminées, sont destinés à conduire des fluides élastiques qui doivent les échauffer, mais qui n'exercent sur leurs parois aucune pression; les autres sont des conduits d'eau.

C'est surtout, dans ces dernières années, en Angleterre d'abord, en France bientôt après, que la fabrication mécanique des tuyaux de terre cuite pour conduite d'eau s'est considérablement développée : on a demandé pour l'agriculture des tuyaux dits de *drainage*, bien cuits et à bon compte : on les nomme *drains*.

Les tuyaux de drainage, employés généralement, sont en terre cuite; ils ont de 0^m,30 à 0^m,40 de longueur; leur diamètre extérieur varie de 0^m,25 à 0^m,20, suivant le volume d'eau dont ils assurent le débit : leur épaisseur est d'environ 0^m,01. Ces tuyaux s'engagent par leur extrémité dans des tuyaux en terre cuite de 0^m,07 à 0^m,10 de longueur qu'on nomme *colliers*, et dont le diamètre est tel que le tuyau puisse facilement y pénétrer. Ces colliers ne sont donc que des tuyaux plus courts qui se fabriquent exactement comme les drains eux-mêmes.

CARREAUX INCRUSTÉS.

Depuis quelques années l'attention s'est portée sur ces anciens carreaux incrustés qu'on retrouve employés au pavage des vieilles églises. On y remarque de nombreuses inscriptions, qui se composent d'armoiries, de devises, de monogrammes. Il résulte de découvertes faites en Angleterre que la terre argileuse qui servait à faire ces carreaux, était moulée et séchée au soleil assez fortement pour conserver l'empreinte du moule en relief à l'aide duquel on imprimait un dessin quelconque à sa surface. Sur ce dessin en creux, on appliquait une terre d'une couleur différente, ordinairement de la terre de pipe blanche ou colorée; puis on enfournait. Les carreaux, étant une fois placés dans le four, étaient saupoudrés d'une couche mince de minerai de plomb en poudre et de sable blanc très-fin; on obtenait ainsi, par l'action du feu, un vernis vitreux qui ajoutait à leur éclat tout en les empêchant de s'altérer et donnait à l'argile blanche une légère teinte jaunâtre. On nomme *encaustiques* (*encaustic tiles*) ces divers produits.

M. Herbert-Minton, partant des essais de M. Wright, est parvenu à triompher de tous les obstacles que présentait cette fabrication, et il a même obtenu des produits bien supérieurs et plus variés que ceux qui étaient fabriqués autrefois. A la série restreinte des couleurs obtenues

par les potiers du moyen âge, il a ajouté celle du café au lait, du gris, du noir, du fauve, obtenues dans toute la masse, et celles du bleu, du vert, du lilas, du pourpre, placées par couches minces sur la surface et par voie d'incrustation.

Les terres rouges et jaunes, qui font à Stoke-upon-Trent la base de la fabrication, sont extraites du sol même de l'usine.

Lorsque les pâtes ont été broyées et ressuyées convenablement, on les tamise, surtout pour celles qui sont destinées à donner les parties incrustées. La pâte est ensuite raffermie; on l'amène à consistance pâteuse. Un plâtre préparé d'avance et donnant le relief du dessin qu'offrira le carreau, est disposé dans un moule métallique dont les dimensions sont calculées en vue de la retraite qui se produira pendant la fabrication. Ce moule, pour une surface carrée de 38 centimètres, doit en avoir une de 42.

La surface du carreau est faite avec de l'argile de première qualité : elle doit avoir une épaisseur d'un peu plus de 6 millimètres; on la presse sur le sable, qui laisse en creux une empreinte du dessin. Cette première couche est surchargée d'une seconde plus commune, puis d'une troisième, jusqu'à ce que l'épaisseur voulue soit obtenue. Les qualités de terre sont alternées de telle sorte que, en diminuant la dépense, on évite les irrégularités de retrait. Quand la dernière couche a été mise, on donne un fort coup de presse, afin d'obtenir une capacité suffisante : puis on coule dans les creux du dessin les couleurs convenables à l'état de pâtes liquides, de telle sorte que la surface du carreau soit entièrement recouverte. Deux ou trois jours après, on racle la surface du carreau pour enlever les irrégularités; cette opération fait apparaître le dessin, qui ne reçoit sa couleur propre que pendant la cuisson.

Les carreaux ainsi préparés sont portés au séchoir : ils y restent 10 ou 15 jours afin de ne pas présenter de tendance à se fendre. La cuisson dure 60 heures. La combinaison des oxydes se fait avec les pâtes, et les couleurs apparaissent avec les nuances qui leur sont propres. Si le carreau doit recevoir une glaçure, on le trempe dans un vernis spécial, puis on le fait cuire de nouveau dans un four convenablement disposé.

Les dessins bleus et verts sont obtenus par l'addition à la pâte de porcelaine des oxydes de chrome et de cobalt, auxquels on ajoute une certaine quantité de zinc.

(M. SALVÉTAT.)

CREUSETS.

La principale qualité des creusets est de résister à des températures fort élevées.

Les creusets les plus réfractaires sont faits avec un mélange d'argile et de graphite.

On emploie quelquefois des creusets de porcelaine, qui ont l'avantage d'être réfractaires et imperméables; mais ces creusets, d'ailleurs d'un prix élevé, se cassent assez facilement par les variations de température.

Les chimistes emploient souvent des creusets connus sous le nom de *creusets de Hesse*, qui ont l'inconvénient d'être poreux et de laisser passer le nitre et le sel marin en fusion, mais qui peuvent résister à une très-forte chaleur et à des changements brusques de température. Ces creusets sont fabriqués avec un mélange d'argile réfractaire et de sable quartzeux. La grande quantité de silice qu'ils contiennent, les rend d'ailleurs facilement attaquables par l'oxyde de plomb.

Les creusets qui sont fabriqués à Paris et que l'on nomme *creusets de Paris* ou de *Beaufay*, sont de bonne qualité, contiennent moins de silice que les creusets de Hesse, sont moins poreux et résistent plus longtemps à l'action de la litharge.

La pâte des creusets est formée d'argile crue, qui en constitue la partie plastique, et d'argile cuite à une température rouge, qui joue le rôle de matière dégraissante. L'argile cuite peut être remplacée par des escarbilles de coke ou des tessons réduits en poussière. L'argile crue qui est employée dans cette fabrication, est débarrassée des corps étrangers par le tamisage et la décantation.

ALCARAZZAS.

On emploie dans certains pays chauds, et notamment en Espagne, des vases nommés *alcárazzas*, qui servent à rafraîchir l'eau; ces vases laissent suinter à l'extérieur une certaine quantité d'eau qui, en s'évaporant, abaisse la température du liquide.

Les *alcárazzas* sont faits avec une argile qui a été rendue poreuse par l'introduction d'une grande quantité de sable ou d'un corps soluble, tel que le sel marin, qu'on enlève ensuite par l'eau; on les cuit à une température très-peu élevée.

II. POTERIES COMMUNES.

La pâte des poteries communes est homogène, tendre, à cassure terreuse, à texture poreuse; elle est opaque et souvent recouverte d'un vernis translucide.

La couleur de cette pâte est jaunâtre, rouge et quelquefois complètement noire; elle est composée d'argile, de marne argileuse et de sable; l'enduit vitreux qui la recouvre, est principalement plombifère et s'obtient avec du sulfure de plomb naturel (galène, alquifoux), ou bien avec de la litharge; cet enduit est souvent coloré avec de l'oxyde de manganèse ou de l'oxyde de cuivre.

Ces poteries, d'un usage très-répandu, se vendent à des prix fort modiques; la porosité de la pâte leur fait supporter facilement les variations de température. Leur emploi présente du reste plusieurs inconvénients: la couverture en est très-tendre et se laisse facilement rayer par les instruments de table; ces poteries s'empuantissent très-rapidement, et de plus,

tous les acides attaquent leur vernis, qui contient du plomb et du cuivre, et peuvent former des sels vénéneux.

III. FAÏENCE COMMUNE OU ITALIENNE

A COUVERTE OPAQUE.

La pâte de cette poterie est opaque, légèrement colorée, tendre, à texture lâche, à cassure terreuse; elle est recouverte d'un vernis opaque, ordinairement stannifère.

Cette pâte est composée d'argile figuline, de marne argileuse, de marne calcaire et de sable; les argiles qui entrent dans la pâte, sont lavées. Le façonnage est grossier et se pratique sur le tour ou par moulage.

La cuisson de la faïence commune se fait en deux opérations. On la cuit d'abord en biscuit au rouge blanc; on la recouvre ensuite de son vernis pour la cuire de nouveau. Le même four sert à la fois pour le cru et le vernis; le cru est cuit en biscuit dans le haut du four, et le vernis dans le bas. Les pièces sont placées dans des cazettes.

Cette espèce de faïence se fabrique principalement à Paris, à Sceaux, à Rouen, à Nevers, à Lunéville, etc. Elle offre peu de résistance, mais elle supporte assez bien l'action du feu dans les usages domestiques.

La *faïence brune* résiste mieux au feu que la *faïence blanche*.

La porosité et la coloration de la pâte sont corrigées par un vernis stannifère épais et opaque, qui est sujet à tressailler. Souvent même cet émail se fendille et se détache en écailles.

Les faïences pour poêles et panneaux de cheminée, qui supportent une chaleur souvent assez intense, sont ordinairement fabriquées avec un mélange de 2 parties d'argile crue et 1 partie d'argile cuite ou de sable: les grains de sable ou d'argile cuite que l'on introduit dans cette pâte, lui donnent de l'élasticité; mais l'émail ne se dilate pas comme le biscuit et se fendille presque toujours. En ajoutant à la pâte une petite quantité d'un fondant, telle qu'une fritte de potasse ou de soude, ou bien du carbonate de chaux, on peut éviter les gerçures: ce procédé est suivi maintenant dans plusieurs fabriques de grands panneaux de cheminées; il suffit même de mettre sur la pâte ancienne, comme intermédiaire entre le biscuit et l'émail, une couche mince de la pâte plus fusible, pour obtenir une faïence qui ne se gerce pas au feu. (M. BARRAL.)

IV. FAÏENCE FINE OU ANGLAISE

A COUVERTE TRANSPARENTE.

La pâte de cette poterie est blanche, opaque, à texture très-fine, dense

est essentiellement formée d'argile plastique lavée et de silex finement broyé; elle contient quelquefois un peu de craie.

Le vernis est formé de silice, de feldspath, de soude et d'oxyde de plomb. Cet enduit, délayé dans l'eau à l'état de bouillie épaisse, est appliqué par immersion ou par arrosage.

Le façonnage est très-soigné, et les pièces sont minces et légères.

La cuisson se fait en deux opérations. La pâte est d'abord cuite en biscuit à 100° du pyromètre de Wedgwood; le vernis n'est cuit qu'à 20 ou 30° du même instrument. Les fours sont cylindriques; le nombre des alandiers varie de six à douze. On les chauffe au bois ou à la houille; l'encastage se fait dans des cazettes fermées.

Les faïences fines sont estimées, mais elles présentent plusieurs inconvénients dans l'usage; elles ne vont pas au feu; leur vernis est tendre et se laisse entamer par les instruments de fer et d'acier; leur pâte est poreuse et s'empuantit facilement.

Les bonnes faïences fines se fabriquent en France, à Choisy, à Creil, à Chantilly, à Montereau.

Les pipes sont faites avec les mêmes terres que les faïences fines; seulement elles ne sont pas cuites à une température aussi élevée et n'ont pas de couvertes.

V. GRÈS.

On donne le nom de *grès* à une poterie à pâte dense, très-dure, sonore, opaque, à grain plus ou moins fin, de couleur variable. Les grès sont recouverts dans quelques cas d'un vernis vitreux, ou plombifère, ou terreux.

La pâte est essentiellement composée d'argile plastique dégraissée par du sable, du silex, ou du ciment de grès.

Tantôt l'enduit vitreux est salin et produit par la volatilisation du sel marin; tantôt il est plombifère et contient du quartz, du feldspath, de la baryte; souvent on le fait avec des scories de forges, de la ponce, des scories volcaniques.

La cuisson du grès se fait presque toujours en une seule opération: elle exige une température très-élevée, de 120° du pyromètre de Wedgwood, et dure souvent huit jours.

Les poteries de cette espèce sont solides, dures, imperméables sans le secours d'aucun vernis; mais elles ont l'inconvénient d'être fragiles par le choc et les changements brusques de température, et d'aller difficilement au feu.

On distingue, dans ce genre de poterie, les *grès communs* et les *grès fins*.

La pâte des grès communs est toujours jaunâtre, formée d'argile plastique, dégraissée quelquefois par du sable quartzueux et recouverte de craie. Les grès fins diffèrent beaucoup des grès communs par leur com-

position et se rapprochent plutôt de la porcelaine. On les forme avec les corps suivants :

Argile plastique blanche.....	25
Kaolin argileux.....	25
Feldspath.....	50

On colore ces grès avec des oxydes métalliques. Le cobalt les colore en bleu ; les oxydes de manganèse et de fer produisent une coloration noire ; l'oxyde d'antimoine donne le jaune l'oxyde ; de nickel forme le vert pâle.

VI. PORCELAINES DURE OU CHINOISE.

La porcelaine dure est une poterie dont la pâte est fine quoique grenue, dure, translucide ; sa couverte est dure et n'entre en fusion qu'à une température élevée.

La pâte est formée de deux éléments : l'un argileux, infusible, c'est le kaolin, l'argile plastique pure et blanche, ou bien la magnésite ; l'autre est fusible, c'est le feldspath seul, ou bien le sable siliceux, la craie et le gypse, pris séparément ou réunis ensemble de différentes manières.

La couverte consiste en feldspath quartzeux seul, ou mêlé avec du gypse ou de la pâte cuite et broyée.

La pâte est soumise aux manipulations indiquées pour les autres poteries ; mais le travail est exécuté avec plus de soin. Le façonnage de la porcelaine est très-délicat ; à la cuisson, la porcelaine manifeste, plus que toute autre poterie, les plus légères différences de pression qu'on lui fait éprouver en la façonnant.

La porcelaine exige deux cuissons. La première donne ce qu'on appelle le *dégourdi* ; elle a pour objet de raffermir assez la pâte pour qu'on puisse la recouvrir de la couverte par immersion. Cette première cuisson se fait, en général, dans l'étage supérieur du four, à une température de 60° du pyromètre ; elle ne produit pas de changement sensible dans le volume des pièces, mais elle fait perdre à la pâte environ le huitième de son poids.

La seconde cuisson de la porcelaine se fait dans la partie inférieure du four, et exige une température de 140° du pyromètre de Wedgwood. La pâte se ramollit, devient translucide, et subit une retraite considérable.

Les pièces sont placées dans des cazettes faites de terre assez réfractaire pour résister à une haute température. Le four est cylindrique, à quatre ou six alandiers au plus ; on le chauffe avec du bois.

On a essayé récemment dans quelques fabriques de porcelaine de remplacer le bois par la houille ; ces essais ont parfaitement réussi.

La porcelaine dure demande environ trente-six heures de cuisson ; le four doit refroidir pendant six à sept jours.

Une porcelaine bien fabriquée résiste, sans se casser, aux changements brusques de température qui s'étendent de 0° à 100°. Elle doit être d'un blanc de lait sans tache ; son vernis est glacé et uni. Une porcelaine trop argileuse est souvent colorée en jaune. La moindre négligence de l'ébauchage ou du moulage rend les pièces défectueuses. Un feu impur les colore ; un feu trop fort déforme les pièces, fait pénétrer la couverte dans la pâte, les rend rugueuses et les recouvre de petites aspérités. Un défaut de cuisson les rend ondulées.

S'il n'y a pas accord parfait entre la dilatation de la couverte et celle de la pâte, les pièces sont picotées, puis se fendillent : dans ce cas, on dit qu'elles sont *tressaillées*.

Voici la composition de quelques pâtes de porcelaine dure :

	Pâte de service à Sèvres.	Pâte de sculpture à Sèvres.	Pâte de service à Paris.
Kaolin lavé.....	64	»	»
Kaolin caillouteux.....	»	62	80
Craie de Bougival.....	6	4	»
Sable d'Aumont.....	20	17	»
Petit sable.....	10	»	»
Feldspath quartzeux.....	»	17	20

La pâte de service que l'on emploie à Sèvres, présente ordinairement la composition suivante, quand on l'a calcinée au rouge :

Silice.....	58,5
Alumine.....	34,5
Chaux.....	4,0
Potasse.....	3,0
	100,0

La porcelaine de Chine est fabriquée avec des matières premières dont la composition chimique est à peu près la même que celle des matières employées en Europe. La pâte chinoise est un mélange de kaolin et d'un feldspath compacte (pétunsé) dont la composition se rapproche beaucoup de celle de la pegmatite de Saint-Yrieix. Les pâtes employées en Chine contiennent toujours plus de silice et d'alcali que les pâtes françaises, comme le prouvent les analyses suivantes :

	Pâte de service à Sèvres.	Pâte chinoise 1 ^{re} qualité.
Silice.....	58,0	69,0
Alumine.....	34,5	24,6
Oxyde de fer.....	»	1,2
Chaux.....	4,5	0,3
Magnésie.....		0,2
Potasse.....	3,0	3,3
Soude.....		2,9
	100,0	100,5

Cette composition rend les porcelaines de Chine plus fusibles que les

porcelaines européennes; un vase de Chine se ramollit et s'affaisse complètement au feu des fours de Sèvres.

La couverte de la porcelaine chinoise est un mélange de feldspath compacte et d'une forte proportion de chaux, ce qui lui donne une teinte bleu verdâtre et la rend plus fusible que la couverte des porcelaines européennes. (ÉBELMEN et M. SALVÉTAT.)

VII. PORCELAINE TENDRE.

La pâte de cette porcelaine est fine, dense, d'une texture presque vitreuse, dure, translucide, fusible à une haute température. Le vernis en est vitreux, transparent, plombifère et tendre.

Le caractère principal de la pâte de la porcelaine tendre est de contenir une assez grande quantité d'une substance qui lui donne une fusibilité qui la rapproche des substances vitreuses. Cette substance peut être de la soude, de la potasse, des sels alcalins, des sels à base terreuse, du feldspath, etc.

On peut distinguer deux espèces de porcelaine tendre : la *porcelaine naturelle* et la *porcelaine artificielle*; ces deux poteries diffèrent par la nature des matières premières qu'on emploie pour leur préparation. L'ancienne porcelaine tendre de Sèvres et les porcelaines beaucoup moins fines de Tournay, Saint-Amand, etc., appartiennent à la première espèce, et les porcelaines tendres anglaises à la seconde.

PORCELAINE TENDRE FRANÇAISE (VIEUX SÈVRES).

La cuisson de la porcelaine tendre se fait en deux opérations. Les pièces sont d'abord cuites en biscuit; le vernis est appliqué par arrosage, et les pièces sont soumises à une nouvelle cuisson. On se sert souvent d'un four à deux étages; on cuit le biscuit dans la partie inférieure, et le vernis dans la partie supérieure.

La porcelaine tendre peut, comme le grès fin, recevoir dans sa pâte des colorations variées. Le vernis s'incorpore facilement, et forme un glacé brillant et gras, très-recherché.

Pour composer la pâte de la porcelaine tendre de Sèvres, on faisait d'abord dans un four une fritte formée de :

Azotate de potasse fondu.....	22,0
Sel marin gris.....	7,2
Alun.....	3,6
Soude d'Alicante.....	3,6
Gypse de Montmartre.....	3,6
Sable de Fontainebleau.....	60,0
	100,0

On prenait 75 parties de la fritte précédente, que l'on mélangeait avec

17 parties de craie blanche et 8 parties de marne calcaire d'Argenteuil ; pour lui donner une certaine consistance, on la mélangeait avec du savon noir et de la gomme.

Les pièces étaient façonnées par moulage, car la pâte n'était pas assez plastique pour être ébauchée sur le tour ; les pièces rondes étaient ensuite terminées par le tournassage.

Le vernis était formé de :

Litharge.....	38
Sable de Fontainebleau calciné.....	27
Silex calciné.....	11
Carbonate de potasse.....	15
Carbonate de soude.....	9
	<hr/>
	100

PORCELAINE DE TOURNAY, SAINT-AMAND, etc.

On fabrique à Tournay, à Saint-Amand et à Arras, une porcelaine tendre, très-estimée, qui est généralement employée dans les restaurants de Paris.

La porcelaine de Tournay est plus tenace, et résiste mieux aux chocs que la porcelaine dure ; mais elle supporte moins les changements de température.

Voici la composition de la pâte de la porcelaine de Saint-Amand :

Silice.....	75,3
Alumine.....	8,2
Soude.....	5,0
Chaux.....	10,0
Perte.....	1,5
	<hr/>
	100,0

Les matières premières qui entrent dans la composition de cette pâte, sont une marne argileuse, une argile figuline, de la craie et une fritte préparée avec du sable et de la soude.

PORCELAINE TENDRE ANGLAISE.

Cette poterie tient le milieu entre la porcelaine dure et la faïence fine ; elle se distingue de la première par la fusibilité de sa pâte et la nature de son vernis qui est plombifère, et de la seconde par la température de sa cuisson et la dureté de son vernis. La pâte des porcelaines tendres anglaises contient du kaolin et des os calcinés ; elle est assez plastique pour qu'on puisse l'ébaucher au tour.

BOUTONS EN PÂTE CÉRAMIQUE.

La fabrication des boutons en pâte céramique est une industrie toute récente ; il y a douze ans environ, elle prenait naissance en Angleterre.

M. Prosser, le premier inventeur, avait concédé l'exploitation de ses brevets à deux manufactures célèbres, celles de M. Minton et compagnie, à Stoke-Upon-Trent, et celle de MM. Walter Camberlain et compagnie, à Worcester.

Dans le procédé Prosser, la pâte, formée généralement d'éléments fusibles, tels que le feldspath et le phosphate de chaux, afin de donner au bouton cuit une translucidité suffisante, était moulée tout à fait sèche. On lui donnait le liant, indispensable pour le moulage et le maniement des boutons moulés, à l'aide d'un corps gras chauffé à une douce chaleur avec la pâte. La poudre préparée était moulée à l'aide de petites machines à balancier qui frappaient les boutons un à un. Après le moulage, ils étaient placés à la main sur des rondaux en terre cuite et encastés dans des manchons que l'on superposait dans les fours où l'on cuit la porcelaine tendre à la manière anglaise. La cuisson des boutons se opérant, dans ces fours, à feu intermittent, de la même manière que celle des porcelaines qu'on y plaçait en même temps.

En France, la fabrication des boutons est pratiquée actuellement, sur une très-grande échelle : dans la manufacture de Creil, on suit à peu près les méthodes anglaises. A Briare où M. Bapterosses a transporté son établissement de la rue de la Muette, on travaille suivant le procédé dont il est l'inventeur.

M. Bapterosses fabrique deux qualités de boutons : les boutons dits *agate* et les boutons *strass*.

La pâte à boutons *agate* est composée d'une petite portion de phosphate de chaux et de feldspath lavé aux acides pour le débarrasser de l'oxyde de fer. La pâte des boutons *strass* est composée de feldspath pur ; une petite quantité de lait mélangée à la pâte lui donne le liant nécessaire pour qu'elle puisse se mouler après une dessiccation convenable. Une seule presse peut mouler jusqu'à cinq cents boutons à la fois, et l'ouvrier qui la dirige, peut frapper, en moyenne, deux ou trois coups par minute. En tombant de la presse, les boutons viennent se ranger d'eux-mêmes sur une feuille de papier maintenue par un cadre en fer rectangulaire, d'où par un tour de main très-simple et très-ingénieux, ils se trouvent placés sur la plaque de terre qui sert à leur cuisson.

Les fours qui servent à la cuisson des boutons, sont ronds ou rectangulaires ; mais le principe de leur construction est le même dans les deux cas. Le foyer est central comme dans les fours à cristal. Un certain nombre d'arches se partagent l'espace à l'entour du foyer, et chacune d'elles reçoit six ou sept mouffles superposés. La flamme s'élève du foyer jusqu'à la voûte du four, pour redescendre dans chacune des arches, et en circulant tout à l'entour des mouffles jusqu'à des carneaux placés à la partie inférieure et qui vont se réunir dans une cheminée centrale. Les fours ronds de M. Bapterosses ont soixante mouffles. Les fours rectangulaires n'en ont que vingt-huit. Ils peuvent rester au feu plusieurs mois consécutifs sans avoir besoin de réparations.

Chacun des mouffles peut recevoir une plaque en terre réfractaire de la même dimension que la feuille de papier sur laquelle se sont rangés les boutons au sortir de la presse. Quand la plaque est rouge, l'ouvrier vient poser dessus la feuille de papier recouverte de boutons. Le papier brûle et les boutons se trouvent rangés sur la plaque de terre rouge dans la disposition symétrique qu'ils avaient au moment du moulage. Les plaques sont remises au four : elles y restent pendant dix minutes environ, temps suffisant pour la cuisson. On retire la plaque ; on enlève d'un coup de râble les boutons qui la recouvrent, et comme elle a conservé presque toute sa chaleur, elle peut servir immédiatement à une nouvelle opération.

Un four de soixante mouffles, qui peut cuire cinq cents masses de boutons en vingt-quatre heures, brûle dans le même temps environ 6 000 kilogrammes de houille. Un ouvrier est attaché à chaque rangée de mouffles et travaille pendant douze heures consécutives.

En introduisant dans la pâte des boutons différents oxydes métalliques, M. Bapterosses obtient des boutons de couleur teints dans la masse. On a préparé des boutons bleus de nuances diverses avec l'oxyde de cobalt seul ou mélangé d'oxyde de zinc, des verts de diverses nuances avec l'oxyde de chrome, des gris avec l'oxyde de nickel, des bruns avec le chromate de fer, etc.

• Nous devons signaler également la fabrication des boutons peints par impression qui prend chaque jour un nouveau développement. Des cylindres d'acier gravés permettent d'obtenir le transport de la couleur sur un papier d'impression sans fin. L'impression s'effectue par des moyens aussi simples que rapides sur des boutons collés préalablement sur une feuille de papier. Quant à la cuisson des couleurs, elle s'opère dans des fours analogues à ceux qui servent à la cuisson des boutons blancs. Mais ici la température atteint à peine le rouge-cerise, tandis qu'elle s'élève jusqu'au blanc dans les fours à cuire les boutons blancs.

(EBELMEN.)

VERRE.

On donne le nom de *verre* à une substance fusible à une température élevée, cassante, dure, transparente, insoluble dans l'eau, formée par la combinaison du silicate de potasse ou du silicate de soude avec un ou plusieurs des silicates suivants : silicate de chaux, de magnésie, de baryte, d'alumine, de fer, de zinc.

Le silicate de potasse, fondu 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 la chaux et surtout l'alumine la diminuent.

La nature et la proportion des bases ne modifient pas seulement leur fusibilité, mais elles modifient aussi leurs autres propriétés, telles que la dureté, la densité, le pouvoir réfringent, la solubilité dans l'eau, etc. Le verre qui est produit par une partie de silice pour deux ou trois parties de potasse et qui est fusible au rouge cerise, est soluble dans l'eau froide, tandis que celui qui provient de la fusion de parties égales d'alcali et de silice, est bien facilement fusible, mais n'est plus qu'imparfaitement soluble dans l'eau.

Les verres à base de plomb sont caractérisés par leur fusibilité et leur propriété de réfracter la lumière plus puissamment qu'aucun autre. Les verres à base de baryte et d'oxyde de zinc présentent des propriétés analogues à celles des verres à base de plomb.

Lorsque plusieurs de ces silicates se trouvent ensemble, dans un même verre, leurs propriétés originaires sont modifiées : en général, le verre qui en résulte, est plus stable, plus fusible et moins sujet à cristalliser.

Ces faits ont pour le verrier une grande signification : ils démontrent la nécessité d'introduire plusieurs bases dans la *composition* du verre. (On désigne sous ce nom le mélange des matières premières qui servent à faire le verre.) Ils font voir que, pour produire un verre aussi bon marché que possible, exigeant le moins de combustible, comme le verre à bouteille, il convient d'associer un grand nombre de bases, la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'alumine et l'oxyde de fer.

L'addition d'une petite quantité d'acide borique augmente beaucoup la fusibilité des verres. MM. Maëz et Clémandot ont profité de cette propriété pour préparer différents *borosilicates*, entre autres le borosilicate

de zinc, qui présentent des qualités importantes pour l'art de la vitrification.

Le verre est élastique et très-sonore.

Les verres, quelle que soit leur composition, éprouvent, lorsqu'on les chauffe dans certaines circonstances, une altération qui porte le nom de *dévitrification*.

Le verre, chauffé au point de se ramollir et refroidi brusquement, devient très-cassant; lorsqu'il a été soumis à un refroidissement graduel, il peut au contraire résister 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. 146). La masse vitreuse est alors dans un équilibre forcé, qui est maintenu par la solidarité des parties qui forment la surface et qui se détruit lorsqu'on produit un ébranlement et une solution de continuité dans l'enveloppe: aussi les larmes bataviques se réduisent-elles immédiatement en poussière avec une légère détonation, quand



Fig. 146.

on en casse la pointe, tandis qu'elles résistent lorsqu'on en fait dissoudre la pointe dans l'acide fluorhydrique.

Un effet du même genre se produit avec un objet de verre que l'on appelle *fiolle philosophique* (fig. 147).

La *fiolle philosophique* est une espèce de tube court, et épais, fermé par un bout; ce tube s'obtient en refroidissant subitement la masse 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*:



Fig. 147.

aussi le moindre choc appliqué en dedans du tube, une bille, par exemple, qu'on laisse tomber dans son intérieur, suffit pour déterminer la rupture de la *fiolle philosophique*.

Le verre, coulé sur une plaque métallique et complètement refroidi, se brise au moindre choc. Il se divise en une multitude de fragments qui sont quelquefois projetés avec bruit à une grande distance. La rupture est quelquefois spontanée.

Des phénomènes du même genre se produisent dans le verre épais qu'on livre au commerce sans qu'il ait été refroidi lentement.

On doit donc, pour éviter les effets de la *trempe*, soumettre le verre à un refroidissement très-lent, c'est-à-dire à un *recuit*. Le *recuit* s'opère soit dans un four dont la température s'abaisse peu à peu, soit dans de longues galeries chauffées sur un seul point et dans lesquelles on fait

circuler lentement les objets de verre placés dans des caisses de tôle. On enfourne le verre à recuire par l'extrémité la plus chaude de ces galeries, et, par l'autre, on retire le verre recuit et refroidi.

Le verre qui n'a pas été recuit, se fend très-facilement 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 de verre qu'ils façonnent. Lorsque le verre a été recuit, on le coupe avec un diamant à arêtes curvilignes.

Le verre, en passant de l'état liquide à l'état solide, a la propriété précieuse de rester pendant longtemps à l'état pâteux.

L'ouvrier verrier profite de la malléabilité du verre pâteux pour lui donner toute espèce de formes ; il réduit même le verre en fils qui ont la ténuité des fils de soie, et qui peuvent entrer dans la confection d'une étoffe.

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 :

	Densité.
Verre de Bohême.....	2,396
Crown-glass.....	2,487
Glaces de Saint-Gobain.....	2,488
Verres à vitres.....	2,642
Verre à bouteilles.....	2,732
Cristal.....	3,255
Flint-glass.....	3,600

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.

Le flint doit être autant que possible exempt de stries et d'une grande homogénéité, ce qui en rend la fabrication très-difficile. Il en est d'ailleurs de même de toute autre sorte de verre dont la parfaite homogénéité est pour ainsi dire impossible.

Les corps désoxygénants 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 dernier 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.

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 un précipité noir de sulfure de plomb.

(M. CHEVREUL.)

Les dissolutions des sulfures alcalins, et notamment du sulfhydrate

d'ammoniaque, attaquent, au bout de quelque temps, les verres plombés en formant à leur surface une couche noire de sulfure de plomb.

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 de l'acide sulfurique dans une bouteille; cet acide forme des sulfates avec les bases du verre et finit quelquefois par percer la bouteille.

Le verre pulvérisé est altéré par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, à chaud et même à la température ordinaire. Il en est de même du cristal en poudre qui donne immédiatement une liqueur qui, contenant du plomb, noircit par l'addition de l'acide sulfhydrique.

(M. PELOUZE.)

Le verre à bouteilles trop basique est attaqué très-facilement par les acides et souvent même par le bitartrate de potasse contenu dans les vins.

Les objets en cristal bien faits résistent assez bien à l'action de l'eau et des acides, mais les dissolutions fortement alcalines que l'on conserve dans des flacons de cristal, leur empruntent de l'oxyde de plomb.

On sait, dans tous les laboratoires, avec quelle rapidité se soudent les bouchons en verre des flacons dans lesquels on a mis des dissolutions de potasse ou de soude. Cet effet est dû à la formation d'un silicate soluble, alcalin, qui jouit de propriétés adhérentes marquées.

L'acide fluorhydrique attaque tous les verres et produit avec la silice qu'ils renferment, du fluorure de silicium gazeux. C'est à sa propriété d'attaquer le verre qu'est dû son emploi dans la *gravure sur verre*.

DÉVITRIFICATION DU VERRE.

Le verre perd sa transparence quand, après l'avoir fondu, on le laisse refroidir très-lentement et surtout lorsqu'on le soumet à un ramollissement prolongé. Il se change en une matière presque entièrement opaque, connue sous le nom de *porcelaine de Réaumur*.

La connaissance de la dévitrification du verre doit remonter à des temps très-éloignés; car il est presque impossible de ne pas rencontrer du verre dévitrifié dans les creusets que les verriers retirent des vieux fours hors de service. Le refroidissement d'une aussi grande masse de maçonnerie argileuse est nécessairement très-lent, de sorte que les restes de verre abandonnés dans les creusets se trouvent dans des conditions toujours favorables à la dévitrification.

La surface d'une masse de verre fondue dans un creuset de verrerie et soumise dans le four même à un refroidissement très-lent se couvre d'une croûte plus ou moins épaisse et opaque, tandis que dans les parties centrales, on voit des groupes de cristaux aiguillés partant d'un centre commun et formant des sortes de boules ou mamelons suspendus dans une masse transparente.

Réaumur, qui, à diverses reprises, s'est occupé de la dévitrification,

a dirigé plus particulièrement ses recherches vers les moyens de la produire d'une manière complète.

Voici le procédé qu'il a indiqué :

« On mettra dans de très-grands creusets, tels que les gazettes des faïenciers par exemple, les ouvrages de verre qu'on voudra convertir en porcelaine. On remplira les ouvrages et tous les vides qu'ils laissent entre eux, de la poudre faite d'un mélange de sable blanc et fin; et de gypse. Il faudra faire en sorte que cette poudre touche et presse les ouvrages de toutes parts, c'est-à-dire que ceux-ci ne se touchent pas immédiatement et qu'ils ne touchent pas non plus les parois du creuset.

« La poudre ayant été bien empilée, bien pressée, on couvrira le creuset, on le lutera et on le portera dans un endroit où l'action du feu soit forte.

« Quand on retirera et qu'on ouvrira la gazette (Réaumur ne dit pas après combien de temps), on verra les objets qu'elle renferme, transformés en une belle porcelaine blanche. »

Comme on le voit, le procédé de Réaumur n'était pas aussi simple que celui dont il a d'abord été question. Il lui fallait nécessairement prendre des dispositions et des précautions particulières pour conserver les formes des objets dont il voulait opérer la dévitrification.

Réaumur considérait le plâtre calciné comme une des matières les plus propres à changer le verre en une porcelaine blanche. Il attribuait au sable cette même propriété, et il ajoutait que le sable très-blanc, tel que celui d'Étampes, donne avec le gypse une poudre composée qui doit être employée de préférence au plâtre seul ou au sable seul.

Réaumur croyait que les arts tireraient bientôt un parti avantageux de la dévitrification, que celle-ci était appelée à les doter d'une nouvelle porcelaine.

Les premiers travaux de ce célèbre physicien remontent à 1727, les derniers datent de 1739. Depuis lors, on a essayé plusieurs fois d'introduire la porcelaine de Réaumur dans le domaine de l'industrie. On en a fait des bouteilles, des carreaux d'appartement, des porphyres, des mortiers, des vases de diverses formes, des capsules et des tubes destinés à certaines opérations de chimie. On doit citer particulièrement M. d'Arceet parmi ceux qui se sont occupés de cette question.

L'expérience n'a pas jusqu'à présent réalisé les espérances de Réaumur.

Deux circonstances rendent très-difficile la fabrication industrielle, c'est-à-dire économique, des objets façonnés en verre dévitrifié : d'abord et surtout la nécessité de soumettre ces objets à un ramollissement prolongé, qui devient un obstacle considérable à la conservation de leurs formes, et en second lieu la longueur de l'opération, qui nécessite des dépenses très-considérables de combustible et de main-d'œuvre.

On ne peut pas dire cependant que la porcelaine de Réaumur ne recevra jamais d'applications importantes; dès aujourd'hui, il serait pos-

sible de fabriquer des plaques de verre dévitrifié d'un volume assez considérable, imitant la belle porcelaine et pouvant la remplacer avec avantage dans certains cas. Ces plaques, quoique très-dures, peuvent être douces et polies comme les glaces.

Les phénomènes chimiques de la dévitrification ne paraissent pas avoir été l'objet d'une étude approfondie. Cependant, dans le cours de l'année 1830, M. Dumas ayant fait l'analyse comparative d'un verre cristallisé et d'un verre amorphe et transparent, retirés l'un et l'autre d'un même creuset de verrerie, considéra le premier comme une combinaison définie, plus riche en silice et moins chargée d'alcali que le second, et par conséquent moins fusible. Partant de cette analyse, dont le résultat n'était pas contestable, et qui d'ailleurs cadrerait avec les idées émises par Berthollet dans sa *statistique chimique*, sur les cristaux observés dans le verre par Heir, M. Dumas considéra la dévitrification comme une cristallisation du verre due à la formation de composés définis, infusibles à la température actuelle, au moment de la dévitrification. Il admit que cette infusibilité relative est le résultat tantôt de la volatilisation alcaline, tantôt d'un simple partage dans les éléments du verre, les alcalis passant alors dans la portion qui conserve l'état vitreux.

Toutefois, quelques chimistes, et à leur tête Berzelius, ont émis une opinion différente, partagée d'ailleurs par les verriers en général, et qui consiste à ne voir dans la porcelaine de Réaumur rien autre chose qu'une masse vitreuse cristallisée.

Le verre, en se dévitrifiant, ne subit aucune altération, ni dans la nature, ni dans la proportion des matières dont il est formé. Les cristaux agglomérés en forme de boules, isolées les unes des autres en une masse de verre transparente, ne diffèrent pas de celle-ci quant à leur composition. Cela résulte d'un grand nombre d'analyses de verre cristallisé et de verre transparent.

Il est inutile de dire que la composition du verre variant sans cesse, non-seulement dans les verreries différentes, mais encore dans la même fabrique, les analyses comparatives n'ont de signification que pour les verres provenant d'une même fonte.

L'analyse chimique est ici corroborée par une observation physique non moins certaine. Si un changement de composition se produisait dans une masse de verre lentement refroidie, il y laisserait des traces de son existence par des bulles, des stries, par un signe quelconque d'hétérogénéité, tandis que les parties modifiées présentent un éclat, une transparence et surtout une homogénéité parfaites.

Mais, de toutes les expériences, la plus simple comme la plus décisive, pour démontrer que la dévitrification consiste uniquement en un simple changement d'état physique du verre, consiste à maintenir des plaques de verre pesées sur la sole d'un four à recuire jusqu'à ce que la dévitrification soit complète, ce qui a lieu ordinairement après vingt-quatre heures ou au plus quarante-huit heures. Leur poids reste constamment

le même, et si l'on opère sur un verre blanc de belle qualité, il est absolument impossible de distinguer autre chose que des cristaux dans la masse dévitrifiée.

Ces cristaux donnent, par la fusion, un verre transparent, de composition identique avec celui dont ils proviennent. Coulé sur une table de fonte, roulé sous la forme d'un morceau de glace, ce verre subit par un ramollissement prolongé une seconde dévitrification. Les mêmes expériences de fusion et de cristallisation ont été répétées une troisième fois sans que la composition du verre opaque ou transparent ait subi le moindre changement. La seconde et la troisième dévitrification s'effectuent d'ailleurs, comme la première, sans aucun changement de poids dans les plaques vitreuses.

La manière la plus facile et la plus simple de préparer le verre dévitrifié consiste à soumettre à un ramollissement prolongé une feuille de verre à vitre ou mieux un morceau de verre à glace. Au bout d'un temps qui varie selon la nature du verre et la température du lieu où se fait l'expérience, mais qui est en général compris entre 24 et 48 heures, la dévitrification est achevée. La plaque ressemble à un morceau de porcelaine, mais on l'en distingue facilement quand on la brise. On la voit formée d'aiguilles opaques, ténues et serrées, parallèles les unes aux autres et perpendiculaires à la surface du verre. Si l'on retire la plaque du four à recuire avant que la dévitrification soit complète, on observe constamment que la cristallisation commence par les surfaces, pour se propager lentement jusqu'au centre, de sorte qu'on retrouve encore une lame de verre transparent dans l'intérieur de la plaque.

Une ligne ordinairement très-visible marque le point de réunion des cristaux dans les échantillons même complètement dévitrifiés : le long de cette ligne, on remarque quelquefois des noyaux cristallins.

Dans quelques cas rares, la texture fibreuse disparaît et le verre dévitrifié présente jusqu'à un certain point la cassure saccharoïde et l'aspect d'un beau marbre blanc ; quelquefois aussi, les cristaux disparaissent et sont remplacés par une matière qu'on prendrait pour de l'émail.

Le verre à vitre et surtout le verre à bouteille, dévitrifiés en grandes masses dans des creusets, se présentent parfois en aiguilles d'un jaune verdâtre, tantôt petites et courtés, tantôt au contraire longues de plus de 1 centimètre, fortement adhérentes les unes aux autres, entrelacées dans tous les sens et laissant entre elles des vides ou géodes qui les font ressembler, jusqu'à un certain point, à des cristallisations de soufre.

Le verre dévitrifié est un peu moins dense et plus altérable à l'air et à l'humidité que le verre transparent ; sa dureté est considérable, car il raye facilement ce dernier et fait feu au briquet. Quoique cassant, il l'est beaucoup moins que le verre ordinaire ; il est mauvais conducteur de la chaleur. Une plaque de verre dévitrifié conduit très-notablement l'électricité des machines. Elle possède cette propriété à peu près au même degré que le marbre, et à un degré beaucoup plus prononcé que le verre

et la porcelaine. Le verre dévitrifié ne pourrait donc pas être employé comme corps isolant.

On croyait que le verre dévitrifié était devenu presque infusible, que des tubes formés de cette matière se comporteraient presque comme ceux de porcelaine, sous l'influence des hautes températures. Cela n'est pas exact. Le verre cristallisé fond presque aussi facilement que le verre amorphe dont il provient.

Tous les verres à glaces, à vitres et à bouteilles qu'on trouve dans le commerce, peuvent être dévitrifiés. Le cristal lui-même, malgré l'assertion contraire de Réaumur, ne fait pas exception, il se dévitrifie sans que l'oxyde de plomb qu'il contient, s'en sépare. Il prend l'aspect de la porcelaine, mais sa cassure est lisse, homogène, et on n'y remarque plus la texture fibreuse. On a déjà dit que ce dernier changement se produit quelquefois dans les verres ordinaires à base de soude et de chaux.

Les verres à base de potasse, comme ceux de Bohême, subissent la dévitrification beaucoup plus difficilement que les verres de soude.

On a pu exposer pendant quatre-vingt-seize heures, dans la partie la plus chaude d'une étenderie, le borosilicate de potasse et de chaux sans en déterminer la dévitrification. La température était cependant assez élevée pour ramollir ce verre.

Dans les mêmes conditions, le borosilicate de potasse et de zinc a donné quelques signes de dévitrification.

De tous les silicates, celui qui se dévitrifie le plus facilement, est le trisilicate de soude, $\text{NaO}(\text{SiO}^3)^3$.

La dévitrification semble rendue beaucoup plus facile par l'introduction de matières réfractaires ou difficilement fusibles dans le verre pâteux, telles que les cendres de foyer, le sable, et chose bien curieuse, par le verre lui-même réduit en poudre fine, ou par le mélange des matières avec lesquelles on le forme.

L'expérience suivante, faite sur plus de 100 kilogrammes de verre, démontre l'exactitude de cette assertion.

On a laissé dans un four deux pots à moitié remplis de verre fondu, et on a cessé de chauffer ce four : lorsque la matière est devenue pâteuse, on a ajouté dans l'un des pots une *très-petite quantité* de matière vitrifiable ; puis, le four s'étant refroidi lentement et de lui-même, on en a retiré les deux pots. Celui dans lequel rien n'avait été ajouté, contenait un verre transparent ayant à peine subi un commencement de dévitrification, tandis que l'autre était presque entièrement opaque et rempli de noyaux cristallins dans toute sa masse.

Un ou deux centièmes de sable suffisent pour provoquer le même changement dans une masse vitreuse, pourvu que la température de celle-ci ne soit pas trop élevée, ce qu'on reconnaît facilement au peu de fluidité de la matière.

Les verres colorés suivants se dévitrifient comme les verres incolores, sous l'action prolongée de la chaleur :

Le verre bleu au cobalt,
 Le verre vert au chrome,
 Le verre bleu au cuivre,
 Le verre jaune au charbon,
 Le verre noir au fer.

Les scories des hauts fourneaux présentent les mêmes phénomènes de dévitrification que les verres.

M. PELOUZE.

DE L'ACTION DE L'EAU SUR LE VERRE.

Les premières expériences relatives à l'action de l'eau sur le verre remontent aux travaux de Scheele et de Lavoisier.

Ces illustres chimistes démontrèrent, contrairement à l'opinion alors généralement reçue, que l'eau ne se change pas en terre par l'évaporation, que le dépôt d'apparence terreuse qu'elle laisse quelquefois dans les vases en terre dans lesquels on la fait bouillir ou distiller, est dû uniquement à une altération des parois de ces vases.

Voici ce qu'on lit dans la préface du *Traité chimique de l'air et du feu*, par Scheele, ouvrage traduit de l'allemand par le baron Dietrich, à la demande de Turgot qui cultivait la chimie avec passion et auquel aucune science n'était étrangère, dit l'auteur de cette traduction : « J'admets pour certain que l'eau pure en elle-même ne saurait être « convertie, ni par l'air, ni par la nature, en une matière sèche, douée « de toutes les propriétés d'une vraie terre. Je sais parfaitement que l'on « peut obtenir une terre par des distillations répétées et la trituration « de l'eau. Il ne me suffisait pas d'avoir lu ce fait; il fallait par moi-même « que je visse cette merveilleuse conversion. Je pris un quart d'once « d'eau de neige distillée, je la versai dans un petit matras de verre, de « la forme et de la grandeur d'un œuf, pourvu d'un col étroit, long « d'environ une aune : j'y fis bouillir l'eau et bouchai de suite herméti- « quement le matras : je le suspendis ensuite sur une lampe allumée et « j'entretins l'ébullition sans interruption pendant douze jours et douze « nuits. Au bout de douze jours, l'eau avait un œil blanchâtre ; six jours « étant révolus, elle était comme du lait, et, en douze jours, elle parais- « sait épaisse. Tout étant refroidi, je ne remuai point le matras, pour « que la poudre blanche pût se déposer, ce qui n'eut lieu qu'au bout de « deux jours. J'en décantai l'eau, dont les propriétés étaient de dégager « l'alcali volatil du sel ammoniac avec lequel on la mêla ; d'être coagulée « par l'acide vitriolique, de précipiter les solutions métalliques, de ver- « dire le sirop de violette, et de devenir gélatineuse à l'air libre ; la terre « blanche, très-déliée, se comportait comme de la terre vitrifiable mêlée « avec très-peu de chaux. Je cassai le matras, et je trouvai que sa sur- « face intérieure était mate et sans brillant jusqu'à la hauteur où l'eau « bouillante montait ; ce qui ne fut visible que lorsque le verre fut sec. « Pourrais-je donc encore douter que l'eau par une longue ébullition ne

« décomposât le verre? N'ai-je pas ici une véritable liqueur des cailloux :
 « Il s'en faut donc bien que la terre que j'ai obtenue dût son origine à
 « l'eau. Je n'eus pas plus de succès en broyant un peu d'eau distillée
 « pendant deux heures dans un mortier de verre; elle y prit une couleur
 « laiteuse. Lorsque la matière blanche fut déposée, je la décantai; cette
 « eau avait les qualités de l'eau pure, n'indiquant rien d'alcalin. La terre
 « blanche n'était autre chose que du verre pulvérisé. »

Vers la même époque, Lavoisier arrivait aux mêmes conséquences. Il renfermait de l'eau dans un alambic en verre nommé *pélican*, disposé de manière à reporter dans le corps du vase le produit de la distillation qui, par ce moyen, se répétait continuellement.

Après une distillation de 101 jours, le poids total du vase et de l'eau est demeuré le même; mais l'eau ayant été séparée de son sédiment, l'appareil s'est trouvé sensiblement diminué de poids, et l'eau augmentée de la même quantité; enfin l'eau séparée de son sédiment et distillée de nouveau a formé un nouveau dépôt, semblable au premier, qui formait, avec lui, un poids un peu supérieur à ce que le pélican avait perdu; d'où résultent, dit Lavoisier, deux vérités également importantes : la première, que la nature de l'eau n'est pas altérée par la distillation; et la seconde, que le verre est dissoluble dans l'eau. Pendant l'espace de 101 jours, l'alambic de verre n'avait perdu que 17 grains, soit à 0^{es}, 900.

Il résulte de ce qui précède que l'eau altère le verre; mais ce fait, parfaitement établi par Scheele et Lavoisier, avait en quelque sorte été oublié pendant un grand nombre d'années, et les chimistes ne lui avaient pas accordé l'attention qu'il méritait. En 1811, M. Chevreul, dans ses recherches sur la matière colorante du campêche, fit remarquer que l'eau évaporée dans une cornue de verre laisse un résidu qui manifeste son existence sur l'hématine en agissant sur elle comme sur un alcali; il constata que ce résidu, saturé par l'acide sulfurique et évaporé à siccité, laissait une poudre blanche qui avait les propriétés de la silice et fournissait une dissolution contenant un sulfate à base d'alcali fixe. Plus tard, M. Chevreul fit voir dans les verres à base de plomb une altération du même ordre.

Tandis que l'eau froide ou bouillante n'altère qu'avec une excessive lenteur les vases en verre dans lesquels on la maintient en ébullition, et qu'elle agit avec infiniment moins d'énergie encore à froid sur ces mêmes surfaces vitreuses, elle décompose avec une facilité extraordinaire le verre en poudre.

Ainsi une fiole d'un demi-litre de capacité environ perd à peine 1 décigramme de son poids après qu'on y a fait bouillir de l'eau pendant cinq jours entiers, mais si on coupe le col de cette même fiole et qu'on le pulvérise, si l'on fait bouillir la poudre dans le même vase et pendant le même temps, elle subira une décomposition qui représentera jusqu'au tiers de son poids.

D'un autre côté, le même vase, qui aurait contenu de l'eau pendant

des années sans éprouver dans son poids une perte susceptible d'être accusée par la balance, subira, si on le pulvérise, par le simple contact de l'eau froide pendant quelques minutes une décomposition représentant 2 à 3 pour 100 de son poids.

Toutes les sortes de verres qu'on trouve dans le commerce, verre à glaces, à vitres, à bouteilles, cristal, flint-glass et autres verres d'optique, réduites en poudre fine et abandonnées au contact de l'air, se décomposent lentement, absorbent peu à peu l'acide carbonique, et font, au bout de peu de temps, une vive effervescence avec les acides; cette action est quelquefois telle qu'on croirait opérer sur de la craie. La même effervescence se produit sur les acides par l'action d'un mélange d'eau et de verre en poudre qu'on a abandonné à l'air pendant quelques jours. L'eau acide contient une grande quantité de soude et de chaux.

Le verre en poudre fine, bouilli avec de l'eau dans laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique, absorbe ce gaz en quelques instants et fait une vive effervescence avec les acides.

Le verre en poudre, maintenu pendant plusieurs heures en ébullition avec du sulfate de chaux, produit une quantité notable de sulfate de soude.

Cette réaction explique pourquoi les murs et le sol des ateliers dans lesquels on doucit les glaces, se recouvrent toujours d'efflorescences consistant en sulfate de soude. Le plâtre qui sert au scellage des glaces, fournit l'acide sulfurique, et le verre, la soude qui composent ce sel.

Tous les verres, réduits en poudre fine, ramènent instantanément au bleu le papier et la dissolution rouge de tournesol; ils verdissent immédiatement le sirop de violettes; cette réaction est la conséquence de leur altération instantanée par l'eau.

Le cristal en poudre fine, agité pendant quelques instants avec de l'eau froide mêlée avec une très-petite quantité d'acide, donne avec l'hydrogène sulfuré un dépôt noir de sulfure de plomb.

COMPOSITION DES PRINCIPALES ESPÈCES DE VERRE.

Le verre prend des noms différents suivant la nature des bases qui entrent dans sa composition.

Les verres peuvent être divisés en :

Verre soluble. — Silicate de potasse ou de soude.

Verre de Bohême. — *Crown-glass.* — Silicate de potasse et de chaux.

Verre à vitres. — Silicate de soude et de chaux.

Verre à bouteilles. — Silicate de soude, de chaux, d'alumine et de fer.

Cristal ordinaire. — Silicate de potasse et de plomb.

Flint-glass. — Silicate de potasse et de plomb, plus riche en oxyde de plomb que le cristal.

Strass. — Silicate de potasse et de plomb, encore plus riche en oxyde de plomb que le flint-glass.

Email. — Silicate, stannate ou antimonié de potasse ou de soude et de plomb.

Nous donnons, dans le tableau suivant, la composition des principaux verres :

	Verre soluble de Kuhlmann.	Verres solubles.	Verre de Bohême.	Verre à vitres.	Verre à glaces.	Verre à bouteilles.	Crown-glass angl.	Cristal.	Flint-glass.	Strass.	Email.	Crown de Suédois.	Glaces de St-Gobain.
Silice.....	69	69,88	71,6	69,75	75,9	53,55	62,8	56,0	42,5	38,2	31,6	72,1	72,1
Chaux.....	»	»	10,0	13,31	3,8	29,22	12,5	2,6	0,5	»	»	9,7	12,2
Potassé.....	»	30,12	11,0	»	»	5,48	22,1	8,9	11,7	7,8	8,3	18,2	»
Soude.....	31	»	»	15,22	17,5	»	»	»	»	»	»	»	15,7
Magnésié.....	»	»	2,3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	traces
Alumine.....	»	»	2,2	1,82	2,8	6,01	2,6	»	1,8	1,0	»	»	traces
Oxyde de fer.....	»	»	3,9	»	»	5,74	»	»	»	»	»	»	»
Oxyde de manganèse.....	»	»	0,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxyde de plomb.	»	»	»	»	»	»	32,5	43,5	53,0	50,3	»	»	»
Acide stannique.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	9,8	»	»

ANALYSE DU VERRE.

Nous supposons que le verre à analyser ne contient que 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 en dissolution dans l'acide chlorhydrique, devient insoluble; on reprend le résidu par de l'eau légèrement acidulée, qui dissout les oxydes et laisse la silice pure; cette dernière est lavée avec soin, puis desséchée et pesée.

La liqueur, dont on a séparé la silice, est traitée par un excès d'ammoniaque; il se forme un précipité d'oxyde de fer et d'alumine; la chaux reste en dissolution à l'état de chlorure de calcium; on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, qui produit de l'oxalate de chaux insoluble; ce sel, calciné avec de l'acide sulfurique, donne du sulfate de chaux, dont le poids fait connaître la quantité de chaux qui se trouvait dans 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; cette dernière dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer que l'on pèse après l'avoir calciné. 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 à l'état de pureté.

On a dosé de cette manière la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux. Il reste à trouver la proportion de potasse et de soude.

On réduit en poudre 1 gramme de verre, et on le traite dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique, qui forme avec la silice du fluorure de silicium gazeux, et rend le verre attaquant par les acides. 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 ces trois dernières bases par le carbonate d'ammoniaque; la liqueur est évaporée à sec; le résidu calciné légèrement et pesé donne le poids du mélange 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 alors traitée en présence de l'alcool par le chlorure de platine, qui précipite seulement la potasse à l'état de chlorure double de potassium et de platine; ce composé correspond à une quantité de potasse qu'il est facile de calculer. Connaissant le poids de la potasse, on en déduit par différence celui de la soude.

Lorsque le verre à analyser 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 traite le résidu par l'eau, et on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure; ce dernier est transformé en sulfate de plomb par l'acide azotique. Le poids de ce sel fait connaître la proportion d'oxyde de plomb que contient le verre.

Si le verre renferme de la magnésie, on l'attaque par le carbonate de soude; la masse est reprise par l'acide chlorhydrique; on en sépare la silice par la méthode indiquée ci-dessus. On précipite, en présence d'un excès de sel ammoniac, l'oxyde de fer et l'alumine par l'ammoniaque. La liqueur est traitée par l'oxalate d'ammoniaque qui ne précipite que la chaux en présence du sel ammoniac; la liqueur filtrée, soumise à l'évaporation avec un excès de carbonate de potasse, laisse déposer du carbonate de magnésie insoluble qui donne, par la calcination, de la magnésie pure dont on détermine le poids.

La magnésie peut encore être dosée en attaquant le verre par le carbonate de baryte; la silice, la baryte, la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer sont séparés par les méthodes ordinaires; la magnésie, la soude et la potasse restent dans la liqueur à l'état de sulfates.

La dissolution de ces trois sels est traitée par un léger excès d'acétate de baryte ; il se forme par double échange du sulfate de baryte insoluble et des acétates de magnésie, de potasse et de soude, qui sont solubles. La dissolution de ces derniers sels est évaporée à sec, et le résidu est calciné au rouge dans un creuset de platine ; on obtient un résidu formé de carbonates alcalins, de magnésie et de carbonate de baryte. Ce résidu est traité par l'eau ; les carbonates alcalins seuls se dissolvent ; on les évapore avec un excès d'acide sulfurique, et on calcine au rouge vif : les sulfates acides se changent en sulfates neutres qui sont analysés par les procédés ordinaires.

Le résidu, laissé par l'eau après la calcination des acétates, qui se compose de magnésie et de carbonate de baryte, est repris par l'acide sulfurique faible, qui ne dissout que la magnésie. On évapore cette dissolution à siccité, et on calcine au rouge sombre le sulfate de magnésie, pour le débarrasser de l'acide sulfurique en excès. Le poids de ce sel neutre indique la quantité de magnésie contenue dans le verre.

Les méthodes que nous venons de décrire pour analyser les verres, s'appliquent à l'analyse de la porcelaine et de la plupart des substances siliceuses.

Lorsqu'on a seulement pour but d'apprécier les quantités de chaux et de soude ou de potasse contenues dans un verre, on suit le procédé suivant qui est d'une exécution facile et rapide.

On introduit quelques grammes de spath-fluor et d'acide sulfurique concentré dans un creuset de platine ; puis, on place, au moyen d'un support et vers le milieu du creuset, une capsule mince également en platine contenant un poids connu, par exemple 1 gramme et demi ou 2 grammes, de verre porphyrisé, puis légèrement mouillé avec quelques gouttes d'eau.

On surmonte le creuset de son couvercle et on l'expose à une très-douce chaleur (60 à 80°) sur un bain de sable pendant 5 ou 6 heures.

De temps en temps, on remue le mélange avec un fil de platine et on y ajoute un peu d'eau. Quand ce mélange a pris un aspect gélatineux et qu'il est devenu homogène, c'est un signe que le verre est complètement attaqué par l'acide fluorhydrique.

On verse alors dans la capsule un léger excès d'acide sulfurique, on la remplace dans le creuset et on élève peu à peu la température du bain de sable.

Quand la matière contenue dans la capsule paraît sèche, on retire celle-ci du creuset et on l'expose à une chaleur très-élevée pour chasser l'excès d'acide sulfurique et produire des sulfates neutres de soude ou de potasse et de chaux dont on constate le poids.

Le mélange est ensuite traité par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique dans lequel il doit se dissoudre.

On le neutralise par un excès d'ammoniaque et on en précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux calciné d'abord seul,

puis avec de l'acide sulfurique, donne un résidu de sulfate de chaux dont le poids fait connaître celui de la chaux.

La proportion de sulfate alcalin s'obtient en déduisant le poids du sulfate de chaux de celui du mélange des sulfates.

Si le verre contient à la fois de la soude et de la potasse, il faut, pour en connaître les proportions respectives, opérer comme il a été dit ci-dessus.

FABRICATION DU VERRE.

Les matières qui entrent dans la fabrication du verre, sont ordinairement la silice, le carbonate de soude ou le carbonate 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 très-élevée, on mélange le sulfate de soude avec une certaine quantité de charbon qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique, et facilite la formation du silicate de soude. On emploie en général 1 partie de charbon pour 17 à 20 parties de sulfate de soude.

Les matières vitrifiables, pulvérisées, intimement mélangées en proportions convenables et additionnées d'une certaine quantité de débris de verre (*calcin, groisil*) provenant d'opérations antérieures, sont enfournées dans des *creusets, cuvettes* ou *pots*, en terre réfractaire, placés dans le four à fondre qui a été chauffé préalablement au rouge blanc. A mesure que la fusion s'opère, la matière diminue de volume, de sorte qu'il faut faire plusieurs enfournements successifs pour avoir à la fin de l'opération des creusets bien pleins.

Les matières en fusion sont remplies de bulles de gaz qui se dégagent à mesure que les combinaisons s'achèvent. La pâte s'éclaircit peu à peu et devient transparente. Pour chasser autant que possible les bulles qui se produisent constamment, on maintient le verre fondu à une température très-élevée; c'est ce qu'on appelle l'*affinage*. Puis on laisse baisser la température pour permettre au verre de prendre la consistance nécessaire pour pouvoir le travailler.

Les matières à vitrifier étaient autrefois *frittées* préalablement dans des fours avant d'être soumises à une température d'un rouge blanc, dans des creusets de terre réfractaire. Cette opération a été presque partout abandonnée.

Indépendamment des bulles, le verre peut contenir des *nœuds blancs*

des *filandres*, des *stries*, des *cordes*. Les nœuds blancs sont des parcelles de sable non fondu ; les stries, les cordes, les filandres proviennent d'un défaut d'homogénéité dans la masse vitreuse, et sont dues à une *fusion froide* ou à un mélange imparfait des matières avant leur enfournement.

Le verre le plus exempt de bulles, en apparence, en contient d'infiniment petites qui échappent parfois à l'œil nu. Ces bulles grossissent prodigieusement quand le verre n'a pas été recuit au moment même où il était encore très-chaud. Si un ouvrier cueille dans le même creuset deux boules de verre, de 6 à 10 centimètres de diamètre, et en apparence exempts de bulles, s'il fait recuire l'une des boules, tandis que l'autre se refroidit rapidement en plein air, la boule recuite ne renfermera que des bulles presque imperceptibles, tandis que l'autre sera parsemée de bulles énormes, dont quelques-unes pourront avoir jusqu'à 20 millimètres de diamètre. Ces dernières ont grossi à vue d'œil pendant le refroidissement du verre, et ont eu pour origine des bulles très-petites, qui existaient dans la masse de verre fondu.

Certains corps étrangers, contenus dans les sels alcalins employés à la fabrication du verre, peuvent nuire à sa transparence. Tels sont les sulfates qui restent dans la masse vitreuse par suite d'une fusion froide, et forment ce que l'on appelle le *fiel de verre* ou *sel de verre*.

Les chlorures, étant volatils, ne donnent pas d'opacité au verre.

Lorsque le sable employé dans la fabrication du verre est fortement ferrugineux, l'oxyde de fer se réduit sous l'influence du charbon que l'on ajoute pour décomposer le sulfate de soude, et forme un silicate de protoxyde de fer qui donne au verre une teinte verte très-foncée. On blanchit ce verre en transformant le protoxyde de fer en sesqui-oxyde, qui forme un silicate à peine coloré. On emploie dans ce but le peroxyde de manganèse, qui porte à cause de cet usage le nom de *savon des verriers*.

Le peroxyde de manganèse ne doit pas être employé en excès ; il donnerait au verre une teinte violette.

En résumé, pour éviter les défauts ordinaires du verre, il faut purifier avec soin les matières premières que l'on emploie dans la fabrication, et surtout produire dans les fours une température aussi élevée que possible. C'est là le seul moyen d'obtenir en verrerie de bons produits.

GRAVURE SUR VERRE.

On se sert pour graver sur verre, ainsi que nous l'avons déjà dit tome I^{er}, page 409, de l'acide fluorhydrique à l'état gazeux ou à l'état liquide. Il est, du reste, préférable de l'employer sous cette dernière forme.

L'acide fluorhydrique est préparé par les procédés ordinaires, en chauffant dans une cornue de plomb, une partie de fluorure de calcium pulvérisé et trois parties et demie d'acide sulfurique concentré ; l'acide est

étendu du tiers ou de la moitié de son volume d'eau, et conservé dans une bouteille de plomb ou mieux de gutta-percha. Le verre que l'on veut graver, est enduit d'un vernis de cire et de térébenthine qui est appliqué à chaud à l'aide d'un pinceau. Pour les dessins qui doivent offrir une certaine finesse, on se sert de l'huile de lin siccative. On trace le dessin avec une pointe, comme pour la gravure à l'eau-forte. La transparence du vernis à l'huile de lin permet facilement de le décalquer. La partie enduite de vernis est entourée d'un bourrelet en cire et l'acide doit rester en contact avec le verre pendant un temps plus ou moins long, selon la profondeur des tailles qu'on veut obtenir. On lave à l'eau, puis à l'essence ou à l'alcool, pour enlever le vernis.

Le verre n'est attaqué que dans les parties qui ont été dénudées par le burin.

M. Guignon de Metz applique sur le verre enduit d'une légère couche d'essence de térébenthine un dessin découpé à jour, en métal ou sur papier, une dentelle, etc. Il tamise à sa surface une poudre fine de bitume de Judée et de mastic en larmes : le patron est enlevé avec soin ; puis le verre est chauffé légèrement, de manière à fondre la poudre répandue dans les jours du dessin qui, par conséquent, se trouvent préservés de l'action de l'acide, qu'on fait mordre pendant 30 à 40 minutes, et qui n'attaque que le verre sur lequel adhéraient les parties pleines du dessin. Ce procédé est très-rapide; en le suivant, deux ouvriers peuvent graver dans une journée jusqu'à 20 mètres superficiels de verre à vitre ou de glace.

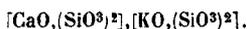
(M. PÉLIGOT.)

Avec les verres doublés, on obtient par ces procédés des dessins rouges, bleus, etc., sur des fonds blancs. On sait que ces verres sont composés de verre incolore recouvert d'une couche très-mince de verre coloré. Ce mode de gravure est fort employé en Angleterre pour faire des enseignes transparentes sur lesquelles les lettres se détachent en blanc ou en couleur. On s'en sert également pour la peinture sur verre; la partie blanche corrodée pouvant recevoir ensuite au feu de moufle des couleurs variées.

VERRE DE BOHÈME.

Ce verre, remarquable par sa légèreté, est un silicate double de potasse et de chaux ou d'alumine.

Dans le verre de Bohême, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène des bases comme 6 : 4. Ce verre peut être représenté par la formule suivante :



Nous emprunterons à un travail récent, publié par M. Péligot, les détails suivants sur la fabrication du verre en Bohême :

Des conditions privilégiées ont donné à la fabrication du verre en Autriche un large développement.

Favorisée par une expérience déjà fort ancienne dans cette branche de

fabrication, par l'abondance et la pureté des matières premières, par le bas prix de la main-d'œuvre, la Bohême est depuis longtemps en possession d'une supériorité que, sous plusieurs rapports, nul autre pays ne peut lui contester.

La plupart des verreries de Bohême sont situées au milieu de grandes forêts de sapin qui alimentent leurs fours, et qui sont la cause principale de leur existence. L'aspect de ces établissements est misérable ; presque tous sont construits en bois. La plupart appartiennent au seigneur qui possède tout le pays, et qui, ordinairement, s'est chargé de leur construction, laquelle ne coûte pas au delà de 40 à 50 mille francs pour une verrerie à deux fours avec ses dépendances. Il loue son usine pour un temps plus ou moins long, en assurant à son fermier le combustible à un prix déterminé d'avance pour toute la durée du bail.

Quand la verrerie a dévoré le bois qui se trouve autour d'elle, elle se transporte dans une autre partie de la forêt, où elle reste jusqu'à ce que son aliment journalier cesse de nouveau de se trouver à sa portée.

Le bas prix du combustible est la cause première de la fabrication du verre en Bohême. Fabriquer du verre est, pour le propriétaire, l'unique manière d'exploiter ses forêts. Dans l'Amérique septentrionale et en Hongrie, on tire parti du bois en l'incinérant pour en extraire de la potasse ; en Bohême, on l'exploite pour faire du verre. Dans ce pays, le stère de bois de sapin, rendu à la fabrique, vaut, en moyenne, 1 franc 50 cent. En France, il coûte 8 à 9 francs dans les établissements placés dans les meilleures conditions.

Ces forêts donnent également de la potasse à très-bon marché. Le verrier ramasse à proximité de ses fours du quartz hyalin de très-belle qualité, et un calcaire saccharoïde qui, par la cuisson, lui fournit d'excellente chaux. Ce sont là les éléments du verre blanc de Bohême : on ne fabrique qu'accidentellement, et dans un très-petit nombre d'établissements, le cristal à base de plomb. Si l'on ajoute à ces conditions favorables le prix de la main-d'œuvre, qui est trois à quatre fois moins élevé dans ce pays qu'en France, qu'en Belgique et qu'en Angleterre, on comprendra l'importance que cette industrie a acquise dans cette contrée, sans que cette importance témoigne beaucoup en faveur de l'opulence du propriétaire, de l'aisance de ses fermiers, et surtout du bien-être de la population ouvrière du pays.

L'organisation de l'industrie du verre, en Allemagne, diffère beaucoup de ce qu'elle est en France. Tandis que, chez nous, elle est concentrée dans un petit nombre de manufactures, dans la monarchie autrichienne, elle se trouve disséminée dans 350 à 400 établissements, dont la moitié environ sont situés en Bohême ; on compte dans ce dernier pays environ soixante-dix raffineries de verre, dans lesquelles le verre qui provient d'usines situées au milieu des forêts, dans des localités isolées, est transporté à l'état brut dans des centres de population, dans lesquelles il reçoit la taille, la gravure, la dorure et les ornements si variés qui carac-

térisent les verres de Bohême. On peut dire qu'en Autriche, la fabrication du verre est une dépendance de l'industrie agricole, comme est chez nous, dans le Nord, la fabrication du sucre et de l'alcool.

Les diverses sortes de verres fabriqués en Autriche sont évaluées à plus de 45 millions de francs. En 1852, l'exportation de la gobeleterie fine et commune s'est élevée à 16 millions de francs.

Le verre de Bohême rivalise avec le cristal pour le mérite de sa fabrication, et avec la gobeleterie commune pour son bon marché. Il a beaucoup de dureté et d'éclat; il reçoit par la taille un très-beau poli; il est très-bien fondu, remarquable par son homogénéité et son parfait affinage.

Sa teinte est habituellement légèrement jaunâtre, malgré les soins qu'apportent les Bohèmes à exclure de leurs matières premières les divers oxydes colorants qu'elles peuvent contenir. Quelques marchands du pays croient qu'il a la faculté de prendre une teinte jaune plus marquée à l'air ou à la lumière; ce qui les conduit à conserver leurs verres soigneusement enveloppés dans des armoires obscures. La réalité de ce fait est contestée par d'autres.

En raison de la proportion considérable de silice qu'ils renferment, les verres de Bohême sont fabriqués à une température très-élevée; comme ils sont difficilement fusibles, ils se prêtent mieux que tous les autres à recevoir des décors au feu de moufle. Ils résistent parfaitement à l'action des agents chimiques. Les verres allemands, pour les laboratoires de chimie, sont d'une qualité très-supérieure à celle des verres de même usage qu'on fabrique chez nous. Nous n'avons pu obtenir encore de nos verriers qu'ils fissent couramment pour nos laboratoires des ustensiles en verre, notamment des tubes pour les analyses organiques, d'une qualité équivalente à celle des verres allemands.

Les Bohèmes excellent dans la fabrication des verres colorés dans la masse; la plupart des couleurs actuellement en usage en France ont été découvertes par eux. Le prix de leurs verres de couleur n'est souvent pas plus élevé que celui des verres blancs. Ils excellent surtout pour la gravure du verre. Presque tous les bons graveurs employés dans nos verreries viennent de la Bohême.

Les verres blancs fabriqués en Bohême présentent, en général, d'après les analyses de M. Péligot, la composition suivante :

	1	2	3
Silice.....	77	76	75
Potasse.....	14	16	13
Chaux.....	8	7	9
Alumine et oxyde de fer.....	1	1	3
	100	100	100

Il est évident que ces verres ont été fabriqués avec des matières employées sensiblement dans les mêmes proportions.

En supposant que les matières premières soient pures, les proportions de la composition seraient à peu près les suivantes :

100	parties quartz pulvérisé.
13 à 15	— chaux éteinte.
28 à 32	— carbonate de potasse.

Cette composition se rapproché beaucoup de la suivante, qui a été communiquée à M. Pélégot dans une des verreries situées aux environs de Gratz en Bohême :

100 parties quartz pulvérisé.
17 — chaux éteinte.
32 — carbonate de potasse.
1 — Oxyde de manganèse.
3 — Arsenic blanc.

Groisil ou débris de verre, le tiers ou la moitié de la composition.

Les fours de fusion sont de petite dimension ; leur voûte est ordinairement construite d'une seule pièce, en argile damée. Ils sont elliptiques, et leur flamme, après avoir circulé librement autour des pots qui sont au nombre de sept à huit, se dégage dans un second four rectangulaire destiné à la cuisson des pièces, à celle de la chaux, ou bien servant à chauffer le quartz, qu'on étouffe pour le rendre friable. Dans beaucoup de verreries, la chaleur perdue se dégage en sortant de cette arche dans deux carcasses, fermées par des portes en tôle, qui reçoivent le bois à dessécher ; ce bois est placé sur un châssis tournant qui rend plus faciles son introduction et sa sortie de l'étuve, quand il est sec. Souvent le bois est simplement empilé et desséché sur la plate-forme du four à recuire les pièces.

Les pots ou creusets reposent sur un siège elliptique en terre réfractaire ; ils ont été introduits par le foyer qui est en contre-bas du sol, et auquel on arrive par une voûte souterraine. Souvent le four a deux foyers, dans lesquels on brûle des bûches de sapin de 1^m,30 de longueur ; il a ordinairement 2 mètres sur 1^m,50 de diamètre intérieur. La plupart des verreries ont deux fours, dont l'un est en activité et l'autre est en réparation.

Les pots sont de petite dimension ; ils ne reçoivent chacun que 55 à 70 kilogr. de composition, dont la fusion exige au moins dix-huit heures d'un feu très-vif. Le travail du verre fondu se fait en douze heures. La verrerie fait cinq travaux par semaine.

En France, la fabrication du cristal dont les produits sont similaires par leurs usages et leur fabrication, repose sur des conditions bien meilleures sous le rapport de l'emploi du temps. Un four à cristal reçoit huit creusets, et chaque creuset fournit 125 à 150 kilogrammes de matière fabriquée. La fonte ne durant que douze heures, la cristallerie fait six travaux par semaine. Aussi, tandis qu'un four de Bohême ne produit par semaine que 1 000 kilogrammes de verre marchand, un four français en produit 6 à 7 000 kilogrammes.

Les Bohèmes économisent le verre avec une habileté surprenante. Pour le cueillir, une canne, ordinairement très-légère, est introduite dans le creuset par l'ouvreau, devant lequel se trouve le creuset qui sert au travail de l'atelier. Chaque atelier ne se compose que d'un souffleur et de son aide. L'outillage en est des plus simples. Plusieurs cannes et tiges de fer pleines; une auge contenant de l'eau pour refroidir le verre, avec une sorte de fourché fixée à l'une de ses parois; une plaque de fonte (*marbre* ou *madre*) qui sert à parer le verre; une autre auge qui reçoit les débris de verre; une palette en bois dont une surface est concave et qui, étant mouillée, sert à arrondir le verre; de grossiers ciseaux à longues branches, destinés à découper les bords des pièces, façonnées; quelques pinces et compas en fer ou en bois : tels sont, avec les moules en bois, en métal ou en terre, les outils qui, dans les verreries de Bohême comme dans les cristalleries, servent à façonner tous les objets de gobeletterie aussi variés par leurs formes que par leurs usages.

Le verre étant cueilli et paré, le souffleur forme d'abord une boule épaisse qu'il arrondit, puis allonge, en promenant à sa surface un morceau de bois mouillé, pendant qu'il imprime à sa canne un lent mouvement de rotation. Il réchauffe sa pièce, puis il l'introduit dans un moule creux en bois, à deux compartiments séparés, que l'aide rapproche aussitôt; il souffle fortement et donne ainsi à la pièce sa forme et sa dimension. L'emploi des moules en bois, qui est dû aux Bohèmes, est aujourd'hui répandu dans toutes les verreries. Ils ont le grand avantage de ne pas rayer le verre. On les remplace quelquefois par des moules en terre qui s'usent moins rapidement. Quand on se sert de ces derniers, on les saupoudre intérieurement de résine en poudre, laquelle produit, en s'enflammant, une couche de charbon et une atmosphère de gaz qui neutralisent l'effet que produiraient les petites aspérités du moule.

Pour faire, par exemple, une chope à bière, la pièce en sortant du moule en bois à deux compartiments, présente une forme qui se rapproche de celle d'une carafe. En refroidissant avec un fer le mors de la canne à laquelle elle adhère, celle-ci se trouve séparée. On enlève la calotte du verre en le tournant pendant quelques instants, suivant la même ligne, sur une barre épaisse de fer rougi, l'ouvrier touche alors avec son doigt mouillé l'un des points chauffés; il se produit une fente circulaire qui amène la chute de la calotte supérieure.

La chope est recuite et ses bords sont usés à la roue de tailleur. Ces bords sont l'un des caractères particuliers aux verres de Bohême; ils sont à arêtes vives, moins solides que ceux qui sont arrondis au feu, ainsi qu'on le fait dans nos verreries; mais cette manière de travailler, qui dispense d'*empontir* les pièces, économise tellement la matière vitreuse, qu'on assure que le verre qui n'entre pas dans les pièces de gobeletterie, nereprésente que le quart du verre fondu, tandis que, pour le cristal, il s'élève à la moitié au moins de la matière mise en œuvre. Ce groisil sert, comme on sait, pour les fontes ultérieures, qu'il rend plus faciles.

CROWN-GLASS.

Ce verre est, comme le verre de Bohême, un silicate de potasse et de chaux. Il sert principalement pour la confection des instruments d'optique ; on en fait usage, conjointement avec le flint-glass, pour obtenir des objectifs achromatiques.

Le crown-glass doit être d'une limpidité parfaite, exempt de stries ou de bulles, et assez incolore pour ne pas manifester de coloration sensible même dans une masse très-épaisse.

La préparation du crown-glass présente de grandes difficultés ; il est rare de trouver des blocs de verre d'un volume considérable qui n'aient pas de différences de densité d'un point à un autre de la masse.

On prépare le crown-glass propre à la fabrication des lentilles, en brassant le verre fondu avec un agitateur de fer recouvert d'un cylindre d'argile réfractaire pure (fig. 148). On laisse refroidir lentement la masse dans le creuset, et ensuite on la casse pour choisir les parties qui contiennent le verre le plus homogène. Ce mode ingénieux de brassage du verre, au moyen d'un agitateur qui ne colore pas la masse, a été employé pour

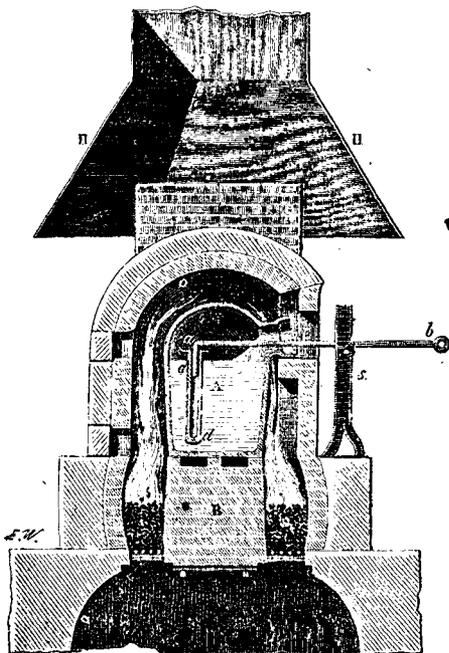
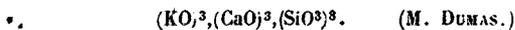


Fig. 148.

Four à crown-glas. — HH, hotte. O, ouverture servant à la communication du foyer avec la cheminée. ab, tige en fer dont l'extrémité recourbée est engagée dans le cylindre cd en terre réfractaire. A, verre en fusion. B, assise sur laquelle repose le creuset à moufle.

la première fois par M. Guinand. Il a été perfectionné récemment par MM. Guinand fils et Bontemps.

Dans le crown-glass, l'oxygène des bases est le quart de l'oxygène de l'acide. Ce verre peut être représenté par la formule



Plusieurs fabricants remplacent dans le crown-glass une partie de la silice par de l'acide borique ; on obtient ainsi des verres moins hygrométriques.

VERRE A VITRES.

Ce verre, tel qu'on le fabrique en France, est toujours un silicate double de soude et de chaux. La soude qui entre dans le verre à vitres, provient d'un mélange de sulfate de soude et de charbon. Dans ce verre, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène des bases est celui de 4 à 1.

On emploie dans cette fabrication les doses suivantes :

		Anches.
Sable.....	100 parties.	100
Sulfate de soude sec.....	44	36
Charbon en poudre.....	8,5	2
Chaux éteinte.....	6	33 (carbonate de chaux).
Rognures de vitres.....	20 à 100	40

Le mélange est fondu dans des creusets placés dans un four comme celui de la figure 149.

Nous décrirons le procédé que l'on suit dans les verreries françaises pour fabriquer les vitres.

Lorsque le verre est affiné et a acquis la consistance convenable pour

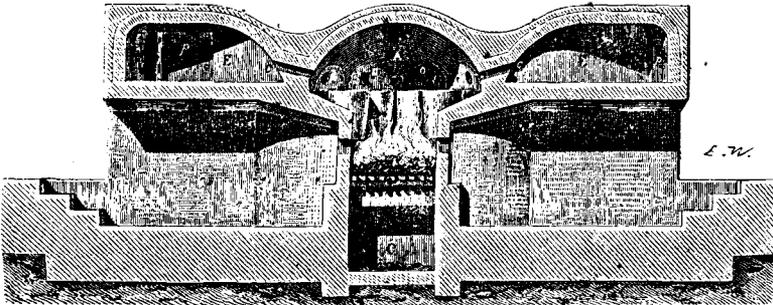


Fig. 149.

Four à vitres à la houille. — A, voûte du four. o, o, ouvertaux. — c, c, conduits par lesquels la fumée passe dans les arches. E, arches. p, portes.

le travail, le souffleur plonge à plusieurs reprises une canne de fer creuse dans le verre fondu, et en retire une masse de verre d'une certaine grosseur. Il forme un sphéroïde en soufflant dans la canne, et lui imprime en même temps un mouvement de battant de cloche. Le globe s'allonge considérablement par son propre poids et, par le soufflage, il prend la forme d'un cylindre allongé terminé en calotte sphérique qu'on appelle *manchon*.

Le souffleur porte alors dans le four l'extrémité fermée du manchon, en fermant avec le doigt l'autre bout de la canne. La partie chauffée se ramollit ; l'air contenu dans le globe de verre se dilate et le crève. L'ouvrier tourné alors vivement la pièce pour agrandir l'ouverture, détache la pièce en jetant une goutte d'eau froide sur la partie qui tient à la canne, et procède ensuite à l'*éténlage*.

Il trace avec de l'eau une ligne droite dans le sens de la longueur du cylindre, et passe un morceau de fer rouge sur la ligne humide : le cylindre se fend dans toute sa longueur. On le porte dans le four (fig. 150) à

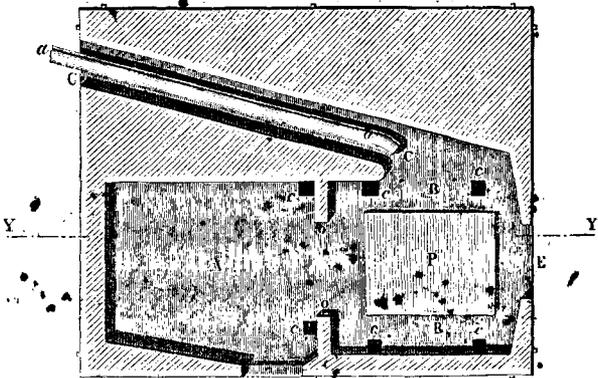
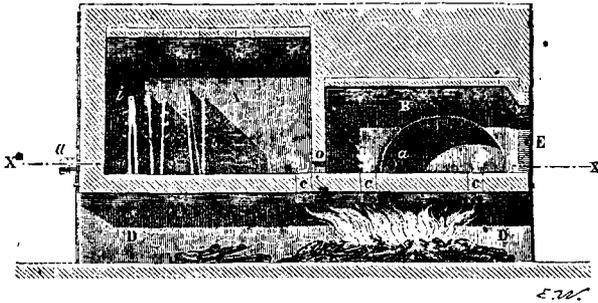


Fig. 151.

Four à étendre le verre en tables. — A, four à recuire. aa, trompe pour conduire les cylindres. P, plaqué de four à étendre. E, porte par laquelle on pousse le verre dans le four à recuire A. oo, ouverture pour passer le terre dans le four à recuire A. c, c, c, ouvertures servant à la communication avec le foyer.

étendre; quand il est suffisamment chaud, il s'étale, et forme bientôt une plaque de verre, que l'on étend au moyen d'un rabot de bois mouillé; la plaque de verre est portée ensuite dans le four à recuire.

VERRE A GLACES.

Ce verre est, comme le précédent, un silicate à base de soude et de chaux, et n'en diffère que par les proportions.

Le verre à glaces doit être d'une grande transparence et ne présenter ni bulles, ni nœuds, ni stries.

On le prépare en faisant fondre les matières suivantes :

Sable très-blanc.	300
Carbonate de soude sec.	100
Chaux éteinte à l'air.	43
Calcin (rognures de glaces).	300

On se sert d'un four semblable à celui représenté figure 151.

On apporte un grand soin dans le choix et la purification des matières qui doivent entrer dans la préparation du verre à glaces. Ce verre présente néanmoins une teinte verte qui caractérise tous les verres à base de soude.

On emploie dans la fabrication des glaces deux sortes de creusets, que l'on appelle les *pots* et les *cuvettes*.

On introduit dans les premiers les matières à fondre, qui y séjournent

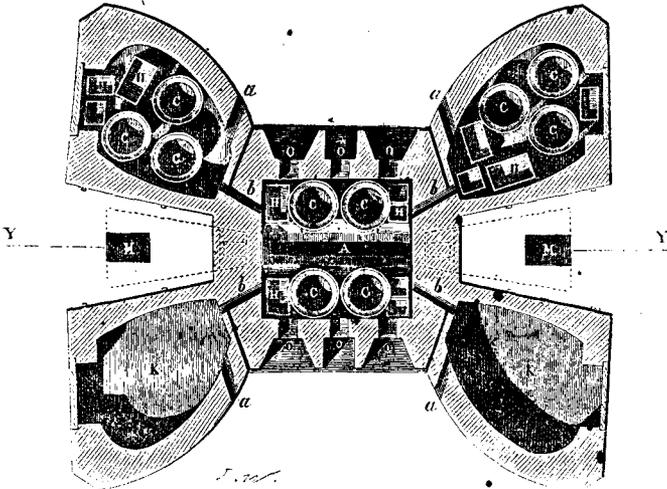
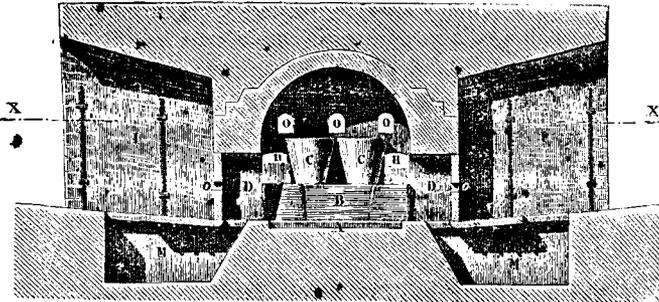


Fig. 151.

A, foyer. C, C, creusets. H, H, cuvettes. D, D, sièges sur lesquels se placent les pots et les cuvettes. O, O, O, ouvreaux. B, assise sur laquelle reposent les pots dans le four. K, K, arches à recuire les pots et les cuvettes. b, b, ouvertures servant à la communication des arches avec le foyer. — a, a, ouvertures servant à la communication des arches avec l'air extérieur.

pendant seize heures; on les verse ensuite dans les cuvettes, où elles s'affinent pendant seize heures. Au bout de trente-deux heures, le verre est propre à être coulé.

Depuis quelques années, la fonte et l'affinage du verre à glaces, dans les fours chauffés à la houille, s'exécutent, sans *trejetage*, dans les mêmes

pots ou cuvettes; cette opération dure en général vingt-quatre heures. Chaque four contient douze pots ou cuvettes pouvant fournir douze glaces.

Le verre à glaces se coule sur des tables de fonte; on l'étend sur ces tables au moyen d'un cylindre ou *rouleau*.

La glace est introduite dans le four de *recuison*, puis divisée au moyen d'un diamant en plusieurs fragments; on laisse de côté les parties défectueuses et l'on procède ensuite au *potissage*.

La glace, réduite aux dimensions voulues, est fixée avec du plâtre sur une table de pierre. On la frotte avec une glace plus petite en interposant entre les deux glaces d'abord du sable quartzeux à gros grain, et ensuite du sable plus fin. La glace *dépolie*, est soumise à l'action de l'émeri en poudre de plus en plus fine. Cette opération a reçu le nom de *douci*.

La dernière opération, que l'on nomme le *poli*, s'exécute en frottant la glace avec un lourd polissoir garni de feutre; on interpose, entre la glace et le polissoir, du colcothar (oxyde de fer) en poudre impalpable et délayé dans de l'eau.

VERRE A BOUTEILLES.

Le verre à bouteilles contient peu de potasse et de soude, une grande quantité de chaux, d'alumine, d'oxyde de fer, et un peu d'oxyde de manganèse.

On emploie dans cette fabrication des sables jaunes, des cendres neuves, de la soude de varech, des cendres lessivées qu'on appelle *charrées*, des résidus de lessivage de soude du commerce, de l'argile commune.

La fusion se fait à la houille et à creusets ouverts.

La couleur du verre à bouteilles ne nuit pas à son débit; le point essentiel dans cette fabrication est de produire économiquement des verres d'une grande tenacité. La coloration verdâtre foncé du verre à bouteilles est due au protoxyde de fer ou à l'oxyde de fer magnétique. Le verre à bouteilles que l'on fabrique sur les bords du Rhin, est coloré en jaune par un mélange de peroxyde de manganèse et d'oxyde de fer.

On a l'habitude d'introduire dans la composition du verre à bouteilles une grande quantité de *calcin* (débris de bouteilles).

Nous donnerons ici les proportions d'un mélange employé pour la fabrication du verre à bouteilles :

Sable jaune.....	100
Soude de varech.....	30 à 40
Charrées.....	160 à 170
Cendres neuves.....	30 à 40
Argile jaune.....	80 à 100
Calcin.....	100

Dans le verre à bouteilles, l'oxygène de la silice est le double de celui

des bases ; l'oxygène de l'alumine et de l'oxyde de fer est la moitié de l'oxygène de la chaux et de la potasse.

L'analyse de deux verres à bouteilles, le premier de bonne qualité, et le second, qui renferme un excès de chaux, facilement attaquable par les acides les plus faibles, a donné les résultats suivants :

Silice.....	59,00	49,00
Chaux.....	19,90	24,75
Potasse.....	1,70	2,00
Soude.....	10,00	7,25
Alumine.....	1,20	4,10
Magnésie.....	0,50	2,00
Oxyde de fer.....	7,00	10,10
Oxyde de manganèse.....	traces.	traces.

(M. WARINGTON.)

Pour faire une bouteille, le souffleur cueille, au moyen de sa canne, une certaine quantité de verre fondu ; il souffle en tournant le verre dans un moule qui présente intérieurement la forme de la bouteille, relève ensuite la bouteille, enfonce le cul, la détache et place le cordon avec une traînée de verre. La bouteille est portée ensuite dans le four à cuire.

VERRE A PIVETTE.

Le verre à pivette est employé pour la confection des fioles à médecine et des objets communs.

Ce verre est moins fusible que le verre ordinaire.

On fait entrer dans sa préparation des sables ferrugineux. La présence du fer donne à ce verre la teinte verte qu'on lui connaît. Sa composition est très-variable et se rapproche de celle du verre à bouteilles. L'oxygène de la silice et l'oxygène des bases s'y trouvent dans les rapports suivants : 6 : 1 — 5 : 1 — 7 : 2 — 3 : 1.

CRISTAL.

Le nom de *cristal* est donné à un verre à base de potasse et d'oxyde de plomb. Le prix élevé des matières qui entrent dans la composition du cristal, et les soins de toute espèce qu'exige sa fabrication, font que le cristal doit être considéré comme un produit de luxe.

Les matières qui servent à préparer le cristal, doivent être d'une grande pureté ; il faut que la silice soit autant que possible exempte de fer et de matières organiques : les sables d'Étampes, d'Aumont, de Fontainebleau, sont employés de préférence dans les cristalleries ; on recherche principalement le sable le plus fin. La finesse du grain est une condition essentielle pour obtenir un bon mélange du sable avec les fondants.

Pour reconnaître la pureté du sable qui doit être employé dans la fabrication du cristal, le mieux est de le calciner au contact de l'air à une haute température ; pendant cette calcination, le fer contenu dans le sable passe à l'état de peroxyde, et produit une coloration rougeâtre : le sable le plus pur est celui qui se colore le moins ; il est, du reste, presque

impossible de trouver des sables qui ne contiennent pas de traces de fer.

Le carbonate de potasse demande une purification préalable, qui consiste à faire dissoudre ce sel dans l'eau et à le débarrasser, par cristallisation, des sulfates et des chlorures qu'il peut contenir. Le carbonate de potasse, étant plus soluble que les sels précédents, reste dans les eaux mères ; on l'en retire en évaporant la liqueur à sec.

On ne doit employer dans la fabrication du cristal que des vases et des instruments de fer ; les objets de cuivre seraient attaqués par la potasse et coloreraient le cristal en vert bleuâtre.

On a cherché en vain jusqu'à présent à faire du cristal incolore en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de soude ; ce dernier sel donne toujours à la masse une teinte verdâtre.

La litharge du commerce ne peut être employée dans la confection du cristal, parce qu'elle contient des oxydes de cuivre et de fer, qui coloreraient la masse vitreuse. On la remplace par le minium, qui est plus pur.

On croit généralement que le minium est employé dans les cristalleries parce que l'excès d'oxygène contenu dans cet oxyde sert à brûler les matières organiques qui se trouvent dans le carbonate de potasse ; mais on peut expliquer autrement le rôle que joue le minium dans la fabrication du cristal et la préférence qu'on lui donne sur la litharge.

Il résulte d'expériences récentes que le cristal contient toujours du carbonate de potasse. (MM. CLÉMANDOT et FRÉMY.) Le plomb, qui se trouve souvent à l'état de liberté dans les litharges, peut décomposer, sous l'influence de la chaleur, le carbonate de potasse contenu dans le cristal et produire des bulles d'oxyde de carbone qui, en se renouvelant sans cesse dans la masse vitreuse, rendent l'affinage du cristal très-difficile.●

Nous pensons donc que, si l'on emploie le minium dans la fabrication du cristal de préférence à la litharge, c'est : 1° parce que le minium est plus pur que la litharge ; 2° parce qu'il ne contient jamais de plomb métallique qui peut agir sur le carbonate de potasse contenu dans le cristal et s'opposer à l'affinage.

Le plomb qui sert à faire le minium, doit être aussi pur que possible ; car tous les autres métaux, et principalement le cuivre, coloreraient le cristal.

On peut fabriquer le cristal dans des pots ouverts, mais il faut alors se servir de bois comme combustible ; le chauffage au charbon de terre nécessite l'emploi de pots couverts.

Nous donnons, dans la figure 152, le dessin d'un four à cristal à pots couverts.

Le dosage des matières qui servent à faire le cristal, varie avec la nature du combustible que l'on emploie et la température que donne le four. Plus cette température est élevée, moins on a de fondant à ajouter ; il en résulte d'ailleurs de l'économie dans l'opération, et une amélioration dans le produit, car les fondants sont les corps véritablement dispendieux dans cette fabrication ; et, toutes choses égales d'ailleurs, le cristal qui contient le plus de silice, est le plus blanc et surtout le plus éclatant. Une

construction de four bien entendue, des combustibles de bonne qualité, sont les éléments essentiels d'une bonne fabrication. On ne doit pas chercher, dans la préparation du cristal, à obtenir une fusion trop rapide : si, par exemple, la masse était complètement fondue au bout de quinze à

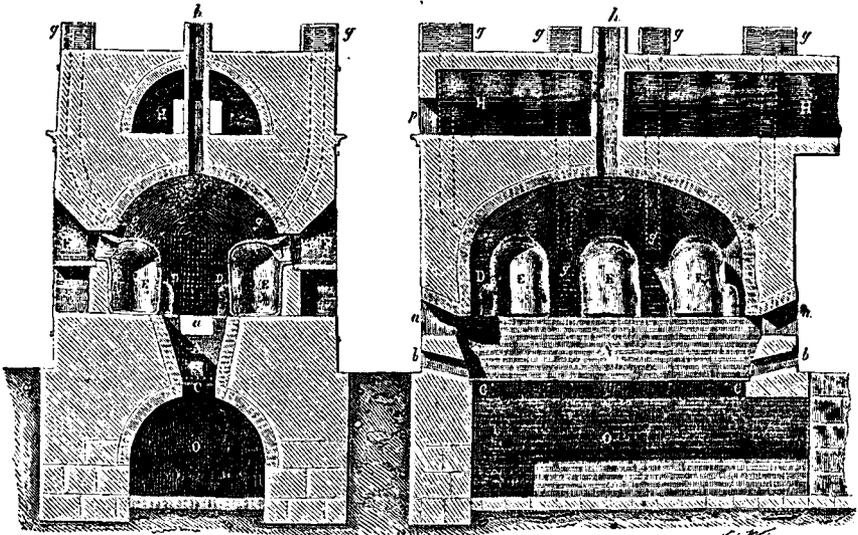


Fig. 152.

E, E, creusets couverts. — D, D, sièges qui viennent joindre la grille par un talus. — F, F, ouvreaux. — A, foyer. — a, ouverture. — C, grille. — D, cendrier. — b, ouverture servant à nettoyer la grille. — HH, chambre à recuire. — p, ouvertures par lesquelles les pièces sont introduites dans les chambres à recuire. — g, g, trous par lesquels passe la flamme du four qui a chauffé les chambres et galeries à recuire. — h, ouverture établissant la communication du fourneau avec la cheminée.

dix-huit heures, il serait convenable de la maintenir encore cinq ou six heures en fusion, afin de laisser le cristal s'affiner et se débarrasser des bulles de gaz qui se trouvent retenues dans la masse.

Les dosages qui sont le plus généralement employés pour faire le cristal, sont les suivants :

FOURS A LA HOUILLE ET A POTS COUVERTS.		FOURS CHAUFFÉS AU BOIS.	
Sable pur.....	300	Sable pur.....	300
Minium.....	200	Minium.....	200
Carbonate de potasse purifié...	90 à 95.	Carbonate de potasse purifié.....	100
		Groisil.....	300
		Oxyde de manganèse....	0,45 au
		Acide arsénieux.....	0,60 besoin.

D'autres matières interviennent quelquefois dans la fabrication du cristal. MM. Maës et Clémantot ont montré, il y a plusieurs années, que l'acide borique peut jouer un rôle fort utile dans la fabrication des verres de luxe.

La présence de ce fondant permet, en effet, de modifier profondément la nature du cristal; l'oxyde de zinc peut se substituer à l'oxyde de

plomb ; la soude, la chaux ou la baryte deviennent aptes à remplacer la potasse. Les boro-silicates de zinc et de potasse, de potasse et de baryte, de soude et de zinc, fabriqués par MM. Maës et Clémandot, soit sous forme de pièces de gobeletterie, soit pour verres d'optique, sont remarquables par leur éclat, par leur limpidité et par leur blancheur. Mais le prix beaucoup trop élevé de l'acide borique ne permet pas que cette substance puisse servir couramment à la fabrication des verres.

La baryte a été employée dans plusieurs verreries sous forme de carbonate artificiel ; il est probable que cette substance finira par prendre rang parmi les matières premières employées dans l'industrie du verre. Elle peut remplacer avec avantage, comme fondant, la potasse ou la soude, et, fabriquée dans des conditions industrielles, elle est d'un prix moins élevé que ces alcalis.

Les substances qui doivent composer le cristal, étant mélangées, on en forme la composition dans les pots. La fonte exige douze à seize heures de feu, le travail douze à quatorze.

La façon du cristal, suivant M. Péligré, est la même que celle du verre de Bohême, avec cette différence, que presque toutes les pièces creuses sont *empointies* ; leurs bords sont, par suite, ramollis au feu. Le travail est d'ailleurs rendu plus facile, tant par suite de la plus grande fusibilité du cristal qu'à cause de sa résistance à la dévitrification, ce qui permet de réchauffer les pièces un plus grand nombre de fois.

Pour faire, par exemple, un pot à eau, la quantité de verre nécessaire étant cueillie et *marbrée*, on souffle pour *faire la paraison*, on introduit la *posée* dans le moule, et on souffle de manière qu'elle en occupe toute la capacité. Le maître-ouvrier, assis sur son banc, reçoit la canne, et la faisant tourner, pare le bout du cylindre avec ses fers, en étranglant le col, ajoute le cordon de verre qui forme les nervures de la pièce.

Pendant ce travail, on a cueilli et marbré, au bout d'un pontil, un morceau de cristal qu'on aplatit et qu'on soude au cylindre de manière à former le pied du vase. La pièce, étant ainsi empointie, est refroidie avec les fers dans sa partie supérieure ; au moyen d'un coup sec, on la détache de la canne qui a servi à la souffler ; fixée à son nouveau pontil, elle est réchauffée ; son col est d'abord évasé, puis découpé avec des ciseaux. Les bords sont arrondis par une nouvelle chauffe. Cependant on a préparé un cylindre plein qui a été légèrement aplati et courbé avec les pinces. Ce cylindre est posé et ajusté par le maître-ouvrier, de manière à former l'anse du pot à eau, dont la façon se trouve ainsi terminée.

La pièce est enfin *dépointillée* et portée sur une fourche à l'arche à recuire. Cette arche consiste ordinairement en une longue galerie qui reçoit une partie de la chaleur perdue du four à fusion, et qui en est comme un appendice.

L'ouverture par laquelle on introduit les pièces aussitôt qu'elles sont terminées, est contiguë à la hotte du four de fusion. Ces pièces sont placées dans des caisses plates en tôle, qui cheminent lentement, une fois pleines,

vers l'autre extrémité de l'arche, où elles arrivent froides et recuites.

On fabrique un grand nombre d'objets par la compression du cristal mou dans des moules à plusieurs pièces, en bronze ou en fonte. Ces objets, qui sont obtenus avec une grande économie de temps et de matière, sont faciles à distinguer, par leurs arêtes mousses, de ceux qui ont été taillés; quelquefois une pièce ébauchée par le moulage est achevée par la taille plus ou moins riche qu'elle reçoit.

Depuis quelques années, on suit en France une méthode employée depuis longtemps en Bohême, qui consiste à mouler le cristal dans des moules de bois : ce procédé a l'avantage de laisser au cristal son poli et sa pureté, ce qu'on n'obtient jamais avec un moule de métal. Pour éviter la carbonisation des moules de bois, l'ouvrier a soin de les tremper dans l'eau de temps en temps et de tourner continuellement la pièce afin que le contact du cristal rouge et du bois ne se prolonge pas trop longtemps. En prenant ces précautions, on peut mouler jusqu'à 200 pièces dans le même moule sans qu'elles présentent de changements dans leurs dimensions.

On taille le cristal en l'ébauchant d'abord à l'aide d'une meule de fer, avec interposition de sable; on le doucit avec une meule de grès, et on le polit, au moyen d'une meule de bois, avec de la pierre ponce. Le dernier poli se donne avec une meule de liège et de la potée d'étain.

VERRES COLORES.

Les substances employées pour colorer le verre ou le cristal, sont en général des oxydes métalliques que l'on purifie pour cet usage aussi complètement que possible.

Les verres colorés étant destinés le plus souvent à être *doublés*, c'est-à-dire à être superposés les uns aux autres, doivent se dilater également sous l'influence de la chaleur: on ne peut arriver à ce résultat que par tâtonnement. Les oxydes qui sont employés pour colorer les verres, doivent toujours être essayés, soit avec un verre ordinaire, soit 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. — Oxyde d'uranium.

Violet. — Peroxyde de manganèse.

Rouge ou rose. — Or.

Jaune. — Chlorure d'argent, charbon en poudre.

Nous examinerons successivement les principaux verres colorés.

Le verre coloré en *bleu saphir* ne présente aucune difficulté dans sa préparation; l'oxyde de cobalt n'a pas même besoin d'être d'une pureté parfaite. Quand le verre est fondu, on y ajoute une quantité d'oxyde de cobalt qui varie avec l'intensité du bleu que l'on veut produire. En général, une

petite quantité d'oxyde suffit pour donner un verre très-fortement coloré.

Le verre coloré en bleu cæleste peut être produit, comme nous l'avons dit, avec le deutoxyde de cuivre; mais la teinte bleue ne s'obtient avec l'oxyde de cuivre que dans le cas où le verre est alcalin. Le deutoxyde de cuivre donne une teinte d'un vert-émeraude lorsqu'il est mélangé à de l'oxyde d'uranium, qui, colorant les verres en jaune, produit une teinte verte avec la couleur bleue due au deutoxyde de cuivre.

Le verre pourpre s'obtient avec le protoxyde de cuivre. La préparation de ce verre présente souvent de grandes difficultés. Pour produire une belle teinte pourpre avec le protoxyde de cuivre, on doit éviter l'influence de tous les corps qui pourraient céder de l'oxygène et faire passer le protoxyde de cuivre à l'état de deutoxyde; aussi emploie-t-on avec avantage dans cette préparation les matières organiques, les sels de protoxyde de fer, de protoxyde d'étain, etc.

On prépare plusieurs espèces de verres colorés en vert. Le vert d'herbe s'obtient avec du sesquioxyde de chrome, ou avec un mélange de verre d'antimoine et d'oxyde de cobalt. Le vert-bouteille se prépare avec l'oxyde de fer des battitures. Le nouveau vert-émeraude s'obtient avec un mélange d'oxydes de nickel et d'uranium.

Les verres d'un jaune-serin s'obtiennent au moyen de l'oxyde d'uranium. Ces verres présentent un double reflet et sont dichroïques: il faut éviter l'emploi du cristal dans leur préparation; les verres à base de chaux sont ceux qui donnent les meilleurs résultats. (M. PÉLIGOT.)

Les verres violets se préparent toujours avec le peroxyde de manganèse, dont le pouvoir colorant est très-considérable; les plus belles teintes s'obtiennent en introduisant dans les verres une certaine quantité d'azotate de potasse avec l'oxyde de manganèse.

Les verres roses, ou pourpres s'obtiennent avec l'or dissous dans l'eau régale, ou bien avec le pourpre de Cassius. La préparation de ce verre est difficile et exige un véritable tour de main dont chaque fabricant fait un secret: le verre coloré par l'or est d'abord incolore au moment du mélange du verre fondu avec le sel d'or, et ne prend sa belle teinte pourpre qu'en le soumettant à une espèce de recuit; on pense généralement que c'est de l'or très-divisé qui colore le verre en rose.

Le verre rose, appelé *rubis de Bohême*, se prépare en fondant ensemble:

Quartz étonné et pulvérisé	100
Minium	150
Potasse fine frittée.....	30
Borax fondu.....	20
Sulfure d'antimoine.....	5
Peroxyde de manganèse.....	5
Or détonant broyé avec de l'essence de térébenthine..	5

Le verre jaune ambré se produit avec le chlorure d'argent; cette coloration se fait rarement pour les verres de masse. Les verres ambrés sont ordinairement colorés à leur surface: on les destine en général à la gravure.

On obtient encore des verres jaunes : 1° avec du poussier de charbon ; 2° avec un mélange de minium et de verre d'antimoine ; 3° avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'un grand excès de peroxyde de fer.

On donne le nom de *verres doublés* à des pièces formées de deux verres qui sont superposés l'un à l'autre ; c'est ordinairement du cristal incolore recouvert d'un cristal coloré. Pour obtenir les effets de doublé, l'ouvrier plonge sa canne d'abord dans un creuset qui contient du cristal incolore et ensuite dans du cristal coloré ; au moyen de l'insufflation ou des procédés ordinaires de moulage, il obtient des pièces qui sont formées de deux couches différentes de cristal ; en enlevant ensuite à certains endroits, à l'aide de la taille, le verre coloré, on peut produire des dessins très-variés de verre coloré sur un fond incolore.

Le *verre triplé* est formé de trois couches différentes de verre ; la couche intermédiaire est une couche d'émail ou de verre opaque. Ce verre s'obtient par la même méthode que le verre doublé, en trempant successivement la canne dans trois creusets contenant des espèces différentes de verres.

VERRE D'ALBATRE.

On désigne sous ce nom, ou sous celui de verre pâte de riz, le verre avec ou sans plomb qui, sous forme d'objets minces, présente un aspect translucide, d'un blanc laiteux.

Cet aspect paraît dû à de la silice, non encore vitrifiée, qui reste interposée dans la masse sous forme de grains homogènes très-fins ; c'est par conséquent du verre travaillé avant qu'il ait subi un affinage complet. La production de ce verre est facilitée par l'addition d'une certaine quantité de sulfate de potasse à la composition.

Par l'addition d'oxydes colorants, on obtient des verres pâte de riz de couleurs variées.

Cette sorte de verre a été produite d'abord par les Bohèmes. Elle ne renferme que les éléments ordinaires du verre, et sa composition ne diffère de celle du verre allemand que par une quantité plus faible de chaux.

Son analyse conduit aux nombres suivants :

Silice.....	80,7	79,4
Potasse.....	17,8	16,8
Chaux.....	0,7	2,8
Alumine et oxyde de fer..	0,8	»
Acide phosphorique.....	»	1,0
	<hr/>		<hr/>
	100,0		100,0
			(M. PÉLIGOT.)

VERRE OPALE.

On ne connaissait guère en France, il y a trente à quarante ans, que cette sorte de verre pour les objets de fantaisie. Il est translucide avec les reflets rougeâtres de l'opale.

Il est obtenu en ajoutant au verre ou au cristal environ 10 p. 100 de leur poids d'os calcinés (phosphate de chaux), réduits en poudre très-fine. Le verre fondu est transparent ; c'est en réchauffant et en façonnant les pièces qu'elles deviennent opalines. (M. PÉLIGOT.)

ÉMAIL.

L'émail est un verre incolore, tenant en suspension dans sa masse un corps opaque. Les substances qui peuvent être employées pour produire l'émail, sont : l'acide stannique, l'acide arsénieux, l'antimoniote d'antimoine, le phosphate de chaux, le sulfate de potasse : l'émail est formé en général par un verre très-fusible, afin que la température que l'on emploie pour le fondre, ne soit pas assez élevée pour volatiliser le corps qui doit opacifier le verre. Le mélange des matières doit être aussi parfait que possible. Pour opacifier avec l'acide stannique, on produit cet acide en même temps que l'on oxyde le plomb qui doit entrer dans la composition du verre, en chauffant à l'air un mélange de 15 parties d'étain et de 100 parties de plomb. Il se forme ainsi un stannate de plomb, qui est débarrassé par des lavages de toutes les parties métalliques qu'il peut retenir et que l'on appelle *calcine*.

Cette calcine est ensuite frittée avec du sable et du carbonate de potasse, dans les proportions suivantes : 100 parties de sable, 200 parties de calcine et 80 parties de carbonate de potasse. Cette fritte sert de base à tous les émaux.

Nous donnerons l'analyse de trois échantillons d'émail.

	1	2	3
Silice.....	31,6	36,0	30,0
Potasse.....	8,3	6,0	20,0
Oxyde de plomb.....	50,3	53,0	40,0
Oxyde d'étain.....	9,8	2,0	10,0
Acide arsénique.....	"	3,0	"
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

(M. PÉLIGOT.)

Nous indiquerons en outre la composition d'un mélange d'émail et de fondants pour les cadrans de pendules. On prend :

Émail blanc (échantillon n° 3).....	44
Sable blanc.....	25
Minium.....	25
Nitre.....	4
Cristal ordinaire.....	2
	<hr/> 100

L'émail est employé pour recouvrir les plaques de cuivre ou de fer pour les cadrans de pendules et de montre ; on en fait des tubes, des perles, etc. ; il entre dans la fabrication des verres doublés ou triplés. Les abat-jour des lampes sont ordinairement en cristal doublé d'émail.

On s'en sert également pour émailler la poterie de fer.

VERRE CRAQUELÉ.

Les verres ou cristaux incolores ou colorés qui sont désignés sous ce nom, présentent, sur leur superficie, des dessins irréguliers formant saillie, de la même ou d'une autre couleur que celle de la masse. Leur fabrication, réalisée d'abord en Bohême, est fort simple : quand la paraison est faite, on la promène sur une plaque de fer sur laquelle on a répandu du verre concassé en fragments irréguliers. Ce verre adhère à la masse vitreuse. On réchauffe la pièce, on la pare avec les fers, on la souffle et on termine sa façon par les procédés ordinaires. (M. PÉLIGOT.)

VERRE DE VENISE. — VERRES FILIGRANÉS.

Le verre de Venise contient, dans son épaisseur, des dessins variés, formés par des fils d'émail opaque, différemment colorés, d'une finesse et d'une ténuité extrêmes. Nous ferons connaître ici le principe de cette ingénieuse fabrication.

Pour préparer le verre de Venise, on commence par étirer des fils d'émail de 1 ou 2 millimètres de diamètre, et d'une longueur de 8 à 10 centimètres. Ces fils sont placés dans des moules cannelés; on introduit dans ces moules du cristal chaud, qui empâte et colle tous les fils d'émail qui conservent leur parallélisme et la position qui leur a été donnée dans les moules. On introduit cette *paraison* dans du cristal : les fils d'émail se trouvent ainsi compris entre deux épaisseurs de cristal; la masse vitreuse est ensuite étirée, et tournée en même temps entre les doigts, de manière à former des spirales. La variété des dessins que présentent les baguettes, dépend de la disposition des moules dans lesquels les fils d'émail ont d'abord été placés. Lorsqu'on a obtenu ainsi une série de baguettes qui ont de 15 à 20 mètres de longueur, on les coupe en morceaux de 30 à 35 centimètres; ces moules sont placés les uns à côté des autres dans un moule qui a été porté à une température assez élevée pour déterminer leur accolement. On obtient ainsi une masse vitreuse, qui se travaille par les procédés ordinaires.

Ces boules demi-sphériques, en verre plein, dont on se sert comme serre-papiers et dans lesquelles on voit comme une quantité de petites fleurs à couleurs très-vives, ont été d'abord fabriquées à Venise et en Bohême. Devenues pendant quelques années un objet de mode en France et en Angleterre, elles ont été faites en très-grand nombre et avec beaucoup plus de perfection par nos fabricants de cristaux.

De petits morceaux de tubes en émail, avec dessin intérieur, sont coupés de longueur avec une espèce de hache; on les chauffe au rouge sur une plaque de terre pour émousser leurs angles, puis on les loge, en les assortissant, dans les nombreuses cavités que présente un disque épais en fonte.

En appliquant sur ce disque une paraison de cristal ordinaire qui est

enlevée aussitôt, tous ces petits morceaux d'émail restent collés au cristal. On pare la pièce, on l'aplatit, et, le pontil reposant sur le sol, on fait couler sur sa surface horizontale le cristal nécessaire pour la couvrir et pour faire la boule, celle-ci est arrondie avec une spatule concave en bois mouillé. Le serre-papiers est alors séparé du pontil, soigneusement recuit et poli par-dessous à la roue de tailleur.

Dans cette fabrication, on évite avec grand soin d'emprisonner des bulles d'air; le cristal doit être parfaitement affiné, bien exempt de stries qui déformeraient les images, lesquelles se trouvent, d'ailleurs, amplifiées par l'épaisseur que présente la masse vitreuse. (M. PÉLIGOT.)

MILLEFIORI.

Le verre nommé *millefiori*, est tout à fait semblable, quant à sa préparation, au verre de Venise : il se compose de petites fleurs ou d'étoiles formées d'émaux diversement colorés, et qui sont comprises dans une masse de verre incolore.

Les fleurs ou étoiles se font dans des moules comme les baguettes de verre de Venise, et se réunissent entre elles par le même procédé.

FLINT-GLASS.

Ce verre contient plus d'oxyde de plomb que le cristal. Sa densité est égale à 3,6; il doit être très-homogène, sans bulles et peu coloré; il est destiné aux besoins de l'optique : on produit du flint-glass propre à la confection des objectifs de grand diamètre, en remuant continuellement le verre en fusion avec un agitateur d'argile blanche qui ne puisse pas colorer le verre. Les objectifs de bonne qualité et d'un diamètre assez grand sont fort rares, et d'un prix très-élevé.

Nous donnerons un dosage employé pour la préparation du flint-glass :

Sable pur.....	300
Minium.....	300
Potasse.....	150
Nitre.....	10
Acide arsénieux.....	0,45
Oxyde de manganèse.....	0,60

STRASS INCOLORE.

Le strass incolore est un verre qui se rapproche du flint-glass par ses propriétés et sa composition. La bijouterie l'emploie pour imiter les diamants. Les matières dont on se sert pour le préparer, doivent être d'une pureté parfaite. Il faut qu'elles soient mélangées aussi intimement que possible, que la fusion se fasse lentement, qu'elle soit prolongée au moins pendant vingt-cinq ou trente heures, et que la masse vitreuse se refroidisse lentement pour qu'elle éprouve un véritable recuit.

M. Douauet, qui s'est particulièrement occupé de la fabrication du strass, a proposé les dosages suivants :

STRASS COLORÉS.

907

	1	2	3
Cristal de roche.....	300	»	300
Sable.....	»	300	»
Minium.....	470	»	462
Céruse de Clichy.....	»	514	»
Potasse à l'alcool.....	163	96	168
Borax.....	22	27	18
Acide arsénieux.....	1	1	0,5

On obtient avec le cristal de roche un strass plus dur que celui qui est fait avec le sable ; mais ce strass est souvent trop blanc et jette moins de feu que celui qui est légèrement jaune.

STRASS COLORÉS.

Ces verres sont destinés à reproduire des imitations de pierres naturelles. Leur préparation exige de grandes précautions.

On obtient les strass colorés en faisant fondre le strass incolore avec des oxydes métalliques. Nous donnerons ici la composition de quelques pierres précieuses artificielles.

TOPAZE.....	{	Strass incolore.....	1000
		Verre d'antimoine.....	40
		Pourpre de Cassius.....	1

Cette pierre présente quelquefois pendant sa fabrication de remarquables changements de teinte : elle peut passer du jaune au rouge rubis, suivant la température et la durée du feu.

On obtient le rubis en fondant pendant trois heures 1 partie de matière topaze avec 8 parties de strass incolore ; en réchauffant ensuite la masse vitreuse au chalumeau, on lui voit prendre une belle teinte rouge.

ÉMERAUDE.....	{	Strass incolore.....	1000
		Oxyde de cuivre pur...	8
		Oxyde de chrome.....	0,2
SAPHIR.....	{	Strass incolore.....	1000
		Oxyde de cobalt.....	15
AMÉTHYSTE.....	{	Strass incolore.....	1000
		Oxyde de manganèse...	8
		Oxyde de cobalt.....	5
AIGUE-MARINE.....	{	Pourpre de Cassius.....	0,2
		Strass incolore.....	1000
		Verre d'antimoine.....	7
GRENAT SYRIEN.....	{	Oxyde de cobalt.....	0,4
		Strass incolore.....	1000
		Verre d'antimoine.....	500
		Pourpre de Cassius.....	4
		Oxyde de manganèse...	4

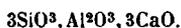
VERRES DURS A BASE D'ALUMINE.

Les verres durs à base d'alumine peuvent être employés avec avantage pour imiter les pierres précieuses.

Le *grenat* peut être obtenu en faisant fondre 46 parties de silice, 33 d'alumine, et 21 de peroxyde de manganèse.

Ce mélange fond assez facilement et donne un produit très-dur, mais ayant toujours une teinte noire, due à la grande quantité de matière colorante employée. L'oxyde de manganèse est, du reste, une matière colorante assez irrégulière à basse température. Elle donne, avec le mélange fusible indiqué plus haut, une couleur rouge trop noire; en chauffant plus fort et surtout plus longtemps, cette couleur s'éclaircit: une partie du peroxyde perd de l'oxygène et se trouve ramenée à l'état de protoxyde qui donne une teinte jaune à la masse. A une température plus élevée encore, au rouge-blanc, la masse fondue passe tout entière, en peu de temps, à la couleur jaune ambré.

Pour obtenir des imitations des autres pierres précieuses, on emploie des mélanges fusibles qui se rapprochent beaucoup de la formule



On peut souvent remplacer une partie de la chaux par une quantité équivalente de baryte, et obtenir ainsi des verres qui ont plus d'éclat et dont la densité s'éloigne moins de celle des pierres fines.

Les verres ainsi obtenus sont assez durs pour faire feu au briquet et pour prendre un poli aussi vif que celui des pierres précieuses. Quand la couleur de ces dernières est bien imitée, il devient très-difficile de distinguer la pierre naturelle de son imitation.

On peut obtenir ainsi des imitations de saphir, d'améthyste, d'émeraude, de topaze, etc. (M. BOBLIQUE.)

AVENTURINE.

On fabrique depuis longtemps à Venise, par des procédés tenus secrets, un verre contenant dans sa masse des cristaux octaédriques et brillants de cuivre métallique.

Malgré des efforts tentés à différentes reprises, on n'avait pas jusqu'à présent reproduit en France l'aventurine de Venise, dont le prix est très-élevé. Le secret de cette fabrication a été trouvé il y a quelques années.

L'aventurine s'obtient en chauffant, en présence d'une masse vitreuse, un mélange de protoxyde de cuivre et de silicate de protoxyde de fer. Dans cette réaction, le silicate de protoxyde de fer s'empare de l'oxygène du protoxyde de cuivre, et se transforme en silicate de peroxyde de fer qui ne colore pas sensiblement la masse; le cuivre régénéré cristallise alors en octaèdres parfaitement réguliers. (MM. CLÉMANDOT et FRÉMY.)

On prépare encore l'aventurine en ajoutant à du verre en fusion un mélange de bioxyde de cuivre et de battitures de fer, ou enfin en introduisant une faible proportion de limaille de fer dans du verre coloré par du bioxyde de cuivre.

Il est possible que le cuivre n'existe pas toujours à l'état métallique

dans l'aventurine, et que les cristaux rouges disséminés dans sa masse soient formés quelquefois par du silicate de protoxyde de cuivre. Il y aurait ainsi deux sortes d'aventurine, selon que la réduction de l'oxyde de cuivre par le protoxyde de fer serait complète ou incomplète. On comprend que ces deux cas puissent se présenter, même simultanément, dans la même masse de verre.

Nous donnerons ici la composition de l'aventurine artificielle préparée par M. Hautefeuille, et celle de l'aventurine de Venise, analysée par Levol.

COMPOSITION DE L'AVENTURINE DE M. HAUTEFEUILLE.		AVENTURINE DE VENISE (M. LEVOL.)	
Silice.....	61,60	60,50
Alumine.....	2,30	2,20
Protoxyde de fer.....	4,20	3,70
Chaux.....	5,90	6,80
Protoxyde de cuivre..	5,00	4,80
Alcalis.....	21,00	22,00
	100,00		100,00

Pour obtenir de l'aventurine présentant toutes les qualités exigées par la bijouterie, il faut se placer dans des circonstances de température que la pratique peut seule indiquer et qui rendent cette fabrication assez difficile.

HYALITHE.

On donne le nom d'*hyalithe* à un verre ordinairement coloré en noir, qui est obtenu en faisant fondre avec du verre ordinaire, des os calcinés, des scories de forge, du poussier de charbon, des basaltes, des laves, etc. L'hyalithe est souvent aussi dure que la porcelaine et peut la remplacer dans plusieurs de ses usages.

PEINTURE SUR VERRE.

On emploie pour la peinture sur verre deux procédés différents.

Dans le premier procédé, le verre est coloré dans sa masse par des oxydes métalliques, et découpé ensuite en fragments de diverses formes, qui sont réunis au moyen de baguettes de plomb.

Le second procédé consiste à peindre le verre comme on peint la porcelaine, et à le cuire ensuite au moufle. En combinant ces deux procédés, on obtient des vitraux colorés d'un bel effet.

Les couleurs employées dans la peinture sur verre doivent avoir une transparence que ne demande pas la peinture sur porcelaine. Aussi préfère-t-on, pour la peinture sur verre, l'oxyde de cuivre à l'oxyde de chrome pour produire les teintes vertes, l'oxyde de chrome ne donnant que des couleurs opaques.

Dans la peinture sur verre, on peut appliquer les couleurs sur chacune des deux surfaces du verre; la surface placée extérieurement reçoit en général toutes les ombres, qui sont ainsi plus vives et plus arrêtées.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DES MINÉRAUX.

La synthèse minéralogique est devenue une des parties les plus intéressantes de la chimie.

La science possède aujourd'hui des méthodes générales, qui permettent de reproduire artificiellement par la voie sèche et par la voie humide beaucoup des minéraux connus.

C'est ainsi que la synthèse est venue donner à l'étude des minéraux un caractère expérimental et un degré de certitude qui lui manquaient autrefois.

On comprend en effet que c'est en produisant artificiellement des minéraux, en étudiant dans quelles circonstances ces corps se forment et en faisant varier à volonté quelques-uns de leurs éléments, que l'on peut facilement déterminer leur véritable constitution.

Tous les chimistes savent que l'analyse chimique est à cet égard souvent impuissante.

Après avoir fait connaître les propriétés des corps qui forment les principaux minéraux, nous avons pensé qu'il était intéressant de présenter, dans un chapitre spécial, les principes de la *synthèse minéralogique*; tel sera le but de cet article.

Nous décrirons d'abord les méthodes qui sont employées pour reproduire les minéraux; et nous donnerons ensuite la liste des principaux minéraux qui ont été formés artificiellement.

HISTORIQUE.

Dans l'examen historique des différents faits qui constituent aujourd'hui la synthèse minéralogique, nous prendrons pour guide un travail excellent qui a été publié sur cette question par M. Daubrée.

C'est à la voie sèche que nous devons les premières tentatives de production artificielle des minéraux existant dans la nature.

Déjà Leibnitz avait profondément apprécié toute l'utilité de l'expérience pour l'interprétation de la formation des terrains, et il avait comparé, autant qu'il était alors possible, les produits de la nature à ceux du laboratoire. « Il fera, selon nous, une œuvre importante, dit Leibnitz, celui qui comparera soigneusement les produits tirés du sein de la terre avec les produits des laboratoires, car alors brilleront à nos yeux les rapports frappants qui existent entre les produits de la nature et ceux de l'art. Bien que l'auteur inépuisable des choses ait en son pouvoir des moyens

divers d'effectuer ce qu'il veut, il se plaît néanmoins dans la constance au milieu de la variété de ses œuvres, et c'est déjà un grand pas vers la connaissance des choses que d'avoir trouvé seulement un moyen de les reproduire.

« La nature, ajoute Leibnitz, n'est qu'un art plus en grand. »

De Saussure s'exprime dans le même sens : « Les lois générales du monde physique, dit-il, n'agissent-elles pas dans nos laboratoires, de même que dans les souterrains des montagnes ? »

Buffon avait rigoureusement constaté, par des essais directs, que le granit et les principales roches cristallines sont *vitrescibles*. Il pensait que ces grandes masses de « verres naturels » avaient pu acquérir leur état cristallin à la suite d'un recuit suffisamment long.

« Ces substances vitreuses, dit-il, se fondent sans addition au même degré de feu que nos verres factices. » Buffon avait en outre bien remarqué que le feldspath est beaucoup plus fusible que les deux autres éléments du granit.

Leibnitz, il est vrai, avait déjà dit que la terre et les pierres soumises au feu donnent du verre ; que le verre n'est que la base de la terre ; mais il confondait ici toutes les roches, y compris le calcaire, le silex et le sable, et il y a loin de cet aperçu vague aux premières expériences précises que fit Buffon.

On doit à Spallanzani une longue série d'expériences sur la fusion des laves, soit dans des creusets, soit dans des fours de verreries qui lui servirent à démontrer que, contrairement à l'opinion de Dolomieu, la lave apporte une haute température des profondeurs de la terre.

En terminant ses recherches relatives aux laves, Spallanzani reproduit cette opinion remarquable de Faujas de Saint-Fond. « Il n'est pas hors de possibilité que l'eau unie avec le feu fasse naître des combinaisons ignorées et impossibles à l'art. »

Nous devons citer encore ici les expériences de Buffon sur le refroidissement de sphères de diverses dimensions, les unes en métal, les autres en grès ou en marbre, pour se représenter les conditions du refroidissement du globe terrestre. Newton avait du reste déjà annoncé l'intention de faire des expériences de ce genre.

C'est en 1805 que sir James Hall fit ses expériences, qui constituent à proprement parler la première tentative sérieuse d'introduire la synthèse dans l'étude des phénomènes géologiques, en faisant intervenir autre chose que l'observation des faits, tels que la nature nous les présente, et l'analyse chimique. Hall était encouragé, dans sa recherche, par la présence fréquente dans les trapps de nodules de calcaires cristallins. Il constata que, sous une certaine pression, le carbonate de chaux peut, à une forte chaleur, retenir son acide carbonique, et que l'effet combiné de la chaleur et de la pression est d'agglutiner cette substance en une masse solide, quelquefois cristalline. Il reconnut aussi que le bois, soumis aux mêmes conditions, se change en une sorte de lignite. Quoi-

qu'il ne s'agit que de la démonstration d'un fait en apparence bien simple, Hall ne consacra pas moins de trois ans à ses expériences, qui furent au nombre de 150 : cela donne une idée des difficultés en présence desquelles on se trouve dès qu'on opère à chaud avec de fortes tensions.

Sir James Hall entreprit en outre de nombreuses expériences dans le but de voir si les roches formées par fusion doivent être résistées vitreuses. Il reconnut, comme l'avait d'ailleurs pressenti Buffon, que certains silicates, au lieu de devenir vitreux, peuvent, à la faveur d'un refroidissement lent, devenir cristallins, et prendre un aspect pierreux semblable à celui des roches éruptives. Ces expériences, qui furent continuées par d'autres savants parmi lesquels nous citerons Gregory et Watt, apprirent en outre qu'une masse vitreuse peut même cristalliser sans passer par la fusion (1).

C'est ainsi qu'on fut naturellement amené à examiner les silicates qui sortent en abondance des fourneaux métallurgiques à l'état de fusion.

Conformément à l'idée de Leibnitz, dès 1816, M. le professeur Hausmann utilisa ce genre d'observations pour l'intelligence des phénomènes géologiques, et, depuis cette époque, ce savant lui a apporté d'importants tributs. Nous devons toutefois mentionner ici le fait que Koch avait déjà décrit en 1809, quelques cristaux d'usine, entre autres l'oxyde de zinc. Depuis longtemps, on avait aussi remarqué le graphite qui se sépare de la fonte.

Bientôt M. Mitscherlich reconnut que le péridot, le pyroxène et d'autres espèces métallurgiques cristallisent accidentellement dans des scories d'usine.

Depuis lors, les scories métallurgiques ont été examinées avec soin à ce point de vue intéressant par MM. Berthier, Vivian, Bredberg, Sefstrom, Zinken, Woehler, Kersten, Plattner, Rammelsberg, F. Sandberger, Percy, Miller et d'autres savants. M. le docteur Gurlt et M. le professeur K. C. V. de Léonhard ont publié, il y a peu d'années, sur ce sujet des ouvrages où tous les faits connus sont habilement résumés et rapprochés.

Les produits, obtenus dans les usines par la cristallisation ou la liquation d'une masse fondue, ne sont pas les seuls qui soient de nature à intéresser le géologue. Il en est, comme la galène, l'oxyde de zinc, la blende, qui s'isolent des foyers, soit par une sublimation immédiate, soit par la volatilisation d'une partie ou de la totalité de leurs éléments. Parmi les résultats de condensation, le plus remarquable est le feldspath, qui a été recueilli à diverses reprises dans la partie supérieure des fourneaux à

(1) Nous croyons devoir rappeler ici les expériences de Réaumur (1739), de James Kir (1776), de Sam. More (1782), de Dartigues (1804) et les observations récentes sur la dévitrification du verre, de MM. Dumas et Pelouze, ainsi que celles de MM. Mitscherlich, Gustave Rose, Charles Deville et Delesse sur la fusion des roches.

civre du Mansfeld, dans des cadmies, et dont l'existence, d'abord simplement soupçonnée, a été mise hors de doute par l'examen de M. Heine et l'analyse de M. Kersten. La formation de ce minéral important par voie de vapeur mérite d'autant plus d'attention que, malgré beaucoup de tentatives, on n'a pas encore pu l'obtenir cristallisé par une fusion directe.

La vue des cristaux qui se forment accidentellement dans les usines, a nécessairement conduit à faire des expériences directes de voie sèche par différents procédés.

Les premières tentatives de reproduction de minéraux par voie de fusion sont dues à M. Berthier. En fondant la silice avec différentes bases en proportions définies, ce chimiste a obtenu, dès 1823, des combinaisons cristallines identiques à celles de la nature, notamment le pyroxène.

Plus tard, Ebelmen parvint, par un procédé très-ingénieux qui lui appartient, à obtenir des combinaisons infusibles. Ce procédé consiste à employer des dissolvants à l'état de fusion, et pouvant se vaporiser lentement à de très-hautes températures, tels que l'acide borique, les phosphates, ou les carbonates alcalins : on obtient ainsi de véritables *évaporations*, de véritables *précipitations* par voie sèche. C'est ainsi qu'Ebelmen a produit le corindon, les différentes sortes de spinelles, la cymophane, le péridot, la pérowskite et d'autres espèces.

Par une simple sublimation, on peut imiter quelques espèces minérales, telles que l'arsenic, la galène et la sénarmontite : nous rappellerons en outre ici que le soufre peut être obtenu en octaèdres droits par la condensation très-lente de sa vapeur à une température basse. Mais c'est surtout en faisant réagir certaines vapeurs entre elles, comme dans les ateliers métallurgiques, que l'on peut arriver à des résultats variés.

Ainsi le peroxyde de fer, cristallisé comme le fer oligiste de la nature, est obtenu en décomposant à chaud le perchlorure de fer par la vapeur d'eau, ainsi que l'a fait Gay-Lussac. Cette réaction se produit parfois, comme l'a reconnu M. Mitscherlich, dans les fours de poterie dans lesquels on projette du chlorure de sodium.

M. Noeggerath a aussi signalé le peroxyde de fer cristallisé comme produit d'un incendie dans la mine de sel de Wieliczka. Les fours où l'on fabriquait le carbonate de soude à Framont (Vosges), en décomposant le chlorure de sodium par la pyrite de fer, ont produit de magnifiques enduits de fer oligiste cristallisé à la surface des briques.

M. Daubrée a essayé, en 1849, une réaction fondée sur le même principe, pour vérifier expérimentalement l'origine qu'il avait antérieurement attribuée aux amas de minerais d'étain, d'après des observations purement géologiques. Par la décomposition des bichlorures d'étain et de titane, il a obtenu l'oxyde d'étain cristallisé avec l'éclat et la dureté de celui de la nature, mais isomorphe avec le titane oxydé connu sous le nom de brookite : il a d'ailleurs produit cette dernière espèce minérale elle-même.

En amenant l'hydrogène sulfuré sur divers chlorures métalliques réduits à l'état de vapeur, M. Durocher a obtenu quelques-uns des principaux sulfures contenus dans les filons, tels que le cuivre gris.

Au lieu de faire agir les vapeurs les unes sur les autres, on peut s'en servir pour attaquer des substances fixes et y développer des combinaisons nouvelles.

C'est d'après ce principe que M. Daubrée a le premier obtenu artificiellement l'apatite, ainsi que la topaze. Plus tard, il a produit, au moyen des chlorures de silicium et d'aluminium, des silicates et des aluminates cristallisés. Il a également reproduit l'oxyde rouge de manganèse ou hausmannite.

Nous devons mentionner ici la production de la dolomie par M. Durocher, par l'action de vapeurs chlorurées et magnésiennes sur du calcaire, les expériences de M. Charles Deville sur l'altération des roches silicatées par l'hydrogène sulfuré et l'eau, ainsi que celles de MM. Rogers, sur la manière dont l'eau, chargée d'acide carbonique, décompose, même à froid, les principaux silicates naturels.

C'est au même ordre de phénomènes que l'on doit rapporter la méthode par laquelle M. Fremy a obtenu les sulfures naturels en faisant agir le sulfure de carbone sur les oxydes chauffés à une température élevée.

On savait que la vapeur d'eau chauffée à une haute température attaque de nombreux silicates. D'après Turner, le verre ainsi traité se recouvre d'une croûte de silice opaque ne renfermant plus d'alcali, et ayant quelquefois une disposition stalactiforme. Des briques, chauffées à la température de la fusion de la fonte, abandonnent, d'après M. Jeffreys, à un courant de vapeur d'eau, de la silice qui va se condenser sous forme neigeuse. C'est encore par une action du même genre que l'eau corrode les émaux dans les fours à porcelaine. M. Alexandre Brongniart et M. Regnault ont constaté ce dernier fait dans les fours de Sèvres.

Nous devons signaler ici la reproduction des sulfures métalliques cristallisés par la réaction d'un courant très-lent d'hydrogène sur les sulfures amorphes étudiés par M. Deville et Troost et celle des oxydes métalliques également cristallisés par l'action d'un courant très-lent d'acide chlorhydrique sur les oxydes amorphes.

La réaction mutuelle des fluorures métalliques volatils et des composés oxygénés à des températures aussi très-élevées, a fourni dans ces derniers temps à MM. Henri Deville et Caron, de très-belles reproductions de minéraux infusibles, tels que le corindon coloré de diverses manières et la staurotide. Les mêmes chimistes ont reproduit l'apatite et la wagnérite par une sorte de distillation des phosphates dans les chlorures des mêmes métaux.

C'est également par une volatilisation partielle que M. Gaudin a obtenu le rubis artificiel en fondant à une très-haute température un mélange d'alun et de sulfate de potasse. L'alumine fondue en rubis, obtenue précédemment par le même auteur, était amorphe.

M. Despretz a annoncé qu'il avait obtenu du diamant par divers procédés basés sur le transport et le dépôt lent du carbone par un courant électrique.

La fusion de certains mélanges salins et le traitement du résidu par l'eau, ont permis à M. Manross d'imiter la baryte sulfatée, l'apatite, le wolfram et d'autres minéraux.

Le sel marin, employé seul comme fondant, a suffi à M. Forchhammer pour produire de l'apatite cristallisée, même en opérant sur des roches qui ne renferment que des traces de phosphates : M. Forchhammer a même proposé ce moyen pour reconnaître dans les roches les phosphates et certains métaux, lorsqu'ils ne s'y trouvent que par traces insensibles aux procédés ordinaires d'analyse. Si l'on réfléchit à l'énorme abondance du chlorure de sodium dans l'enveloppe liquide du globe, on ne peut guère douter que ce sel n'ait concouru à la cristallisation de certaines espèces, surtout à l'époque où l'eau n'était pas encore condensée en totalité.

M. Charles Devillé a récemment fait des essais dans cette même direction, en chauffant de l'argile ou du grès quartzeux préalablement humectés de chlorure de sodium.

M. Debray a reconnu qu'on pouvait produire quelques oxydes cristallisés par la calcination d'un mélange de sulfates métalliques et de sulfates alcalins, et par la décomposition de certains phosphates par les sulfates alcalins à une température élevée.

Nous avons à rappeler ici toutes les belles expériences de M. Becquerel, qui prouvent que les actions lentes, aidées d'une électricité à très-faible tension, précipitent des combinaisons insolubles qui imitent celles de la nature.

C'est aussi par la décomposition lente de l'éther silicique qu'Ebellen a produit la silice hydratée en masses solides, semblables à l'hyalite et à l'hydrophane.

M. le docteur Gergens a également obtenu une sorte d'opale commune en décomposant très-lentement le silicate de potasse (verre soluble) par l'acide carbonique en dissolution dans l'eau.

M. Gustave Rose a habilement analysé les conditions de la précipitation du carbonate de chaux à l'état d'aragonite. MM. Bischof et Sherry Hunt ont fait diverses expériences, le premier pour contrôler ses idées sur la formation des minéraux, le second à l'appui de sa manière de considérer l'origine des roches magnésiennes. M. Charles Deville a étudié comment l'eau, avec le seul secours de l'acide carbonique, et sans l'aide de la pression, peut concourir à la formation des dolomies. Des réactions qui se produisent dans la fabrication des chaux hydrauliques, M. Kuhlmann a déduit des résultats qui intéressent la géologie. On peut encore mentionner ici l'examen de l'action des alcalis sur les roches par M. Delesse.

C'est surtout à de hautes températures et sous pression que l'on parvient à imiter dans l'eau les substances minérales.

Hall et M. Cagniard-Latour avaient depuis longtemps reconnu, que les végétaux se comportent dans ces conditions d'une manière toute particulière. En soumettant du bois, dans de l'eau, à une température d'environ 300 degrés, M. Daubrée a produit une véritable anthracite. A une température moins élevée, M. Baroulier a obtenu une espèce de houille, au moyen de végétaux renfermés dans de l'argile humide.

La belle expérience de M. Haidinger et de M. de Morlot sur la formation de la dolomie, a inauguré pour la formation des minéraux l'emploi de l'eau sous pression.

M. de Sénarmont a fait, de 1849 à 1854, une longue série d'expériences qui ont jeté une vive lumière sur des phénomènes minéralogiques et géologiques très-importants. En opérant à l'aide de l'eau à des températures de 130 à 300 degrés, il est parvenu à produire à l'état cristallisé, les principaux minéraux qui caractérisent les filons métallifères, entre autres le quartz, le fer spathique, les carbonates de manganèse et de zinc, la baryte sulfatée, l'antimoine sulfuré, le mispickel, l'argent rouge. Pour comprendre aujourd'hui l'importance du problème qui a été ainsi résolu par ce savant, il faut se rappeler que, jusqu'alors, on n'avait pas pu imiter la plupart des minéraux des filons. Or les espèces les plus caractéristiques de ces gisements, au nombre de plus de trente, se trouvaient reproduites par un même procédé conforme à celui que faisait supposer l'observation, et à l'aide des éléments les plus répandus dans les sources thermales. Ce mémorable travail a, pour la première fois, montré en géologie comment une induction relative à tout un ordre de faits peut être démontrée par la synthèse expérimentale.

M. de Sénarmont a également montré que la seule action de l'eau peut, avec l'aide d'une température élevée, isoler les bases de certains sels. C'est ainsi que l'oxyde de fer anhydre et l'alumine cristallisée ou corindon ont été produits par la décomposition de dissolutions de chlorure de fer et de chlorure d'aluminium. La brochantite (sous-sulfate de cuivre) et l'azurite ont été récemment obtenues par le même procédé.

Jusques alors la voie humide n'avait encore pu produire de silicates anhydres; en 1857, M. Daubrée est arrivé, par l'action de l'eau sur-échauffée sur les silicates, à ce résultat qui explique beaucoup de faits géologiques, relatifs à la formation des roches éruptives et des roches métamorphiques. Cette méthode forme une transition de la voie humide à la voie sèche.

La température du milieu dans lequel le corps se produit, peut exercer une grande influence. M. Debray a observé en effet que, lorsque les dissolutions d'acide phosphorique et d'acide arsénique sont mises en présence des carbonates métalliques, elles les transforment en phosphates et en arsénates cristallisés, mais que la composition des produits formés varie avec la température de l'expérience.

Telle est la suite des découvertes qui ont créé cette partie de la science que l'on appelle aujourd'hui la *synthèse minéralogique*.

Nous allons actuellement décrire avec quelque détail les principales méthodes que l'on peut employer pour reproduire les minéraux.

MÉTHODES D'EBELMEN.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION (VOIE SÈCHE).

La méthode d'Ebellen, qui est une véritable cristallisation par dissolution, appliquée à la voie sèche, s'appuie sur ce que certaines substances peuvent, à une haute température, jouer le rôle que joue l'eau à la température ordinaire ou à des températures peu élevées, à l'égard des corps qu'elle tient en dissolution. On sait que l'évaporation de cette eau permet d'obtenir, dans le plus grand nombre des cas, des combinaisons cristallisées. Or, nous connaissons des corps qui se volatilisent à de très-hautes températures, et qui, cependant, à un certain degré de chaleur, sont des dissolvants énergiques pour la plupart des oxydes métalliques. Nous citerons l'acide borique, le borax, l'acide phosphorique, les phosphates alcalins. Il était permis de penser que, en employant l'un de ces corps, avec des proportions calculées d'avance de certains oxydes, et exposant le mélange à l'action d'une haute température, dans un courant de gaz, on parviendrait, par l'évaporation lente du dissolvant, à obtenir des combinaisons cristallisées. L'expérience a confirmé cette prévision.

Cette méthode a été appliquée d'abord à la reproduction des aluminates naturels cristallisés.

En mêlant ensemble de l'alumine, de la magnésie, à peu près dans les proportions qui constituent le spinelle, puis y ajoutant de l'acide borique fondu, et exposant le mélange à la température la plus élevée d'un four à porcelaine, on a obtenu une matière présentant un grand nombre de cristaux. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers présentant, sur les douze arêtes, les faces du dodécaèdre rhomboïdal, l'octaèdre émarginé de Haüy.

Si l'on a ajouté aux matières qui réagissent une petite quantité d'oxyde de chrome, les cristaux obtenus sont roses; si, au contraire, on s'est servi d'un peu d'oxyde de cobalt, ils sont d'un très-beau bleu.

Ils sont tout à fait infusibles au chalumeau; ils rayent fortement le quartz.

Ces caractères sont ceux du spinelle de la nature : on peut, du reste, constater, en outre, l'identité du produit artificiel avec le produit naturel, en prenant la densité et en faisant l'analyse des cristaux après les avoir isolés de la pâte par l'action des acides.

On a obtenu, pour la densité des cristaux roses, le nombre 3,548; pour la densité des cristaux bleus, le nombre 3,542. La densité du spinelle naturel est comprise entre 3,523 et 3,585.

L'analyse des cristaux a conduit exactement à la formule admise pour

le spinelle Al^2O^3, MgO . On n'a pas trouvé trace d'acide borique dans les produits de l'analyse.

L'alumine et la glucine, mêlées ensemble dans les proportions qui constituent la cymophane, puis exposées, après addition d'acide borique fondu, à la haute température du four à porcelaine, ont donné une masse cristallisée rayant la topaze. On la désagrège par l'action de l'acide sulfurique concentré, qui en isole des cristaux dont la forme se reconnaît aisément au microscope. Ils paraissent tout à fait semblables, par la disposition de leurs faces, aux cristaux de cymophane du Brésil. Ce sont des prismes aplatis sur lesquels on reconnaît très-nettement les modifications qui forment une bordure à huit faces autour de la base. Leur densité a été trouvée de 3,728; M. Awdejew a trouvé 3,733 pour les cristaux du Brésil. Quant à la composition des cristaux, elle a été déterminée par une analyse qui n'a pas donné trace d'acide borique et qui a conduit exactement à la formule de la cymophane $3(Al^2O^3), Gl^2O^3$.

Il y a donc identité complète entre les cristaux naturels et les cristaux artificiels.

On a préparé par la même méthode plusieurs autres aluminates cristallisés, les aluminates de fer, de manganèse, de cobalt, de chaux, de baryte, d'oxyde de cérium. Tous ces produits ont la même dureté que le spinelle; ils rayent facilement le quartz. A l'exception de la combinaison barytique, dont les cristaux agissent sur la lumière polarisée à la manière des cristaux doués de la double réfraction, tous ces aluminates paraissent cristallisés dans le système régulier.

Des combinaisons de l'oxyde de chrome avec les bases ont été obtenues par le même procédé. Nous citerons le chromite de magnésie, le chromite de manganèse, qui cristallisent en octaèdres réguliers, et dont la formule Cr^2O^3, MgO est semblable à celle du spinelle. On s'est aussi spécialement occupé de la reproduction de l'espèce minérale connue sous le nom de *fer chromé*, combinaison dans laquelle on trouve généralement de l'alumine et de la magnésie, et sur la formule de laquelle les minéralogistes ne sont pas encore complètement d'accord. On a pu préparer diverses variétés de fer chromé : les unes contenant, outre l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer, de l'alumine et de la magnésie, les autres ne renfermant que des oxydes de chrome et de fer. Toutes ces variétés présentaient la même forme cristalline, l'octaèdre régulier, et les mêmes caractères minéralogiques. Les analyses qui en ont été faites, ont montré que toutes ces combinaisons devront être rapprochées du chromite de magnésie Cr^2O^3, MgO , et du spinelle, et que l'alumine et la magnésie n'y entraînent que pour remplacer des proportions équivalentes d'oxyde de chrome et de protoxyde de fer.

D'autres expériences montrent clairement que la même méthode permet aussi de reproduire des silicates cristallisés infusibles à la température de nos fourneaux. Nous en citerons deux exemples, l'un relatif à la cristallisation de l'émeraude, l'autre à celle du péricot.

L'acide borique n'est pas, au surplus, le seul dissolvant dont Ebelmen se soit servi dans ses expériences. Il ne réussit pas dans tous les cas, notamment quand on cherche à obtenir l'alumine cristallisée. Il faut employer un fondant un peu plus fixe que l'acide borique, le borax, dans la proportion de 3 à 4 parties de borax fondu pour 1 d'alumine. Le mélange contenait, en outre, une faible quantité d'oxyde de chrome. L'examen du produit obtenu y a fait constater la présence d'une grande quantité de cristaux rouges de rubis, transparents, et qui, examinés au microscope, présentent identiquement la même forme que certains cristaux de corindon hyalin, le rhomboèdre basé.

Le peu de durée de l'évaporation du dissolvant, limitée à celle de la cuisson de la porcelaine dans les fours qui servaient à l'expérience, n'avait pas permis toutefois d'obtenir les cristaux dans des dimensions notables.

En se servant des moufles de M. Bapterosses pour la cuisson de ses boulons en pâte céramique dans des fours qui restent au feu pendant plusieurs mois, mais dont la température est un peu moins élevée que dans les fours à porcelaine, on a pu cependant obtenir la plupart des combinaisons qui avaient été préparées dans ceux-ci. En opérant sur des quantités plus considérables d'alumine, de magnésie et d'acide borique, et en laissant les capsules de platine qui contenaient le mélange, exposées pendant plusieurs jours consécutifs à cette température constante, on a pu obtenir des octaèdres de spinelle parfaitement reconnaissables à l'œil nu.

On a préparé dans les mêmes conditions une autre espèce de spinelle qui n'avait pas été obtenu dans les premières expériences, le spinelle zincifère ou *gahnite*. Cette espèce n'a pas encore été rencontrée dans la nature à l'état de pureté. Les cristaux naturels renferment toujours de l'oxyde de fer, et sont bruns ou verts : ceux qui ont été préparés artificiellement, sont transparents et incolores. L'addition de l'oxyde de chrome a produit des octaèdres réguliers bien transparents, d'une belle couleur rouge de rubis, et de 2 à 3 millimètres de côté. On y distingue aussi les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

La densité du spinelle zincifère pur a été trouvée de 4,58, tandis que celle des cristaux naturels varie entre 4,23 et 4,70. La dureté de l'aluminate de zinc artificiel est la même que celle des cristaux naturels : il raye facilement le quartz.

Les chromites de manganèse et de zinc qui cristallisent en octaèdres réguliers, et dont la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{RO}$ est analogue à celle des spinelles, ont été également obtenus.

On a préparé également le ferrite de zinc $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{ZnO}$ cristallisé en octaèdres réguliers. Les cristaux sont noirs, très-éclatants ; leur poussière est brune. Ils ne s'attaquent pas par les acides très-étendus ; mais l'acide chlorhydrique concentré les dissout : leur densité égale 5,132. Cette combinaison paraît fournir le type de l'espèce minéralogique connue sous le nom de *franklinite*.

Le borate de magnésie $\text{BO}^3, 3\text{MgO}$ se forme par l'exposition des borates de magnésie avec excès d'acide à une température élevée et longtemps prolongée : il paraît entrer dans la composition de deux nouvelles combinaisons qui ont été désignées sous les noms de *sesquioxyde de chrome magnésio-boraté* et de *peroxyde de fer magnésio-boraté*, et qui ont été obtenues en faisant fondre, pour l'une, 20 d'oxyde de chrome, 15 de magnésie, 30 d'acide borique fondu ; et, pour l'autre, 25 de peroxyde de fer, 20 de magnésie, 25 d'acide borique fondu : le borate tribasique de magnésie paraît jouer dans ces deux combinaisons le même rôle que l'eau dans les hydrates.

L'emploi de l'acide borique a permis de préparer également à l'état de pureté quelques silicates infusibles à la température de nos fourneaux. On a obtenu le silicate de magnésie $\text{SiO}^3, 3\text{MgO}$ en cristaux parfaitement transparents et nettement terminés dont on a pu constater l'identité avec le *péridot hyalin*. Le bisilicate de magnésie $(\text{SiO}^3)^2, 3\text{MgO}$ a cristallisé également en longs prismes d'un beau blanc, à l'aspect nacré, présentant les angles et les principaux clivages du pyroxène. Les combinaisons correspondantes formées par l'oxyde de zinc ont été également obtenues à l'état de cristaux.

Dans la préparation de l'alumine au moyen de borax, les cristaux obtenus n'étaient visibles qu'au microscope. L'addition au borax d'une petite quantité de matière qui donne au fondant un peu plus de fixité, comme la silice ou le carbonate de baryte, a permis d'obtenir l'alumine en beaux cristaux, d'un très-grand éclat.

On a également employé les phosphates acides comme dissolvants, et on a pu obtenir ainsi l'acide tantalique, l'acide niobique, l'acide titanique à l'état de cristaux. L'acide titanique cristallise dans le sel de phosphore en longues aiguilles semblables au titane aciculaire.

Les dissolvants qui avaient été employés d'abord, étaient de nature acide : c'étaient l'acide borique, le borax, les phosphates acides alcalins. Il a paru que cette méthode pourrait recevoir une extension nouvelle et conduire à d'autres applications par l'emploi des dissolvants de nature basique, tels que les alcalis. Ces corps présentent, comme on sait, cette double propriété, d'être liquides à des températures qui sont atteintes aisément dans nos fourneaux, et de se volatiliser en entier dans des vases ouverts à ces mêmes températures. Toutes les expériences faites dans cette direction nouvelle ont consisté à dissoudre les éléments du corps qu'il s'agissait de faire cristalliser dans un silicate chargé d'un grand excès d'alcali, et à soumettre le tout à l'action d'une haute température comme celle du four à porcelaine ou du four à boutons de M. Bapterosses. La présence de la silice était nécessaire pour donner au fondant une certaine fixité qui permit aux cristaux de se développer avec la netteté désirable.

Ce procédé a permis de préparer diverses combinaisons cristallisées, parmi lesquelles nous citerons le péridot, la pérowskite ou titanate de chaux, le rutile et la glucine.

PRÉCIPITATION PAR VOIE SÈCHE.

On sait qu'on obtient par voie humide un grand nombre d'oxydes métalliques en les précipitant d'une dissolution saline par une base plus énergique. Les oxydes se précipitent souvent en combinaison avec le précipitant ou avec d'autres oxydes qui se trouvaient en même temps en dissolution. Ebelmen a pensé qu'un procédé analogue pourrait être mis en pratique dans les opérations de la voie sèche, en substituant des silicates ou des borates en fusion aux solutions aqueuses.

En faisant agir la chaux en gros fragments sur du borate de magnésie, on précipite la magnésie sous forme de cristaux diaphanes qui sont quelquefois assez volumineux pour être distingués à l'œil nu et qui présentent ordinairement réunies les faces du cube et celles de l'octaèdre régulier. Les propriétés de la magnésie cristallisée ainsi obtenue sont entièrement comparables à celles de la périclase de la Somma.

Le procédé qui donne la magnésie, peut être également appliqué à la cristallisation des protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse.

Le protoxyde de nickel se présente sous forme de cristaux cubo-octaèdres de couleur verte, presque inattaquables par les acides. Leur densité est égale à 6,80.

Le borate de nickel est complètement décomposé par la chaux par voie sèche. Les acides étendus dissolvent du silicate de chaux, et laissent un sable cristallin dont la composition est celle du fer oxydulé $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{FeO}$.

Si l'on fait agir la chaux sur un silicate d'oxyde de titane et d'alcali entièrement vitreux, la matière devient cristalline, et l'action des acides en isole un sable cristallin, identique par la forme, par la densité, par la composition, avec le titanate de chaux TiO^2, CaO , ou *pérowskite*.

La même réaction, appliquée à une combinaison vitreuse de silice, d'acide tantalique, d'oxyde de fer et de potasse, a permis d'obtenir des combinaisons cristallines formées de tantalate de fer et de tantalate de chaux analogues aux minéraux connus sous les noms de *tantalite*, de *pyrochlore*.

MÉTHODES DE M. DAUBRÉE.

1° DÉCOMPOSITION DES CHLORURES PAR L'EAU A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE.

Les fluorures et les chlorures ont dû jouer un rôle générateur dans la formation des amas stannifères. Cette idée, que M. Daubrée avait d'abord émise, en l'appuyant par ses observations sur la structure et la composition des gîtes d'étain, se trouve maintenant confirmée par l'expérience; car, en imitant le procédé ainsi attribué à la nature, on obtient l'oxyde d'étain cristallisé; seulement, au lieu d'opérer sur le fluorure dont la préparation exige des appareils tout spéciaux, on s'est servi du chlo-

ture. L'analogie des fluorures et des chlorures permet d'ailleurs d'étendre les résultats obtenus sur ces derniers aux fluorures correspondants.

Le procédé consiste simplement à faire arriver dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, deux courants, l'un de perchlorure d'étain, l'autre de vapeur d'eau. L'acide stannique, qui résulte de la décomposition mutuelle des deux vapeurs, se dépose en petits cristaux qui tapissent l'entrée du tube de porcelaine. En amenant le perchlorure d'étain dissous dans un courant d'acide carbonique sec, au lieu de vaporiser ce premier corps par la seule action de la chaleur, on obtient des cristaux plus volumineux.

Les cristaux d'oxyde d'étain ainsi obtenus sont, pour la plupart, incolores, doués de l'éclat du diamant propre aux cristaux naturels et assez durs pour rayer le verre avec facilité. Quoique très-petits, ils ont des faces et des arêtes parfaitement nettes. Ce sont des prismes rhomboïdaux droits, toujours très-aplatis suivant l'une des dimensions horizontales par deux faces de troncature verticales. Les bases du prisme primitif n'existent plus : chacune de ces bases est remplacée par une paire de biseaux symétriquement placés. Les angles du pointement extrême de ces cristaux, les seuls que la petitesse des faces permette de mesurer au goniomètre de réflexion, sont respectivement de 133 et 89 degrés. Dérivant du prisme rhomboïdal droit, ces cristaux n'appartiennent pas au même système cristallin que l'oxyde d'étain naturel, qui se rapporte à l'octaèdre à base carrée. L'oxyde d'étain constitue par conséquent un nouvel exemple de dimorphisme. Par leur système cristallin, par leurs modifications et par leur physionomie, les cristaux rhomboïdaux d'oxyde d'étain présentent la plus grande ressemblance avec ceux de la brookite, qui est l'une des trois espèces naturelles d'acide titanique. De même que les cristaux de brookite, les cristaux d'oxyde d'étain présentent des stries longitudinales parallèles aux arêtes verticales du prisme primitif. L'étain oxydé rhomboïdal obtenu artificiellement paraît donc isomorphe avec la brookite.

Depuis longtemps, on a reconnu que l'oxyde d'étain de la nature est isomorphe avec le rutile. Les résultats qui viennent d'être consignés, apprennent, en outre, que les deux formes primitives de l'acide stannique correspondent exactement à deux des formes de l'acide titanique. Cet isodimorphisme fournit un nouvel exemple remarquable de la relation géométrique qui unit les deux formes primitives d'un corps dimorphe. La densité de l'oxyde d'étain rhombique, qui est de 6,72, est inférieure à celle de l'étain oxydé tétragonal. Il en est de même de la densité de la brookite comparée à celle du rutile. Dans les deux substances isodimorphes dont il s'agit, la forme du prisme carré correspond donc à une agrégation moléculaire plus dense que la forme du prisme rhomboïdal droit. De ce que l'oxyde d'étain, obtenu par l'action de la vapeur d'eau sur la vapeur de perchlorure d'étain, n'a pas la même forme cristalline que l'oxyde d'étain naturel, on ne doit pas conclure que ces deux sys-

tèmes cristallins correspondent à des modes de génération très-distincts l'un de l'autre; car, dans l'Oisans et en Suisse, les mêmes veines et quelquefois les mêmes échantillons renferment au moins deux des espèces d'acide titanique, l'anatase et la brookite. Des circonstances très-voisines l'une de l'autre peuvent donc amener le changement d'équilibre moléculaire que décèlent les deux formes de l'acide titanique.

La vapeur de perchlorure de titane, traitée par les deux procédés auxquels on a soumis le perchlorure d'étain, fournit aussi de l'acide titanique en petits mamelons hérissés de pointements cristallins parfaitement nets, mais de dimensions microscopiques; ces petits cristaux paraissent avoir la même forme que l'acide stannique cristallisé artificiellement et, par conséquent, que la brookite.

Le chlorure de silicium et le fluorure de silicium ont été traités d'après les mêmes procédés; l'emploi du tube de porcelaine ne donnant pas des résultats tout à fait satisfaisants, on a successivement réalisé la décomposition des deux vapeurs dans une cornue de terre et dans un creuset qui étaient l'un et l'autre chauffés au rouge blanc. Dans deux de ces expériences, on est parvenu à obtenir, avec le chlorure de silicium, un dépôt de silice, à cassure vitreuse, dont la surface mamelonnée présente çà et là des faces cristallines très-petites, parmi lesquelles on remarque des faces triangulaires comme celles du quartz. La cristallisation du quartz est beaucoup plus difficile que celle de l'acide titanique, et surtout que celle de l'oxyde d'étain.

Dans les expériences qui viennent d'être citées, le tube de porcelaine était chauffé au rouge blanc; mais c'est vers l'extrémité du tube où arrivaient les deux vapeurs, et dans la partie extérieure du fourneau, que l'acide stannique, l'acide titanique et l'acide silicique se sont déposés en cristaux. La température de cette partie du tube n'était pas supérieure à 300 degrés.

2° RÉACTION DES CHLORURES EN VAPEUR SUR LES BASES QUI ENTRENT DANS LA COMPOSITION DES ROCHES.

Dans cette méthode, M. Daubrée est parti d'un point de vue analogue à celui qui l'avait guidé dans les expériences précédentes; mais au lieu de faire réagir le chlorure sur l'eau, il l'a fait réagir sur d'autres substances.

Il a constaté que le chlorure de silicium, réagissant à l'état de vapeur et à la température rouge sur les bases qui entrent dans la constitution des roches, se décompose en formant, par échange, du chlorure de calcium et de l'acide silicique. Tantôt cet acide reste libre, tantôt il se combine avec la base en excès et forme des silicates simples ou multiples.

Cette réaction présente ceci de remarquable sous le rapport chimique, et surtout au point de vue géologique, que l'acide silicique qui prend ainsi naissance et les silicates qui en sont les produits, ont une extrême

tendance à cristalliser. Les cristaux sont petits, mais en général fort nets.

En outre, il importe d'observer que la cristallisation de ces composés a lieu alors à une température bien inférieure à leur point de fusion.

En faisant réagir le perchlorure de fer sur la chaux, on a obtenu le fer oligiste, soit en cristaux spéculaires des plus nets, comme ceux de Saint-Gothard, soit en lames hexagonales transparentes, présentant par réfraction la couleur rouge de rubis. Le perchlorure de fer, mélangé au chlorure de zinc, donne, dans les mêmes conditions, une combinaison cristallisée analogue à la *franklinite*.

Enfin, la magnésie cristallisée ou *périclase* de la Somma peut être facilement obtenue aussi par la réaction de la chaux sur le chlorure de magnésium, qu'on trouve parmi les abondantes vapeurs chlorurées des fumaroles du Vésuve. Le même chlorure, décomposé par la vapeur d'eau, donne aussi la périclase, et le chlorure de zinc fournit le *zinc oxydé* cristallisé.

Les résultats qui viennent d'être signalés, conduisent à des conséquences géologiques très-importantes.

3° PRODUCTION DES SILICATES ANHYDRES ET CRISTALLISÉS PAR L'ACTION DE L'EAU SURÉCHAUFFÉE.

La difficulté principale consiste à trouver des parois et des fermetures qui résistent assez longtemps à l'énorme tension qu'acquiert la vapeur d'eau, quand la température s'élève vers le rouge sombre. L'eau et les matières qui doivent réagir, sont placées dans un tube en verre que l'on scelle ensuite. On introduit ce tube en verre dans un tube en fer, à parois très-épaisses, qui est clos à la forge à l'une de ses extrémités. L'autre extrémité est souvent fermée au moyen d'un long bouchon à vis, muni d'une tête carrée qu'on peut serrer fortement, en la tournant avec une clef. Entre la tête de la vis, qui doit être exécutée avec beaucoup de précaution, et le rebord du tube, est placée une rondelle en cuivre bien pur : elle doit être assez mince pour pouvoir s'écraser, lors de la fermeture, par la pression du rebord et s'incruster dans des rainures pratiquées à cet effet. Cependant, pour fermer la seconde extrémité, un autre procédé mérite la préférence : on y rapporte à la forge un fort bouchon de fer qui arrive à faire corps avec le canon, si la soudure a été habilement opérée. Il faut, pour réussir, un ouvrier très-adroit ; car il est essentiel que la plus grande partie du canon reste froide, afin que l'eau intérieure, en se vaporisant, ne contrarie pas l'opération.

Pour contre-balancer, dans l'intérieur du tube de verre, la tension de la vapeur qui pourrait le faire éclater, on verse de l'eau extérieurement à ce tube, entre ses parois et celles du tube de fer qui lui sert d'enveloppe. De cette manière, l'effort principal est reporté sur ce dernier tube qui présente beaucoup plus de résistance.

Ces appareils sont couchés sur le dôme ou sur les carneaux d'un four à cornues d'usine à gaz, en contact avec une maçonnerie qui est au rouge sombre, et enfouis sous une couche épaisse de sable.

A une température qui est au-dessous du rouge naissant, l'eau réagit très-énergiquement sur certains silicates.

Ainsi le verre ordinaire donne, au bout de quelques jours, deux et souvent trois produits distincts : 1° Une masse blanche et tout à fait opaque, qui résulte d'une transformation complète du verre; elle est poreuse, happant à la langue, et aurait l'aspect du kaolin, si elle n'avait une structure fibreuse très-prononcée. La substance a perdu une quantité notable de son poids, environ la moitié de sa silice et le tiers de son alcali; il s'est formé un nouveau silicate qui a fixé de l'eau et qui appartient, par sa composition, à la famille des zéolithes; 2° du silicate alcalin qui s'est dissous en entraînant de l'alumine; 3° souvent ce silicate est en outre enveloppé d'innombrables cristaux incolores, d'une limpidité parfaite, qui offrent la forme ordinaire bipyramidée du quartz et qui, en effet, ne sont autres que de la silice cristallisée. Certains cristaux ainsi formés atteignent 2 millimètres au bout d'un mois. Tantôt ils sont isolés dans la pâte opaque, tantôt ils sont implantés sur les parois du tube primitif, où ils forment de véritables géodes, qu'il serait de toute impossibilité de distinguer, à la dimension près, de celles que les roches cristallines présentent si fréquemment.

Ce qui rend cette transformation du verre encore plus remarquable, au point de vue géologique aussi bien que sous le rapport chimique, c'est qu'elle s'obtient par une très-faible quantité d'eau, par un poids qui n'est pas même égal au tiers de celui du verre transformé.

Les verres volcaniques, connus sous le nom d'*obsidiennes*, se comportent d'une manière comparable aux verres artificiels. Des morceaux d'obsidienne, chauffés dans les mêmes conditions, se changent en un produit d'une nature grisâtre, cristalline, ayant l'aspect d'un trachyte à grains fins. La poussière de ce produit, examinée au microscope, montre tout à fait les caractères du feldspath cristallisé, et ressemble surtout au rhyacolite ou feldspath vitreux. On sait, du reste, que l'obsidienne paraît se rapprocher beaucoup du feldspath par sa composition chimique; des circonstances favorables auront sans doute déterminé la réunion de ses éléments dans des proportions définies.

La tendance que le feldspath manifeste ainsi à se produire par voie humide, doit être prise en considération dans diverses circonstances géologiques.

Avec les fragments d'obsidienne sur lesquels on a opéré, se trouvaient des morceaux de feldspath vitreux détachés du trachyte du Drachenfels, et de l'oligoclase de Suède. Ces deux derniers minéraux n'ont subi aucune altération appréciable. On ne peut toutefois affirmer que, si l'eau n'avait pas immédiatement trouvé d'alcali à enlever à l'enveloppe vitreuse, elle n'en aurait pas pris au feldspath.

Des cristaux de pyroxène n'ont pas plus changé d'aspect, si ce n'est que, comme les morceaux de feldspath et d'obsidienne, ils ont été si complètement enveloppés de cristaux de quartz, qu'il faut les briser pour en reconnaître la nature.

Pour examiner, autant du moins que la présence du verre le permettait, comment se comportent, à l'état suréchauffé, les dissolutions naturelles de silicate alcalin, que l'on trouve communément dans les eaux, on s'est servi de l'eau provenant des sources thermales de Plombières, qui est comparativement riche en silicates de potasse et de soude. Cependant, ne pouvant opérer que sur 20 à 30 centimètres cubes, on a préalablement concentré cette eau par une évaporation assez rapide pour que l'acide carbonique de l'air n'en décomposât pas sensiblement les silicates, et de manière à la réduire au vingtième de son volume primitif.

Après une expérience qui avait été arrêtée au bout de deux jours seulement, les parois du tube étaient déjà recouvertes d'enduits de silice sous la forme de quartz cristallisé, et aussi de calcédoine. Comme le verre n'était encore altéré qu'à sa surface, ce dépôt devait provenir, au moins presque en totalité, de la décomposition du silicate alcalin contenu dans l'eau de Plombières.

Ainsi, sans l'application d'aucun réactif chimique, sous la seule influence de la chaleur, l'eau tenant en dissolution des silicates alcalins, telle que celle des sources de Plombières, dépose du quartz cristallisé ou cristallin.

Une nouvelle preuve de la facilité avec laquelle les minéraux du groupe des feldspaths peuvent se produire en présence de l'eau, est fournie par l'expérience suivante qui a été faite dans le but d'expliquer des feldspathisations assez fréquentes, même dans les roches fossilifères.

Du kaolin, parfaitement purifié par le lavage de tout débris feldspathique, ayant été traité dans un tube par l'eau de Plombières, cette masse terreuse s'est transformée en une substance solide, confusément cristallisée en petits prismes, et qui raye le verre. Après avoir purifié cette substance par un lavage à l'eau bouillante, on voit qu'elle est devenue fusible en un émail blanc; l'acide chlorhydrique ne l'attaque plus. C'est un silicate double d'alumine et d'alcali qui a tous les caractères du feldspath; il est mélangé d'un peu de quartz cristallisé.

La réaction dont nous venons de rendre compte, peut se comparer à la facilité avec laquelle le silicate d'alumine absorbe la chaux, à froid, dans un mortier hydraulique.

À la surface et dans l'intérieur de la masse blanchâtre résultant de la transformation du tube, on a obtenu d'innombrables cristaux, très-petits, mais de forme parfaitement nette, doués de beaucoup d'éclat et bien transparents : ils présentent diverses nuances de vert, et beaucoup d'entre eux ont la teinte vert-olive qui est habituelle au péridot. Leur forme est celle d'un prisme oblique symétrique, dont les bases sont remplacées

par deux biseaux; deux des arêtes opposées sont ordinairement tronquées, comme dans le pyroxène que Haüy a nommé homonome. Ces cristaux rayent sensiblement le verre : ils restent inaltérables en présence de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Ils fondent au chalumeau en un émail noir. Enfin ils ont la composition du *pyroxène* à base de chaux et de fer; et, par leur transparence, ils appartiennent à la variété diopside.

Ces cristaux sont, les uns isolés, les autres groupés de manière à former de petits globules hérissés de pointements, et plus rarement des incrustations minces. Les uns et les autres rappellent immédiatement par leur aspect les cristaux de diopside les plus connus.

De l'argile de Klingenberg, près Cologne, que l'on emploie pour faire les creusets de verrerie, étant chauffée dans des tubes en verre, se charge d'une multitude de paillettes blanches, nacrées et douées de l'éclat du mica. Elles sont hexagonales et jouissent d'un axe optique de double réfraction. Elles sont fusibles : elles indiquent au chalumeau la présence de la silice. Elles sont attaquables par l'acide chlorhydrique, qui manifeste les réactions de l'alumine. La trop faible quantité de ces paillettes qui a pu être obtenue jusqu'à présent, n'a pas permis d'en faire l'analyse quantitative. Il paraît toutefois très-probable que la substance est un mica à un axe ou un chlorite.

Les végétaux fossiles, ayant subi des modifications sous l'influence des mêmes agents que les matières pierreuses, il convenait de voir ce que devient du bois dans de l'eau suréchauffée.

Des fragments de bois de sapin se sont transformés en une masse noire, douée d'un vif éclat, d'une compacité parfaite, ayant, en un mot, l'aspect d'une anthracite pure : elle est assez dure pour qu'une pointe d'acier la raje difficilement.

Cette sorte d'anthracite, bien qu'infusible, est entièrement granulée sous forme de globules réguliers de diverses dimensions, d'où il résulte clairement que la substance a été fondue en se transformant; elle ne donne par calcination que des traces de substances volatiles; la matière ligneuse est donc arrivée à son dernier degré de décomposition. Ce carbone compacte ne se consume qu'avec une excessive lenteur, même sous le dard oxydant du chalumeau. Il diffère des charbons formés à une haute température, en ce qu'il ne conduit pas l'électricité, non plus que le diamant.

A des températures moindres et dans des conditions d'ailleurs analogues, le bois se transforme en une sorte de lignite ou de houille.

MÉTHODE DE M. DE SÉNARMONT.

La méthode de M. de Sénarmont, qui procède essentiellement par voie humide, s'appuie sur certaines considérations que nous croyons devoir indiquer ici.

M. de Sénarmont a voulu essayer si, en prenant pour guide les données géologiques les plus probables, on arriverait par la synthèse chimique à retrouver la trace de l'opération naturelle qui a donné naissance aux diverses classes de gîtes métallifères. M. de Sénarmont a abordé ce vaste problème par l'étude expérimentale des dépôts concrétionnés qui se rapprochent le plus des formations actuelles.

Des gîtes métallifères très-importants, les plus nombreux peut-être, paraissent s'être formés par voie de dissolution. Leur structure générale, la présence même de certains composés qu'une forte chaleur sèche détruirait ou modifierait profondément par la réaction mutuelle des éléments qui les constituent, tout tend à prouver que ces gîtes ne sont que d'immenses canaux plus ou moins obstrués, parcourus autrefois par des eaux incrustantes.

Ces déjections liquides et gazeuses devaient être comparables à celles des geysers ou aux sources thermales qui viennent encore aujourd'hui nous apporter quelques-unes des combinaisons formées dans les profondeurs du globe terrestre. Mais cette théorie suppose que les minéraux des filons concrétionnés ont dû se former par voie humide, et il fallait, pour lever tous les doutes, reproduire ainsi des composés qui, pour la plupart, n'ont pas de représentants dans les combinaisons ordinaires des laboratoires.

Les substances les plus répandues dans les sources minérales sont les acides carbonique et sulfhydrique, les sels alcalins, et, entre autres, les sulfures et les carbonates; ce sont donc là les réactifs qu'on devait d'abord songer à mettre en œuvre. Il faut supposer de plus, dans les eaux mères des filons, quelques éléments nécessaires à la formation des minéraux métalliques, mais cette hypothèse n'a pas besoin d'être justifiée. Les expériences mêmes prouveront que les sources thermales doivent se dépouiller presque entièrement de ces principes, à mesure qu'elles arrivent au jour plus refroidies. On a d'ailleurs reconnu dans les eaux actuelles, ou dans leurs résidus, plusieurs de ces substances, quelques-unes en très-petite proportion; et, pour en trouver un plus grand nombre, il ne faudrait évidemment que des recherches spéciales et des réactifs assez sensibles.

Parmi les influences de toute nature qui ont pu modifier, dans les canaux souterrains, les réactions chimiques ordinaires, on doit sans doute mettre au premier rang une pression et une température croissant avec la profondeur sans limites connues, la première ayant pour effet de maintenir les agents gazeux en dissolution forcée, la seconde, de favoriser certaines combinaisons ou certaines décompositions, devenant, par exemple, un obstacle à la formation des hydrates, même au sein des liquides.

Les procédés d'expérience qui placeront ainsi les agents chimiques en présence dans ces conditions spéciales, sont nécessairement bornés et entourés de difficultés de plus d'un genre. Il faudrait, en effet, que

les réactions ne commençassent jamais qu'au moment convenable, qu'on eût toujours les moyens d'isoler les produits divers d'une réaction complexe, qu'on pût surtout opérer sur de grandes masses liquides. Il est peu de substances insolubles quand les dissolvants circulent par millions de litres : il n'en est presque pas de solubles quand on doit opérer sur 60 à 80 centimètres cubes. Il devient alors nécessaire d'exalter outre mesure la faculté dissolvante, ou par la chaleur ou par la concentration ; ce qu'on ne peut pas toujours faire sans que les affinités chimiques en soient troublées, et sans de grandes difficultés expérimentales. Tous ces obstacles expliquent de reste pourquoi l'état cristallin des produits ainsi formés est quelquefois imparfait et toujours microscopique. Ce n'est pas d'ailleurs le volume des cristaux, c'est le fait même de leur création qui résout de pareils problèmes ; là est le point essentiel, et, pour obtenir davantage, il ne faudrait, suivant l'expression de Daubenton, que « le temps, l'espace et le repos, » puissants moyens qui n'appartiennent qu'à la nature.

Nous ne prétendons pas établir d'ailleurs qu'elle a procédé, comme dans plusieurs de ces expériences, en opérant après coup sur des produits tout formés pour les faire cristalliser ou pour en modifier la composition par des menstrues appropriés. Il n'était pas possible de reproduire, dans toute leur réalité, les phénomènes naturels ; mais si les conditions initiales de ces phénomènes, et le milieu dans lequel ils se sont accomplis, se rapprochaient, dès l'origine, de ce qu'on a cherché à réaliser, n'est-il pas évident que les éléments chimiques ne pouvaient s'unir et les espèces minérales se former que dans l'état où elles ont été obtenues, puisque ces conditions suffirent même pour métamorphoser ou détruire des combinaisons préexistantes.

La méthode expérimentale qui a été employée dans toutes ces expériences, consiste essentiellement à produire les réactions convenables dans un milieu liquide et dans des vases hermétiquement clos qui peuvent être chauffés à une haute température.

Les divers agents chimiques étaient mis en présence dans des tubes de verre à demi remplis d'eau et scellés à la lampe, après qu'on y avait fait le vide. Si ces agents sont de nature à se décomposer immédiatement, ils sont placés d'abord dans des tubes séparés et un retournement les mélange en temps opportun ; on peut aussi enfermer l'une des dissolutions dans une ampoule très-mince avec une bulle d'air : la dilatation de cet air brise l'ampoule quand la chaleur est devenue assez forte.

Des tubes en verre épais, suffisamment étroits, supportent des pressions considérables. On peut les rendre capables de résister à des efforts énormes en les plaçant dans un canon de fusil fermé qui est lui-même presque rempli d'eau. La tension de la vapeur du dehors ou dedans et du dedans en dehors, s'équilibre alors sur les deux parois extérieure et intérieure du tube en verre. On avait fait braser au laiton un tampon de

fer à l'une des extrémités de ces canons de fusil ; du côté de la culasse, était adapté un bouchon à vis, dont la tête venait en recouvrement s'appuyer sur l'épaisseur même de cette culasse; entre ces deux surfaces planes, on interposait un anneau en cuivre rouge ductile, qu'on écrasait ensuite par une forte pression. Ce moyen produit une clôture hermétique qui résiste assez bien à une haute température. Il est difficile, néanmoins, d'éviter toute fuite; et, quand on chauffe longtemps, il arrive quelquefois que cette seconde enveloppe se vide et devient inutile.

On déposait les tubes couchés sur le dôme des fours à gaz de l'usine d'Ivry. Lorsqu'on choisit convenablement l'emplacement et qu'on ensevelit les vases dans du poussier de charbon, on peut obtenir sur ces fours des températures à peu près constantes, depuis 100 degrés jusqu'au rouge sombre. Un thermomètre, plongé dans le poussier de charbon, servait à évaluer les températures d'une manière qui n'était pas absolument rigoureuse, celles-ci n'étant pas d'ailleurs tout à fait invariables.

Il importe de se mettre en garde contre les explosions qui sont fréquentes et d'une grande violence, malgré la petite quantité de liquide.

On doit choisir des tubes en verre vert et dur; malgré cette précaution, ils sont quelquefois fortement corrodés par l'eau pure longtemps suréchauffée. Cette altération est plus forte pour des liqueurs acides, plus encore peut-être pour des liqueurs alcalines, et nous croyons devoir, dès à présent, en signaler les résultats.

La croûte externe du verre paraît moins attaquable que sa masse; elle se soulève en larges écailles criblées de vacuoles et composées de silice pure : du côté de la paroi superficielle, elles sont faiblement dépolies, mais du côté où elles étaient primitivement adhérentes, elles sont hérissées d'aspérités semblables à une végétation microscopique. Le verre, dépouillé ainsi de son épiderme, présente la même apparence.

Quelques parties de ces écailles siliceuses agissent fortement sur la lumière polarisée à la manière des cristaux.

Il résulte généralement de cette altération du verre, qu'une certaine quantité de silice gélatineuse entre en dissolution ou flotte en suspension dans le liquide.

Nous verrons plus tard que certaines cristallisations paraissent se former de préférence au milieu du réseau siliceux adhérent au verre et aux écailles soulevées.

Dans les conditions d'expérience où on s'est placé, on a obtenu quelquefois des résultats inattendus, parce que les réactions chimiques ordinaires se trouvaient interverties. On pouvait plus habituellement en prévoir et en combiner à l'avance les effets. Nous indiquerons brièvement les principes qui ont servi de guide et les phénomènes qui ont été observés dans cette longue série de recherches.

L'élévation de température produit toujours une tendance à la déshy-

dratation; un milieu liquide en retard peut-être l'effet, mais ne paraît pas exercer par lui-même une très-grande influence. Les corps, dépouillés ainsi de leur eau de constitution, prennent d'ailleurs des propriétés chimiques spéciales, forment de nouvelles combinaisons ou abandonnent leurs combinaisons primitives. C'est ainsi que, à une certaine température, une dissolution de sulfo-antimonite alcalin verdit, et que, en présence d'un excès d'acide carbonique, elle dépose du sulfure d'antimoine anhydre. C'est ainsi que la silice gélatineuse, devenue presque indifférente aux affinités chimiques, se sépare de ses dissolutions à l'état de quartz cristallisé, ou qu'une dissolution étendue de perchlorure de fer se dédouble en acide chlorhydrique libre et en sesquioxyde de fer anhydre.

Les corps déshydratés deviennent quelquefois aptes à entrer à l'état naissant en combinaison avec quelque élément nouveau qui remplace l'eau éliminée. Lorsque cet élément se trouve dans le milieu, naturellement ou en vertu d'une pression qui l'y maintient, il se produira des composés permanents qui n'auraient pu prendre naissance dans des circonstances différentes, mais qui persistent une fois formés et peuvent même être très-stables. Telle est évidemment l'origine de beaucoup de sulfures et de carbonates.

L'excès de soufre des polysulfures alcalins les abandonne facilement, et ces polysulfures seront en général d'énergiques agents de sulfuration. Toutefois leur action peut être singulièrement modifiée par leur mélange avec les bicarbonates. Si l'on chauffe en vases clos une dissolution mixte de polysulfure et de bicarbonate alcalin vers 200 degrés, il n'y a plus simplement mélange; la solution se décolore et ne paraît renfermer que de l'hyposulfite et du protosulfure avec un excès d'acide carbonique en dissolution forcée; quand on ouvre le vase, cet acide carbonique, mêlé d'acide sulfhydrique, se dégage avec effervescence. On comprend donc que, suivant les proportions relatives du polysulfure et du bicarbonate, le mélange agira comme sulfurant ou comme désulfurant avec une énergie variable.

A cause de cet antagonisme du soufre et de l'acide carbonique qui tendent à se déplacer mutuellement, et sous cette double influence qui s'équilibre presque dans des limites assez étendues, les éléments se réuniront à peu près librement, par leurs affinités propres, en combinaisons définies et permanentes.

Les bicarbonates alcalins ne sont pas d'ailleurs seulement des désulfurants: ils soustrairont presque toujours l'excès d'élément électro-négatif quelconque qui ne serait pas retenu dans une combinaison très-intime; c'est ainsi, par exemple, qu'ils modifient la composition des sulfo-arsénites et des sulfo-antimonites. Cette tendance balancée et peut-être limitée par les affinités croissantes de l'acide carbonique éliminé qui reste en dissolution dans le menstrue, ramènera généralement les composés aux proportions fixes les plus stables, et ces

proportions correspondent presque toujours à quelque espèce minérale définie.

Le résultat final de l'action des bicarbonates alcalins varie d'ailleurs d'une manière remarquable sous l'influence de la température, et probablement de la déshydratation qu'elle est capable de produire. Ainsi le persulfure d'antimoine, qui forme habituellement avec les carbonates alcalins une dissolution à peine colorée, donne souvent à une haute température une dissolution verte qui dépose d'abord du sulfure d'antimoine anhydre cristallisé, puis séparément du soufre pulvérulent, enlevé ainsi à la combinaison antimoniale primitive. L'or mussif, le réalgar, présentent des phénomènes semblables; mais ces effets, faciles à constater, exigent certaines proportions relatives, des conditions déterminées de température et de concentration. Avec des circonstances différentes, les produits sont différents. Toutes ces particularités mériteront sans doute une étude spéciale, mais nous nous sommes bornés jusqu'ici à constater les faits sans poursuivre des expériences trop éloignées de l'objet principal de nos recherches.

Avec ces moyens d'action et quelques autres d'un effet moins général qui seront détaillés plus loin, on a produit artificiellement un grand nombre de composés naturels. Chaque famille de minéraux vient se grouper autour d'un générateur commun; on pourrait donc les classer ainsi en raison de la composition présumée des déjections thermales qui auraient servi à les produire. Ce rapprochement serait peut-être trop absolu et paraît aller au delà de l'interprétation immédiate des faits. On a obtenu en effet par des moyens naturels un certain nombre d'espèces minérales, mais on n'a pas démontré que ces moyens fussent les seuls, ni que ces espèces aient dû toujours et nécessairement être créées de cette manière.

MÉTAUX NATIFS.

Un certain nombre de métaux existent dans la nature à l'état natif; plusieurs même, à cause de leurs affinités très-faibles, ne se trouvent que sous cette forme, qui peut être le résultat de réactions d'ailleurs très-dissémbles. Le fer natif est, au contraire, extrêmement rare et paraît s'être formé dans des conditions tout exceptionnelles. Quant à l'argent, au cuivre, au bismuth, à l'antimoine et à l'arsenic natifs, on les rencontre assez communément pour croire que les circonstances capables de les réduire ont dû se trouver fréquemment réalisées.

Leurs gisements ont tous les caractères d'une formation par voie humide, et l'on peut en effet obtenir ainsi de l'argent ou du cuivre métallique dans des conditions parfaitement compatibles avec cette association caractéristique de minéraux divers.

On a constaté que les dissolutions d'un sel d'argent ou de cuivre,

chauffées depuis 150 jusqu'à 250 degrés, en présence de matières combustibles quelconques, se réduisent complètement, les sels d'argent avant les sels de cuivre, de sorte que les deux métaux se précipitent en pellicules ou en filaments, séparément, dans un même milieu. Or la présence de diverses matières combustibles dans les sources thermales ou dans les émanations gazeuses, est un fait bien constaté et presque général. Ces matières peuvent donc avoir contribué à la formation de certains filons, et on pourrait citer, au besoin, comme preuve, les composés bitumineux qui imprègnent encore beaucoup de roches cristallisées et quelques minéraux, par exemple, les cristaux de quartz et de baryte sulfatée.

Arsenic natif. — En cherchant à produire les mêmes réactions sur le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, on n'a pu éviter, à 250 degrés et au-dessus, des explosions causées probablement par un développement de gaz permanents. Avec un degré moindre de chaleur, on n'observe que des indices très-équivoques de réduction, mais on a obtenu l'arsenic au moyen d'une réaction différente.

Berzelius a établi que, dans certaines conditions, les hyposulfo-arsénites se décomposent par voie humide en produisant un sous-sulfure d'arsenic (As^{12}S^2).

Si l'on chauffe, à 250 degrés environ, ce sous-sulfure avec une dissolution de bicarbonate de soude, il se dissout un sulfure d'arsenic, et il reste de l'arsenic métallique à l'état de poudre d'un brun noir. On l'a séparée de la dissolution chaude pour éviter toute réaction inverse ultérieure. Cette dissolution avait une odeur fétide d'hydrogène arsénié.

Le résidu noirâtre, débarrassé, par lévigation, de quelques flocons plus légers qui auraient pu contenir un peu de sous-sulfure, est de l'arsenic métallique, entièrement volatil, dans un tube fermé, sans aucun sublimé rougeâtre de sulfure d'arsenic.

Sa dissolution acide dans l'acide azotique ne précipite pas l'azotate de baryte.

En traitant à 325 degrés environ du réalgar par une dissolution de bicarbonate de soude contenant un poids de sel au plus égal à celui du réalgar, on a obtenu le même résidu brun d'arsenic métallique, plus ou moins mélangé de sous-sulfure.

Ces transformations paraissent d'ailleurs modifiées, non-seulement par la température et la proportion relative des substances réagissantes, mais par le plus ou moins de concentration des liqueurs. Nous indiquerons de nouveaux exemples de ces faits lorsqu'il sera question du réalgar et de l'antimoine sulfuré.

L'arsenic métallique, obtenu ainsi, n'est pas cristallisé; mais le produit naturel ne l'est pas davantage. On remarquera d'ailleurs que ce dernier se rencontre fréquemment dans les mêmes gisements que le réalgar au moyen duquel il a été obtenu.

•
OXYDES.

La silice est le seul oxyde qui soit généralement répandu ; à l'état de quartz, elle tient la première place parmi les gangues pierreuses des gîtes de tous les âges.

Les procédés chimiques ordinaires donnent la silice sous forme gélatineuse, hydratée, plus ou moins condensée, mais toujours amorphe, et se rapprochant tout au plus des opales, sans la forme ni aucune des propriétés du quartz proprement dit. Il était donc intéressant de rechercher les conditions nécessaires à la production du cristal de roche.

La silice gélatineuse, à l'état naissant, est assez soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, et plus encore dans l'acide chlorhydrique étendu. Si l'on chauffe très-lentement une pareille dissolution, à 200 ou 300 degrés, la silice anhydre cristallise sous la forme de quartz.

Ce quartz artificiel possède tous les caractères du cristal de roche naturel.

Cette formation artificielle du quartz, par voie humide, n'est que la démonstration expérimentale d'un fait établi sur des preuves rationnelles nombreuses. Le cristal de roche enveloppe, en effet, dans sa masse des matières minérales qui semblent y avoir été déposées exprès, comme des témoins naturels, des pièces d'essai qui attestent son origine. Ainsi, il est souvent criblé de vacuoles à demi remplies de gaz et de liquides très-volatils ; il renferme des cristaux de fer spathique, de fer hydroxydé, de chlorite ; il incruste des carbonates et des hydrates ; il se trouve enfin répandu au milieu des gypses et des terrains stratifiés de tous les âges.

On obtenait une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique en délayant le chlorure de silicium dans l'eau, ou, plus simplement, en décomposant une dissolution étendue de silicate alcalin par l'acide chlorhydrique dilué. Un grand excès d'acide empêcherait ou retarderait la déshydratation d'une partie de la silice, et serait, par conséquent, un obstacle à la formation du quartz.

Pour mettre la silice gélatineuse à l'état naissant en présence d'une dissolution très-chargée d'acide carbonique, on ajoutait dans des tubes en verre, à une dissolution de bicarbonate de soude, une ou deux gouttes de silicate alcalin et un excès d'orpiment ou de réalgar. Aucune réaction ne s'établit à froid, et il est facile de fermer le tube de verre après l'avoir purgé d'air ; à chaud, au contraire, les sulfures déplacent l'acide carbonique sans agir eux-mêmes sur la silice gélatineuse.

On n'obtient dans chaque opération que 1 ou 2 milligrammes de sable quartzueux qui est purifié par lévigation dans un verre de montre, ou débarrassé des sulfures d'arsenic en le traitant successivement par la potasse et par l'eau régale. Nous avons déjà fait observer qu'on

n'obtient pas toujours des grains de forme régulière, mais qu'ils agissent constamment sur la lumière polarisée.

Fer oligiste (hématite rouge), Fe^2O^3 . — On sait que le fer spéculaire se forme par sublimation, et il est probable que tous les gîtes de fer oligiste métalloïde participent plus ou moins de la même origine. Mais comme ils sont remplis partiellement d'hématite rouge amorphe, il nous paraît utile d'exposer avec quelques détails les expériences qui ont été faites sur la déshydratation du sesquioxyde de fer; elles pourront expliquer cette formation partielle d'hématite rouge, et ne sont pas d'ailleurs sans intérêt pour la géologie des terrains stratifiés.

On sait déjà, par la belle expérience de M. Haidinger, que la dolomie et l'anhydrite peuvent être un double produit épigénique de la réaction par voie humide du sulfate de magnésie sur le carbonate de chaux. Les essais dont nous exposerons plus loin les résultats, prouveront que des calcaires magnésiens, et même du carbonate de magnésie, pourraient se déposer dans certains cas au fond des eaux suréchauffées. On aura fait, sans doute un pas de plus vers la solution du problème, si l'on montre que la déshydratation du sesquioxyde de fer s'opère dans les mêmes conditions, et ne suppose pas nécessairement des réactions comparables à celles de la voie sèche. Tel était le but et telle est aussi la conclusion des expériences suivantes :

Une dissolution de perchlorure de fer a été décomposée par du carbonate de chaux ou du carbonate de soude à 300 degrés environ : elle a donné, avec du sesquioxyde de fer rouge et anhydre amorphe, quelques lamelles micacées rouges, flottant dans la liqueur; mais on ne pourrait pas décider si elles provenaient d'une cristallisation, ou si elles étaient formées par des pellicules primitivement déposées et adhérentes sur la paroi du verre.

A 200 degrés, la même décomposition a donné de l'oxyde de fer anhydre rouge très-divisé, peu soluble dans l'acide azotique. Enfin le résultat était encore le même à des températures de 180 et de 160 degrés, soutenues pendant huit jours.

On a déshydraté dans les mêmes conditions l'hydrate de sesquioxyde de fer tout formé mis en suspension dans l'eau pure et dans des dissolutions saturées de sel marin ou de chlorure de calcium. Rien n'indiquait d'ailleurs que ces températures fussent les plus basses auxquelles les mêmes effets pouvaient être obtenus.

Si l'on remarque maintenant que le sulfate de chaux se précipite à l'état anhydre dans un liquide suréchauffé, et que la solubilité du carbonate de soude, supérieure à celle du chlorure de sodium, croît bien plus rapidement avec la chaleur, on pourra s'appuyer sur les réactions étudiées isolément, et qui sont relativement simples, pour arriver à concevoir les phénomènes complexes qui ont donné naissance à l'association multiple de matières minérales dont on a parlé ci-dessus.

On pourra, en effet, s'expliquer ces phénomènes, sinon dans leurs détails, au moins dans leur ensemble, par diverses combinaisons qui satisferaient également aux données générales du problème : il suffirait, par exemple, que des eaux chargées de chlorures de calcium, de magnésium et de fer, vissent se mêler, sous certaines conditions de température, et, par conséquent, de pression, à des eaux saturées de carbonate, et contenant plus ou moins de sulfate de soude, pour donner lieu en même temps à des dépôts de calcaires magnésiens, d'anhydrites, d'hématite rouge et de sel gemme.

Nous mentionnerons encore ici une autre circonstance où le sesquioxyde de fer se sépare à l'état d'hématite rouge. Ce mode de production n'a pas sans doute un rapport immédiat avec la formation des gîtes concrétionnés, ni même avec la présence de l'oxyde anhydre dans les terrains sédimentaires, mais il paraît se rattacher à la génération des dépôts qui, comme ceux du fer oligiste, présentent une sorte d'état intermédiaire, de transition mixte entre les formations par *incrustation* et par *sublimation*.

Si l'on chauffe à 230 degrés environ une dissolution étendue de perchlorure de fer, l'acide chlorhydrique devient libre, et le sesquioxyde amorphe, rouge, difficilement soluble, se précipite entièrement de la liqueur acide; l'indifférence chimique qu'il acquiert ainsi, a suffi pour doubler la combinaison préexistante. C'est un phénomène analogue à la déshydratation par voie humide, mais qui, d'un autre côté, rappelle la production du fer spéculaire au moyen de la mutuelle décomposition du perchlorure de fer et de l'eau en vapeur.

CARBONATES.

Beaucoup de filons concrétionnés sont remplis à peu près exclusivement de carbonates, et ceux-ci servent très-habituellement de gangue principale à d'autres minéraux. Plusieurs de ces carbonates se forment facilement, sans aucune condition spéciale, et leur cristallisation naturelle s'explique par leur solubilité bien connue dans une eau chargée d'acide carbonique.

On a employé pour former les carbonates deux procédés d'expérience différents: le premier, que nous appellerons, pour abrégé, par *double décomposition*, consiste à produire dans des tubes entièrement clos, à une température élevée, la double décomposition d'une dissolution d'un sel soluble et d'un carbonate neutre soluble ou insoluble (carbonate neutre de soude ou carbonate de chaux).

La seconde méthode, que nous désignerons par *précipitation*, consiste à précipiter un sel soluble par un bicarbonate alcalin dans une eau saturée d'acide carbonique qui se dégage lentement à une haute température. Cette opération imite évidemment la précipitation lente du carbonate dissous dans un excès d'acide carbonique.

On place, dans une épaisse bouteille de grès presque pleine d'une dissolution de bicarbonate sursaturée d'acide, une ampoule de verre qui renferme le sel soluble ; on ferme ensuite la bouteille avec un bouchon de liège, de plâtre ou de terre cuite, difficilement perméable aux gaz, mais qui, cependant, les laisse fuir sous une pression forte et prolongée ; on brise ensuite l'ampoule, au moment convenable, par l'agitation ou au moyen d'une tige qui traverse le bouchon. Ces bouteilles étaient posées debout, et ensevelies jusqu'au goulot dans du poussier de charbon.

Magnésie carbonatée. MgO, CO^2 . — La magnésie carbonatée, ou plutôt les composés hybrides qui résultent de l'association de cette espèce minérale simple avec les carbonates de chaux et de fer, se trouvent en cristaux dans les filons et dans certains terrains métamorphiques ; ils constituent aussi des roches plus ou moins cristallisées, quelquefois massives, quelquefois stratifiées.

On connaît la belle expérience de M. Haidinger sur la formation épigénique de la dolomie, et M. Marignac a produit le carbonate de magnésie, en faisant réagir le chlorure de magnésium sur le carbonate de chaux. Il peut aussi être obtenu par double décomposition du carbonate neutre de soude et du sulfate de magnésie, vers 160 degrés, et en dégageant, à 150 degrés environ, l'excès d'acide d'une dissolution de carbonate de magnésie dans l'acide carbonique.

Le carbonate de magnésie est un sable blanc, cristallin, à peine attaqué par les acides affaiblis, composé de rhomboédres transparents, agissant sur la lumière polarisée, et bien reconnaissables au microscope.

Une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, mêlée de chlorure de calcium, ne se trouble pas immédiatement. Si on laisse l'acide se dissiper librement à la température ordinaire, ou si l'on chauffe la dissolution à différents degrés, on obtient des produits divers.

A 100 degrés et au-dessous, lorsque la quantité de chlorure de calcium est plus qu'équivalente à la quantité de magnésie en dissolution, on obtient que du carbonate de chaux sans trace de magnésie.

A 150 degrés, avec une quantité de chlorure de calcium, soit plus, soit moins qu'équivalente à la magnésie contenue dans la dissolution, le précipité est du carbonate de magnésie renfermant à peine quelques traces de chaux.

Fer carbonaté. FeO, CO^2 . — Le fer carbonaté naturel appartient essentiellement aux gîtes concrétionnés ; une de ses variétés se trouve dans les terrains stratifiés. On ne rencontre jamais dans la nature l'espèce simple, et son union aux carbonates de chaux, de magnésie et de manganèse, paraît se faire en toutes proportions.

Le carbonate de fer pur a été obtenu à l'état de sable cristallin, d'un blanc grisâtre, à peu près inaltérable à l'air sec, et prenant très-lente-

ment, même à l'air humide, une faible couleur blonde superficielle. Ce sable est composé de rhomboèdres transparents agissant, sur la lumière polarisée, quelquefois très-distincts sous le microscope; il a toutes les propriétés du fer spathique.

Il est d'autant plus blanc et plus inaltérable qu'il a été préparé avec un sel de fer plus complètement exempt de suroxydation; sa teinte grise paraît aussi, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant moins foncée, et son altérabilité spontanée d'autant moindre, qu'il s'est formé à des températures plus élevées et plus longtemps soutenues. Peut-être doit-on attribuer à quelques circonstances de ce genre les différences que présentent, à cet égard, les fers spathiques naturels, différences que leur composition variable n'explique pas toujours suffisamment.

Manganèse carbonaté. MnO, CO^2 . — Le manganèse carbonaté naturel se trouve, dans quelques filons, associé aux carbonates de chaux et de magnésie; il est d'ailleurs bien moins commun que les espèces précédentes. Rarement, il est en cristaux: habituellement, il est en masses imparfaitement cristallisées. Quand on l'obtient par *double décomposition*, il se présente comme une poudre, d'un blanc à peine rosé, excessivement fine, dans laquelle on ne distingue des grains cristallins qu'avec un fort grossissement. La *précipitation* donne un produit plus cristallin. Le microscope y montre des grains transparents, groupés en étoiles, agissant sur la lumière polarisée, mais dont il n'est pas très-facile de reconnaître la forme.

Il est inaltérable à 100 ou 120 degrés et facilement soluble dans les acides.

Cobalt carbonaté. CoO, CO^2 . — Le cobalt carbonaté a été obtenu à l'état de sable cristallin; d'un rose clair, composé de rhomboèdres, reconnaissables au microscope et transparents, agissant sur la lumière polarisée, inattaquables à froid par les acides azotique et chlorhydrique.

Nickel carbonaté. NiO, CO^2 . — Il a été obtenu à l'état de sable cristallin, d'un blanc verdâtre, composé de rhomboèdres transparents, agissant sur la lumière polarisée et bien reconnaissables au microscope. Il est inattaquable à froid par les acides azotique et chlorhydrique.

Zinc carbonaté. ZnO, CO^2 . — Le zinc carbonaté naturel se trouve quelquefois en cristaux très-petits, très-habituellement en masses considérables, imparfaitement cristallisées.

Le zinc carbonaté, obtenu par *double décomposition*, se présente en poudre blanche extrêmement fine, dans laquelle on ne distingue de grains cristallins qu'avec un très-fort grossissement. La *précipitation* donne un produit plus cristallin. Le microscope y montre des grains trans-

parents, souvent groupés irrégulièrement et agissant sur la lumière polarisée, mais dont il n'est pas facile de reconnaître la forme.

Il est inaltérable à une chaleur modérée, mais facilement soluble dans les acides.

Malachite. — La nature nous offre le carbonate anhydre de cuivre CuO, CO^2 ou mysorine, l'hydrato-carbonate bleu auquel on attribue la composition $2 \text{CuO}, \text{CO}^2 + \text{CuO}, \text{HO}$, et l'hydrato-carbonate vert $\text{CuO}, \text{CO}^2 + \text{CuO}, \text{HO}$ ou malachite. La formation de la mysorine et de l'hydrato-carbonate bleu paraît exiger des conditions particulières de température qui n'ont pas encore pu être réalisées.

Lorsqu'on précipite, soit par le carbonate neutre de soude, soit par le bicarbonate, un sel soluble de cuivre, sulfate ou chlorure, à des températures comprises entre 150 et 225 degrés, et lorsqu'on produit dans les mêmes conditions la double décomposition du carbonate de chaux et du chlorure de cuivre, on n'obtient que la malachite.

La double décomposition met en liberté beaucoup d'acide carbonique qui brise les tubes, si l'on opère sur une trop grande quantité de matière.

SULFATES.

Baryte sulfatée. — La baryte sulfatée, cristallisée, est la gangue dominante de beaucoup de filons concrétionnés; son insolubilité n'est évidemment pas absolue, et l'immense quantité de liquide qui a circulé pendant des siècles dans ces canaux souterrains, suffirait pour expliquer la formation des cristaux. Il y avait, néanmoins, quelque intérêt à examiner si certains menstrues ne favoriseraient pas la dissolution, et, par suite, la cristallisation du sulfate de baryte.

On a enfermé dans plusieurs tubes un même poids de sulfate de baryte récemment précipité avec un même poids d'eau distillée pure, ou chargée de diverses quantités de bicarbonate de soude, de sulfure de sodium et d'acide chlorhydrique. On les a ensuite exposés côte à côte à une température d'environ 250 degrés, soutenue pendant soixante heures. Le sulfate de baryte s'est dissous en quantité notable dans les dissolutions de bicarbonate de soude, et s'est ensuite déposé, sur les parois des tubes, en petits cristaux transparents, facilement reconnaissables au microscope pour des prismes rhomboïdaux droits, agissant régulièrement sur la lumière polarisée, puisque deux lignes neutres sont dirigées suivant les deux diagonales du rhombe.

Ces prismes sont appliqués sur le verre par leur base et ne portent aucune modification. On sait que cette forme primitive est propre à la baryte sulfatée de certains gisements, où elle accompagne aussi des carbonates.

Les cristaux, formés dans les dissolutions chlorhydriques, sont plus volumineux et aussi un peu plus compliqués.

On n'a pas observé de dissolution sensible du sulfate de baryte dans l'eau pure ou dans les sulfures alcalins.

FLUORURES.

Chaux fluatée. — La chaux fluatée se rencontre dans plusieurs classes différentes de gîtes métallifères; on la trouve en beaux cristaux dans beaucoup de filons concrétionnés.

Du fluorure de calcium, récemment précipité et gélatineux, a été enfermé dans un tube de verre avec une dissolution de bicarbonate alcalin, et une ampoule renfermant une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour décomposer tout le carbonate. Le tube a été chauffé à 250 degrés environ pendant soixante heures. Le fluorure de calcium, en présence de cette dissolution sursaturée d'acide carbonique, s'était transformé en un sable blanc qui paraît, sous le microscope, composé de petits cubo-octaèdres transparents, mais sans aucune action sur la lumière polarisée.

SULFURES.

Les sulfures métalliques, cristallisés ou concrétionnés, se rencontrent très-communément dans les filons. Plusieurs d'entre eux se préparent facilement par voie humide, mais il en est un plus grand nombre qui n'ont pas encore été obtenus de cette manière.

Ils ont presque tous été formés, par double décomposition, à une haute température, d'un sel métallique soluble et d'un sulfure alcalin plus ou moins sulfuré. On enfermait une dissolution de ce dernier, dans un tube vide d'air, avec une ampoule contenant le sel métallique et une bulle de gaz. Lorsque la double décomposition précipitait du soufre en excès, il fondait en petits globules et se séparait facilement.

Tous les sulfures qu'on obtient ainsi, tous ceux qu'on prépare dans les laboratoires par les moyens ordinaires, sont amorphes; et jusqu'ici on ne leur connaît guère de dissolvant.

Réalgar. AsS^2 . — Le réalgar naturel paraît être quelquefois un produit sublimé des émanations volcaniques, mais on le trouve également en cristaux volumineux dans certains gîtes concrétionnés.

Le réalgar artificiel est fabriqué par voie sèche, et obtenu ainsi en masses amorphes rouges, quelquefois opaques, quelquefois vitreuses, contenant souvent un excès de soufre.

On a chauffé à 150 degrés environ, dans des tubes scellés à la lampe, du réalgar artificiel réduit en poudre avec une dissolution de bicarbonate de soude; la dissolution du réalgar se fait complètement et dépose, sur les parois des tubes, des cristaux qui atteignent souvent $1/4$ de millimètre de diamètre: il se forme ensuite un précipité jaune-orange, pul-

vérulent, qui paraît être un mélange de réalgar et d'orpiment, et qu'il est très-facile de séparer des cristaux par lévigation.

Ces cristaux ont la composition du réalgar.

L'orpiment As_2S_3 , traité comme le réalgar, abandonne quelquefois des cristaux de réalgar très-nets et tout aussi volumineux que les précédents. Cette réaction paraît dépendre d'une certaine température et du degré particulier de concentration de la solution alcaline; il se forme probablement, dans ce cas, du sulfo-arséniate.

Il suffira de rapprocher ces expériences sur le réalgar des expériences citées antérieurement sur l'arsenic métallique pour voir quelle peut être l'influence de la température, de la proportion relative des réactifs et de leur concentration. Chacune de ces circonstances mériterait un examen particulier.

Antimoine sulfuré. Sb_2S_3 . — L'antimoine sulfuré remplit à lui seul certains filons où il n'est guère associé qu'avec du quartz; il accompagne aussi accidentellement d'autres minéraux métalliques, et principalement des antimonio-sulfures.

Il n'est obtenu artificiellement par voie humide qu'à l'état d'hydrate et il est inutile de rappeler ici la manière dont il se comporte avec les alcalis et les carbonates alcalins. Avec certaines conditions de pression et de température, ces réactions sont complètement interverties.

Le sulfure d'antimoine hydraté perd dans l'eau pure son eau de combinaison à 300 degrés environ, et prend une couleur grise et l'aspect métalloïde; mais quand on le produit ainsi, on ne l'obtient jamais parfaitement cristallisé.

On a chauffé à 250 degrés environ, dans des tubes de verre scellés à la lampe, du sulfure d'antimoine avec une dissolution de bicarbonate de soude. La dissolution était complète et de couleur verdâtre: elle a déposé sur les parois du tube une croûte cristalline grise, à l'éclat métallique, hérissée de longues aiguilles groupées sous forme de houppes, ou entre-croisées dans tous les sens.

Si l'on traite de la même manière le soufre doré Sb_2S_5 , on obtient un résultat semblable; mais du soufre pulvérulent se dépose en même temps que les cristaux métalloïdes, et il faut les en débarrasser par lévigation.

Ces cristaux ne sont autre chose que l'antimoine sulfuré Sb_2S_3 , de même forme que le sulfure naturel, avec la même couleur et le même éclat. On distingue très-nettement, sous le microscope, des prismes très-déliés, très-brillants, de plus de 1 millimètre de longueur, striés longitudinalement comme les cristaux naturels: ils sont d'ailleurs associés absolument comme les cristaux aciculaires naturels, et chaque parcelle de produit artificiel, convenablement grossie, est une image parfaite des groupes naturels.

Antimoine oxysulfuré. $2\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{Sb}^2\text{O}^3$. — L'action du bicarbonate de soude sur le sulfure d'antimoine varie avec l'état de concentration des liqueurs et la proportion relative des matières réagissantes.

Lorsque la dissolution alcaline est en excès, trop concentrée, ou lorsqu'elle contient un peu de carbonate neutre, la dissolution du sulfure d'antimoine est peu colorée; on obtient alors peu ou point de sulfure en cristaux; et il se produit presque immédiatement un dépôt pulvérulent, dense et d'un rouge brique, qui cesse d'ailleurs très-vite de se former, avant même que la température soit descendue à 120 ou 140 degrés.

Ce dépôt ne ressemble en rien au kermès floconneux et brun des pharmacies, mais paraît identique à la variété d'oxysulfure naturel qui saupoudre souvent d'un enduit rouge, pulvérulent, les cristaux d'antimoine sulfuré.

Le précipité rouge artificiel ne se montre pas cristallin sous le microscope. S'il a été desséché à 25 ou 30 degrés, il n'abandonne pas d'eau, même lorsqu'on le fond; et lorsqu'il a été bien lavé, il ne contient pas d'alcali. Mais il cède de l'oxyde d'antimoine à l'acide chlorhydrique faible ou au tartrate de potasse.

Le microscope fait voir que ce précipité rouge naturel est mélangé d'un peu de soufre pulvérulent et de petites aiguilles cristallines d'antimoine sulfuré dont il ne peut pas être débarrassé complètement. Le produit naturel pulvérulent ne se montre guère plus homogène.

Bismuth sulfuré. Bi^2S^3 . — Du sulfure de bismuth, obtenu par voie humide et mis en digestion dans une dissolution de bicarbonate de soude à 200 degrés environ, ne se dissout pas sensiblement; il se dissout, au contraire, dans un sulfure alcalin et cristallise sur les parois des tubes en une masse grise et spongieuse qui se montre, sous la loupe, composée de filaments feutrés et hérissée de petits cristaux aciculaires. Ces derniers ont un éclat métallique assez vif, une couleur grise plus sombre que celle des cristaux d'antimoine sulfuré dont ils se rapprochent d'ailleurs par les caractères de similitude qui suivent ordinairement l'isomorphisme.

Pyrite. FeS^2 . — Le persulfure de fer est très-répandu dans toutes les formations géologiques; on le trouve dans les filons, soit concrétionné, soit cristallisé, à l'état de pyrite jaune ou de pyrite blanche; on n'a jamais obtenu jusqu'ici par voie humide que des composés mal déterminés et très-altérables.

On a produit par double décomposition la pyrite de fer FeS^2 à l'état de poussière noire, amorphe, s'appliquant quelquefois, en enduit métalloïde jaune, sur les parois des tubes de verre, inaltérable à l'air sec, inattaquable par l'acide chlorhydrique, facilement combustible. Du bisulfure de fer, préparé ainsi depuis plus de deux années, et exposé à l'air, n'a

éprouvé aucune modification, malgré son état de division moléculaire. Il est donc très-probable que ce produit correspond à la pyrite jaune. Le bisulfure de fer, formé à la température ordinaire par la réaction lente des sulfates sur les matières organiques en décomposition, s'effleurit au contraire assez rapidement, et paraît être une pyrite blanche, peut-être aussi une combinaison en proportions variables.

Lorsqu'on fait réagir de la même manière le protosulfure de sodium sur les sels de fer, on obtient un composé plus stable que le produit correspondant de la double décomposition ordinaire. Avec un mélange de protosulfure et de deutosulfure alcalin, on obtiendrait peut-être des degrés de sulfuration intermédiaires.

Manganèse sulfuré. MnS . — Le manganèse sulfuré est un minéral rare, toujours associé à du carbonate; on ne le trouve jamais en cristaux, rarement même en masses cristallines. On l'obtient toujours, par voie humide, à l'état d'hydrate.

Il a été produit, par double décomposition, sous forme d'une poussière d'un noir verdâtre, amorphe, s'appliquant quelquefois, comme un enduit d'un gris d'acier, sur les parois du verre. Un peu altérable à l'air humide, il paraît inaltérable à l'air sec. On prépare ce sulfure avec un protosulfure alcalin. Si ce dernier contient un excès de soufre, le produit est souillé de bisulfure de manganèse; s'il contenait un excès d'alcali, le produit serait souillé d'oxyde. Un persulfure alcalin, mélangé d'un excès de carbonate alcalin, ne donne que du protosulfure de manganèse, mélangé lui-même de carbonate comme le minéral naturel.

Hauérite. MnS^2 . — On a trouvé dans la nature le bisulfure de manganèse MnS^2 , en cristaux octaédriques dont les fragments minces sont rouges et transparents et la poussière rouge; on lui a donné le nom de *hauérite*. Ce deutosulfure a pu être obtenu en poussière rouge-brique amorphe, s'appliquant quelquefois, comme un enduit rouge transparent sur les parois des tubes en verre: il est à peine altérable à l'air lorsqu'il est mouillé, inaltérable lorsqu'il est sec. Il s'obtient comme le précédent, mais avec un persulfure alcalin.

Cobalt sulfuré. Co^2S^4 . — On trouve dans la nature le sulfure de cobalt cristallisé: il a été obtenu, à 160 degrés, au moyen du chlorure de cobalt et du persulfure de potassium, en poussière amorphe, d'un gris noir, inaltérable à l'air sec.

Nickel sulfuré. — *Protosulfure.* NiS . — On trouve dans la nature le protosulfure de nickel en filaments cristallisés. Il a été obtenu artificiellement à l'état de poussière d'un gris noir, amorphe, inaltérable à l'air sec, s'appliquant sur les parois du tube en un enduit jaune métal-

loïde. On le produit ainsi, soit par double décomposition du chlorure de nickel et du protosulfure de potassium, soit par double décomposition du chlorure de nickel et du polysulfure de potassium, mais en présence d'un excès de bicarbonate alcalin.

Sulfure. Ni^2S^4 . — Ce sulfure n'a pas été trouvé isolé dans la nature ; il paraît être quelquefois en union isomorphique avec le sulfure de cobalt : il a été obtenu à 160 degrés avec le chlorure de nickel et le persulfure de potassium.

Ce sulfure, comme celui de cobalt, paraît correspondre à la pyrite magnétique.

Blende. ZnS . — La blende se trouve, dans la nature, très-bien cristallisée et concrétionnée. On n'obtient, par voie humide, le sulfure de zinc qu'à l'état d'hydrate : le sulfure anhydre a été obtenu à 173 degrés sous forme d'une poussière blanche, amorphe, inaltérable à l'air sec. Ce sulfure a la composition de la blende, quel que soit l'état de sulfuration du sulfure alcalin.

Cuivre sulfuré. Cu^2S . — Le sulfure de cuivre se trouve dans la nature, quelquefois cristallisé, plus ordinairement en masses amorphes. Quand on précipite par l'hydrogène sulfuré ou par des sulfures alcalins les sels de cuivre correspondants à l'oxyde CuO , on obtient le sulfure correspondant, ou même des degrés de sulfuration supérieurs. Mais, si cette précipitation se fait en présence d'un excès de bicarbonate alcalin, à 200 degrés environ de température, on produit le sulfure Cu^2S . C'est une poussière noire et amorphe, inaltérable à l'air, inattaquable par l'acide chlorhydrique.

Pyrite cuivreuse. Cu^2S, Fe^2S^3 . — La pyrite cuivreuse se trouve cristallisée, mais bien plus habituellement en masses amorphes ; des nodules de ce genre se rencontrent très-fréquemment au milieu du fer carbonaté.

Si l'on met en présence, à 250 degrés environ : 1° un mélange de protochlorure de fer et de chlorure de cuivre à peu près dans les proportions convenables ; 2° une dissolution de persulfure de sodium en quantité insuffisante pour décomposer les chlorures ; 3° un grand excès de bicarbonate de soude, on obtient un précipité noir, mélangé de carbonates de fer et de cuivre, qui peut être enlevé au moyen de l'acide chlorhydrique.

Il reste alors une poudre noire, amorphe, inaltérable à l'air, insoluble dans l'acide chlorhydrique, et qui s'applique souvent sur les parois des tubes comme un enduit métallique d'un jaune foncé. Cette pellicule, exposée à l'air, s'irise très-rapidement.

Tant que le sulfure alcalin est en quantité insuffisante pour décomposer la totalité des sels de fer et de cuivre, le précipité noir présente la

composition de la pyrite cuivreuse, même quand la proportion relative de ces sels varie dans des limites assez étendues.

Tous les sulfures, ceux des laboratoires et ceux qui résultent ainsi d'une double décomposition brusque, sont amorphes. Ils ne prennent même la couleur métalloïde qui leur est propre qu'en s'appliquant sur les parois des tubes de verre. On les trouve cependant cristallisés dans la nature; il faut donc qu'ils se soient formés très-lentement et qu'ils aient subi l'action d'un dissolvant.

L'acide sulfhydrique paraît être ce dissolvant dans certaines conditions de température et de pression. On est, en effet, parvenu à en faire cristalliser quelques-uns au moyen de ce gaz; mais l'expérience présente des difficultés et l'on ne peut opérer que sur de très-petites quantités de matière.

L'acide sulfhydrique, en effet, n'est pas très-soluble dans l'eau et surtout n'a par lui-même qu'un pouvoir dissolvant très-faible. Cette faculté paraît, il est vrai, s'accroître notablement avec la température; mais il faut alors une grande augmentation de pression pour retenir le gaz uni au liquide.

On ne pouvait sceller à la lampe sans certaines précautions un tube de verre contenant une dissolution de gaz chargée sous une pression de 4 à 6 atmosphères.

Avant donc de saturer le liquide et après l'avoir introduit dans le tube avec quelques parcelles de sulfure, on étirait ce tube en ménageant, entre deux étranglements consécutifs, un renflement où se trouvait logée librement une boule de cire ou de mastic. La saturation s'obtenait au moyen d'une petite pompe foulante; puis on fondait le mastic, et, d'un coup de piston, on poussait cette matière liquéfiée jusqu'à la partie évasée en entonnoir vers l'intérieur du tube. Une fois solidifiée, la cire bouche hermétiquement l'orifice et ne saurait être expulsée au dehors par la pression intérieure à cause de sa forme conique. On peut donc, sans difficulté, fermer, au chalumeau, la partie effilée. Cette manœuvre est, d'ailleurs, longue et pénible, parce que la saturation se fait mal, même en agitant continuellement le liquide.

Lorsque la présence du soufre en excès n'a pas d'influence nuisible, il est plus simple d'avoir recours à la méthode suivante.

Dans un tube de verre épais et étroit, presque plein d'eau bouillie froide, on introduisait quelques parcelles du sulfure métallique et de bisulfure d'hydrogène; le tube vide d'air était ensuite scellé. La décomposition du sulfure ne tarde pas à donner une dissolution plus ou moins chargée d'acide sulfhydrique en même temps qu'un dépôt de soufre.

Les tubes, changés par l'une ou l'autre méthode, sont exposés à la chaleur, et le sulfure dissous, au moins partiellement, se retrouvait avec un aspect plus ou moins cristallin.

On a réussi à faire cristalliser ainsi la blende et la galène qui paraissent assez solubles; la pyrite de fer et la pyrite cuivreuse se montrent

plus rebelles : elles sont obtenues pourtant en poudre grenue et avec leur couleur métalloïde. Les résultats n'étaient pas bien concluants avec les sulfures d'argent et de cuivre. On n'a pas, il est vrai, poussé bien loin des expériences très-rebutantes, et les premières tentatives ont paru prouver suffisamment le pouvoit dissolvant de l'acide chlorhydrique.

La chaleur semble dégager avec force le gaz de sa dissolution, car on est exposé à de violentes explosions : il différerait donc de l'acide carbonique, et parce qu'il dissout moins facilement les sulfures que ce dernier ne dissout les carbonates, et parce qu'il serait moins soluble dans l'eau quand la température s'élève, de sorte que, à chaleur égale, ses dissolutions prendraient des tensions plus fortes.

Cette double différence expliquerait assez bien la concentration des sulfures en profondeur dans tous les gîtes métallifères et l'accumulation des carbonates vers leur partie supérieure, puisque, la faculté dissolvante des eaux chaudes saturées des deux gaz diminuant inégalement sous une pression hydrostatique décroissante, les matières dissoutes devraient se précipiter successivement, les sulfures avant les carbonates.

ARSÉNIOSULFURES ET ANTIMONIOSULFURES.

Les sulfures d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, forment avec divers sulfures métalliques des combinaisons variées, et beaucoup de filons en sont remplis. Les travaux de Berzelius sur les sulfofels ont jeté un grand jour sur la nature même de cette classe de composés ; mais ceux qu'il a obtenus, ne se sont pas jusqu'ici rencontrés dans la nature, et ceux qu'elle nous offre, n'ont jamais été reproduits artificiellement ; ils ont donc dû prendre naissance dans des conditions toutes spéciales.

Mispickel. $\text{FeAs}_2 + \text{FeS}_2$. — Le mispickel est très-commun dans certains gîtes métallifères qui n'appartiennent probablement pas à la classe des filons concrétionnés. On le rencontre pourtant dans ces derniers, associé, par exemple, à du fer carbonaté ou à de la dolomie. Le mispickel est quelquefois cristallisé, plus habituellement en masses amorphes, à cassure grenue. Il peut être reproduit artificiellement de la manière suivante :

En précipitant un sel de fer par du sulfo-arsénite de soude en présence d'un grand excès de bicarbonate de soude, à des températures comprises entre 300 et 350 degrés, ou en faisant réagir dans les mêmes circonstances un grand excès de bicarbonate sur du sulfo-arsénite de fer tout formé, on obtient un produit d'un gris noir qui peut être lavé avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'ammoniaque ; il se présente alors comme une poudre d'un gris de fer, grenue, sans formes cristallines distinctes, inattaquable par l'acide chlorhydrique même concentré, laissant volatiliser un peu de sulfure d'arsenic quand on la chauffe dans un tube de verre fermé, et donnant au chalumeau

toutes les réactions du mispickel naturel dont elle a la composition.

On a d'ailleurs obtenu deux fois, accidentellement, de petits cristaux. Le verre est fortement attaqué dans cette expérience, et l'arsénio-sulfure a cristallisé, dans le réseau de silice, sous les écailles détachées.

ARGENT ROUGE.

On trouve dans la nature les deux composés isomorphes $\text{Ag}^6\text{S}^3, \text{AsS}^3$ et $\text{Ag}^6\text{S}^3, \text{Sb}^2\text{S}^3$ connus l'un et l'autre sous le nom d'*argent rouge*. Ils peuvent probablement s'unir en toutes proportions : le second se rencontre cependant exempt de tout mélange. Tous deux sont en masses ou en cristaux, souvent transparents, avec une couleur rouge, plus ou moins foncée, ordinairement plus claire pour l'argent rouge arsenical ; la poussière est encore plus pâle. Les cristaux présentent en outre un éclat adamantin, presque métallique, tout à fait caractéristique.

Argent rouge arsenical. $\text{Ag}^6\text{S}^3, \text{AsS}^3$. — L'argent rouge arsenical a été obtenu en décomposant, à des températures comprises entre 250 et 350 degrés, un sel d'argent par un sulfo-arsénite alcalin en dissolution dans un excès de bicarbonate de soude ; ou plus simplement, en faisant réagir, aux mêmes températures, une dissolution de bicarbonate de soude sur le sulfo-arsénite d'argent obtenu préalablement, par double décomposition, à la température ordinaire. L'élément électro-négatif en excès entre en combinaison avec l'alcali, et on obtient ainsi un sable rougeâtre, très-fin et brillant. La présence d'un petit excès de sulfo-arsénite de soude paraît favoriser la tendance à l'état cristallin.

Ce sable se sépare facilement, par lévigation, du soufre, du sulfure d'arsenic dont il pourrait être souillé accidentellement, et aussi d'une matière brune, floconneuse, amorphe, qui contient de l'argent, du soufre et de l'arsenic.

Le résidu ainsi purifié se compose uniquement de cristaux transparents, rouges, agissant sur la lumière polarisée, et qui donnent sous le pilon une poussière rouge clair ; ils possèdent le même éclat, qui devient surtout très-frappant lorsqu'on éclaire le porte-objet du microscope, comme pour l'examen des corps opaques.

Les cristaux isolés sont très-nets, mais leur forme paraît assez complexe ; plusieurs faces sont partiellement striées. Ceux qui se sont développés au milieu du réseau siliceux, sous les écailles détachées du verre, paraissent affecter la forme de scalénoèdres, striés en zigzag parallèlement aux arêtes latérales de l'hexagone. L'argent rouge naturel montre très-communément cette forme et ces stries caractéristiques, et on verra plus loin que les cristaux d'argent rouge antimonial ont les mêmes formes, plus faciles à définir, parce qu'ils sont plus volumineux.

L'argent rouge arsenical artificiel a exactement la même composition que le produit naturel.

Argent rouge antimonial. $\text{Ag}^6\text{S}^3, \text{Sb}^2\text{S}^3$. — On a préparé l'argent rouge antimonial comme l'argent rouge arsenical, mais indifféremment avec un sulfo-antimonite ou un sulfo-antimoniate, puisqu'on a vu précédemment que le sulfo-antimoniate peut être lui-même désulfuré par un excès de bicarbonate de soude. L'argent rouge antimonial, obtenu ainsi, est à l'état de sable presque noir, à gros grains, très-éclatant. La présence d'un petit excès de sulfosel de soude paraît favoriser sa tendance à l'état cristallin, bien plus prononcée d'ailleurs que celle de l'argent rouge arsenical.

On purifie de même ce sable, par lévigation, du soufre, du sulfure d'antimoine et du précipité floconneux amorphe avec lesquels il peut être mélangé. Ce dernier est moins abondant que dans la préparation de l'argent rouge arsenical. Il faut enfin trier à la loupe quelques aiguilles d'antimoine sulfuré cristallisé, trop lourdes pour être entraînées par le lavage.

Le résidu se compose de cristaux éclatants, bien reconnaissables au moyen d'une forte loupe, transparents, agissant sur la lumière polarisée, de couleur rouge, qui donnent, sous le pilon, une poussière rouge, de nuance plus claire : ils se comportent au chalumeau comme le produit naturel, et possèdent le même éclat caractéristique. La forme des cristaux isolés est assez complexe ; mais le plus grand nombre affecte la forme du scalénoèdre, dont les faces sont fortement striées parallèlement aux arêtes du même hexagone, et les sommets fortement tronqués par l'équiaxe.

Les cristaux, qui se sont développés sous les écailles détachées du verre, dans le réseau siliceux, ont une forme plus simple ; ce sont généralement des scalénoèdres complets, striés sur leurs faces parallèlement aux arêtes de l'hexagone en zigzag. Toutes ces formes sont très-habituelles à l'argent rouge naturel, et les stries elles-mêmes constituent encore un nouveau caractère de ressemblance. Comme les aspérités d'une paroi rugueuse pouvaient être favorables à la cristallisation, et que l'argent rouge naturel est souvent adhérent à une gangue de chaux carbonatée, on a introduit dans les tubes de verre de petits fragments de marbre blanc, saccharoïde, qui se sont recouverts, en effet, de quelques cristaux d'argent rouge ; ceux-ci ne présentaient d'ailleurs rien de particulier, ni dans leur forme, ni dans leur volume.

On remarquera que les cristaux d'argent rouge antimonial se développe bien plus facilement que les cristaux d'argent rouge arsenical ; aussi paraissent-ils beaucoup plus communs dans les filons.

MÉTHODE DE DUROCHER.

PRODUCTION DE SULFURES MÉTALLIQUES ET AUTRES COMPOSÉS PAR DES COURANTS DE VAPEURS.

Les recherches de Durocher avaient pour but de réaliser la production des sulfures métalliques et autres composés par des courants de vapeurs ; elles ont été couronnées d'un plein succès : en faisant arriver dans des tubes de verre, chauffés à des températures, variables de 100 degrés au rouge sombre, des courants de gaz et de vapeurs métalliques (ordinairement de chlorures, mais quelquefois aussi d'autres composés), on a obtenu de très-beaux cristaux des divers métaux contenus dans les gîtes métallifères. D'ailleurs, il est des cas où des cristallisations se produisent par la réaction des gaz sur des substances se trouvant, non-seulement à l'état de vapeur, mais aussi sous forme liquide ou solide, et quelquefois on peut obtenir la même espèce sous plusieurs formes secondaires.

Les produits artificiels obtenus appartiennent aux mêmes systèmes cristallins que les substances naturelles ; ils offrent la même couleur, le même éclat ; leurs caractères sont tellement semblables que, souvent, on pourrait les confondre : ils adhèrent à la surface du verre ou des fragments de quartz placés à dessein, de même que les minerais adhèrent aux gangues ou aux roches encaissantes des filons. La ressemblance des substances naturelles avec celles obtenues artificiellement, soit par des vapeurs comme dans les expériences de Durocher, soit par voie humide, comme dans celles de M. de Sénarmont, démontre que la nature a pu employer divers procédés pour arriver à des résultats identiques. D'ailleurs, on a pu, au moyen des vapeurs, produire sous forme de cristaux plusieurs minéraux que, par voie humide, on n'a encore pu obtenir qu'à l'état amorphe, comme les sulfures de fer, de zinc, de cuivre, etc.

Presque toutes les substances obtenues sont cristallisées ; leur formation a lieu à des températures généralement peu élevées, dans des conditions très-simples et ordinairement sans nécessité de pression : l'hydrogène sulfuré, qui ne décompose point les dissolutions de fer, de zinc, etc., change très-facilement en sulfures, les chlorures de ces métaux, lorsqu'ils sont à l'état de vapeur. Ainsi, on a pu obtenir de la blende et de la pyrite de fer cristallisées, la première en tétraèdres ordinairement modifiés, translucides, d'un gris clair et d'un gris jaunâtre, comme la blende pure ; la seconde offre des teintes diverses, jaune, brune, bronzée ; mais elle contient moins de soufre que le bisulfure naturel : aussi elle est douée du magnétisme, et les cristaux qui ont été obtenus, se rapportent à la forme hexaédrique de la pyrite magnétique naturelle. Parmi les autres sulfures qui ont été produits, nous citerons la galène en lames cu-

biques, le sulfure de cuivre en tables hexagonales, le sulfure d'argent, le sulfure de bismuth et le sulfure d'antimoine : il y a des cristaux de ce dernier (en prisme rhomboïdal modifié) qui ont plus de 1/2 centimètre de longueur sur 1/2 millimètre de largeur, et qu'il est presque impossible de distinguer du sulfure naturel (stibine), à cause de leur grande similitude.

En faisant intervenir à la fois plusieurs courants de vapeurs, on a pu produire des sulfures multiples, contenant de l'antimoine ou de l'arsenic; par exemple le cuivre gris antimonifère, sous forme tétraédrique, et des composés sulfarséniés et sulfantimoniés d'argent. Néanmoins la production artificielle de quelques-uns de ces composés offre des difficultés qui n'ont pas dû exister dans la nature, mais que, par différentes causes, on ne peut pas toujours éviter dans nos laboratoires.

En faisant varier la nature des émanations fixatrices, on a pu produire, sous forme de cristaux, d'autres composés que des sulfures: ainsi des métaux natifs, tels que l'antimoine (en prismes hexagonaux), l'arsenic, le plomb, l'argent, etc., ou bien ces corps unis sous forme de combinaisons binaires; ainsi le cobalt arsenical (en hexaèdres). On a formé aussi des oxydes; ainsi le fer oxydulé en beaux octaèdres, le fer oligiste, produit anciennement par Gay-Lussac.

On a pu obtenir aussi des sulfates, celui de baryte, par exemple, et des carbonates tels que le fer spathique, en prismes à six faces, demi-transparents, d'un gris clair, et, comme le minéral naturel, ne faisant effervescence qu'à chaud avec les acides. Mais, comme les carbonates se décomposent facilement par la chaleur, surtout dans un courant de gaz, on a été obligé, pour les produire, d'opérer dans un canon de fusil. D'ailleurs, dans quelques cas, où certains métaux ne forment que des composés très-peu volatils, on emploie des moyens particuliers pour en déterminer la vaporisation.

On voit que, par la réaction de courants de gaz et de vapeurs, on peut produire artificiellement beaucoup de minéraux naturels appartenant aux principales familles. Jusqu'à présent, cette méthode n'avait guère été employée que dans un cas particulier, la production de certains oxydes; ainsi Gay-Lussac a formé du fer oligiste, en faisant réagir de la vapeur d'eau sur du perchlorure de fer, et récemment, M. Daubrée a formé d'une manière analogue des oxydes d'étain et de titane. Les expériences précédentes montrent que la méthode générale de réaction des vapeurs convient à la production artificielle et sous forme de cristaux, non-seulement des oxydes, mais aussi des carbonates, sulfates, sulfures, arséniures, sulfarséniures et sulfantimoniures.

Si l'on considère que, dans les émanations volcaniques, se trouvent compris non-seulement de l'hydrogène sulfuré, mais aussi des vapeurs de chlorures métalliques, de fer, de cuivre, de plomb, etc., il est indubitable que des produits naturels ont dû être engendrés par des réactions analogues aux précédentes. Nous devons rappeler d'ailleurs que plusieurs

chimistes, notamment MM. Berthier et Ebelmen, ont pu produire divers minéraux à l'aide d'une fusion ignée, et comme les gisements de minéraux offrent des caractères très-variés, il faut admettre qu'ils n'ont pas tous pris naissance de la même manière.

Aujourd'hui, les recherches auxquelles ont été soumis les divers modes de cristallisation, ont en grande partie résolu la partie chimique du problème de la formation des minéraux; c'est en combinant les résultats obtenus en laboratoire avec l'étude géologique des caractères propres aux divers gîtes, qu'il est possible d'apprécier la manière dont les phénomènes se sont passés à l'intérieur de la terre. Cependant les observations géologiques concordent avec les recherches chimiques pour montrer que, très-probablement, la majeure partie des gîtes de sulfures métalliques est le résultat de dépôts produits, soit par des courants de vapeurs, soit par des dissolutions thermo-minérales.

MÉTHODE DE M. FREMY.

PRODUCTION DES SULFURES PAR L'ACTION DU SULFURE DE CARBONE SUR LES OXYDES A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE.

On sait que le soufre n'exerce aucune action sur la silice, l'acide borique, la magnésie et l'alumine; mais on pouvait penser qu'il serait possible de remplacer l'oxygène par du soufre, en faisant intervenir une seconde affinité, comme celle du carbone pour l'oxygène. Ces décompositions produites par deux affinités sont fréquentes en chimie; c'est ainsi que le chlore et le charbon, en agissant simultanément sur la silice ou sur l'alumine, produisent des chlorures de silicium et d'aluminium, et que le sulfure de carbone décompose l'oxyde de chrome et forme du sulfure de chrome.

En se fondant sur les observations précédentes, on devait penser que le sulfure de carbone pourrait agir, sous l'influence d'une température élevée, sur la silice, l'acide borique, l'alumine et la magnésie, et produire facilement les sulfures de silicium, de bore, d'aluminium et de magnésium. L'expérience est venue confirmer cette prévision.

Pour rendre la réaction plus facile et pour soustraire le sulfure à l'action décomposante des alcalis contenus dans le tube de porcelaine qui sert dans cette expérience, il est quelquefois utile de mélanger les oxydes à réduire avec du charbon et de former des boulettes qui ressemblent à celles qui sont employées dans la préparation du chlorure de silicium: ces boulettes sont placées ordinairement dans de petites nacelles de charbon.

Le sulfure de silicium prend naissance toutes les fois que la silice libre ou combinée se trouve soumise à l'action du sulfure de carbone.

Le sulfure de bore se produit en soumettant l'acide borique à la double influence du bore et du charbon.

Le *sulfure d'aluminium* est préparé en soumettant à l'influence des vapeurs de sulfure de carbone de l'alumine chauffée au rouge blanc.

Le *sulfure de magnésium* est obtenu avec la plus grande facilité en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de la magnésie chauffée au rouge vif.

En voyant le sulfure de carbone décomposer les oxydes qui résistent aux agents ordinaires de sulfuration, il paraissait naturel de soumettre à la même influence les autres oxydes métalliques pour former des sulfures qui ne sont obtenus que difficilement par d'autres méthodes, ou pour préparer à l'état cristallisé des sulfures qui, en général, se produisent à l'état amorphe.

La *glucine*, chauffée seule ou mélangée avec du charbon dans de la vapeur de sulfure de carbone, n'a pas donné de traces de sulfure de glucinium.

La *zircone*, introduite dans une nacelle de charbon, a été décomposée au rouge par le sulfure de carbone; il s'est formé, dans ce cas, du sulfure de zirconium cristallisé en belles paillettes d'un gris d'acier ressemblant au graphite.

L'*yttria brute*, soumise à l'action du sulfure de carbone, forme un sulfure gris, ne décomposant l'eau, ni à froid, ni à chaud, mais qui, sous l'influence des acides, produit un vif dégagement d'acide sulfhydrique. On sait que l'*yttria* n'est pas une base simple, qu'elle contient trois métaux, l'*yttrium*, le *terbium*, l'*erbiun*, qui peuvent probablement se sulfurer dans les circonstances que nous venons d'indiquer.

Enfin, les *oxydes de fer, de zinc, d'étain, de plomb, de cuivre*, chauffés dans la vapeur de sulfure de carbone, ont donné des sulfures métalliques qui, en général, étaient remarquables par leurs belles formes cristallines.

On voit donc que le sulfure de carbone décompose presque tous les oxydes, et qu'il doit être considéré comme l'agent de sulfuration le plus énergique que l'on connaisse.

Presque tous les sulfures qui n'avaient été produits jusqu'alors que par l'action de la vapeur de soufre, sont obtenus, ainsi que nous venons de le voir, en soumettant les oxydes chauffés au rouge à l'influence de la vapeur de sulfure de carbone.

Cette méthode générale a été appliquée récemment à la reproduction de quelques espèces minérales particulières.

L'*oxyde d'antimoine* donne naissance à de belles aiguilles de stibine quand on le maintient, pendant deux heures environ, dans un courant de sulfure de carbone.

Les divers *oxydes de plomb*, ainsi que le *sulfate* et le *carbonate de plomb*, soumis à un courant de vapeurs de sulfure de carbone à une température convenable, se transforment en galène très-nettement définie par la forme cubique des cristaux.

L'*oxyde de cuivre*, la *malachite* et l'*azurite*, réduits préalablement en

poudre fine, se décomposent dans les mêmes conditions et se changent en pyrite jaune.

Enfin l'oxyde de fer, le fer oligiste et l'hématite, broyés et chauffés pendant deux heures environ dans un tube de porcelaine à travers lequel on fait passer rapidement de la vapeur de sulfure de carbone, se transforment en pyrite cubique. On reconnaît au microscope les diverses facettes du cube et on découvre, parmi les cristaux, des facettes pentagonales appartenant au dodécaèdre et des facettes hexagonales provenant des tronçures du cube sur les arêtes. (M. SCHLAGDENHAUFFEN.)

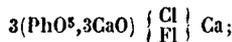
MÉTHODES DE MM. H. DEVILLE ET H. CARON.

REPRODUCTION DES APATITES ET DES WAGNÉRITES PAR LA FUSION DES PHOSPHATES DANS LES CHLORURES A UNE TEMPÉRATURE ROUGE.

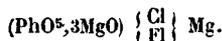
Parmi les minéraux abondants de la nature, on trouve une substance souvent bien définie et cristallisée, la chaux phosphatée, qui se rencontre principalement dans les filons des terrains anciens et dans les laves volcaniques. La composition singulière de l'apatite, déterminée pour la première fois par M. Gustave Rose en 1827, en fait une combinaison définie du chlorure et du fluorure de calcium avec le phosphate de chaux. L'étude chimique de cette matière et l'établissement de ses analogies était une question intéressante qui a conduit à des résultats d'une grande simplicité.

A côté de l'apatite se trouve placé un autre minéral, la wagnérite, composé des mêmes éléments ou d'éléments analogues, combinés dans des proportions différentes. Le magnésium y remplace le calcium ; en outre, l'apatite est un prisme hexagonal régulier et la wagnérite est un prisme rhomboïdal oblique ; leur forme et leur composition les éloignent donc l'une de l'autre, et chacune d'elles peut être considérée comme le type de deux groupes distincts.

L'apatite a pour composition



La wagnérite est représentée par la formule plus simple



On a préparé des apatites et des wagnérites formant les espèces de ces deux groupes et qui sont comprises dans le tableau suivant :

APATITES.

Apatite de chaux.....	$3(\text{PhO}^3, 3\text{CaO})$	(ClCa).....	Apatite.
— de plomb.....	$3(\text{PhO}^3, 3\text{PbO})$	(ClPb).....	Pyromorphite.
— de baryte.....	$3(\text{PhO}^3, 3\text{BaO})$	(ClBa).....	Espèce artificielle.
— de strontiane.....	$3(\text{PhO}^3, 3\text{SrO})$	(ClSr).....	

WAGNÉRITES.

Wagnérite de magnésie.....	(PhO ^s , 3MgO) (ClMg).....	Wagnérite.
— de chaux.....	(PhO ^s , 3CaO) (ClCa).....	Espèce artificielle.
— de manganèse.....	(PhO ^s , 3MnO) (ClMn).....	»
— de fer et de manganèse.	(PhO ^s , 3 { $\begin{matrix} Mn \\ Fe \end{matrix} \} O) (Cl \{ \begin{matrix} Mn \\ Fe \end{matrix} \})$	Eisenapatite.

Dans ces corps, une partie du chlore ou même la totalité de ce corps a pu être remplacée par du fluor, sans que la forme cristalline fût, en général, changée, ce qui indique bien, dans le cas actuel, l'isomorphisme du chlore et du fluor qui a été rarement constatée d'une manière précise.

On remarque que les apatites ont pour bases les oxydes métalliques qui, en se combinant à l'acide carbonique, donnent des carbonates rhombiques de la même forme que l'aragonite. Les wagnérites, au contraire, sont exclusivement constituées par les oxydes métalliques qui, en se combinant avec l'acide carbonique, donnent des carbonates rhomboédriques ou spaths de même forme que le spath calcaire. Pour compléter ce singulier rapprochement, on observera que le carbonate de chaux est dimorphe, pouvant cristalliser soit en prismes rhombiques (aragonite), soit en rhomboèdres (spath calcaire). La chaux sert donc d'intermédiaire ou de pivot, entre les deux groupes d'oxydes métalliques ainsi déterminés. Il en est de même ici. On a pu obtenir une wagnérite calcaire encore inconnue en remplaçant en totalité ou en partie non-seulement la magnésie par la chaux, mais aussi le fluor par le chlore. Cette wagnérite calcaire a donc pour composition



ce qui la rapproche du second groupe des chlorophosphates.

En outre, il a été impossible d'obtenir avec les oxydes purement *aragonitiques* des wagnérites et avec les oxydes *spathiques* des apatites, et tous les efforts tentés dans cette voie ont été infructueux, de sorte que les deux divisions des carbonates métalliques se retrouvent dans les phosphates; mais ici, non-seulement on trouve des formes cristallines incompatibles, mais encore des compositions différentes.

MM. H. Dewille et H. Caron emploient un procédé fondé sur ce fait, que les phosphates sont solubles au rouge dans les chlorures des métaux dont les oxydes servent de base aux sels sur lesquels on opère, ou dans les chlorures analogues. Ainsi, en prenant du phosphate de chaux des os, le mélangeant avec du chlorhydrate d'ammoniaque pour transformer le carbonate de chaux, dont il est toujours accompagné, en chlorure de calcium, ajoutant un excès de chlorure et du fluorure de calcium, on obtient par la fusion au rouge vif une liqueur qui semble homogène et dans laquelle l'apatite cristallise par le refroidissement de la matière: l'apatite ainsi obtenue ressemble tout à fait à l'apatite des laves du

Vésuve. En outre, on doit toujours opérer, tant qu'on le peut, avec des creusets ou vases en charbon de cornues, parce que les phosphates attaquent très-fortement les creusets argileux.

On peut remplacer le phosphate de chaux par un des phosphates dont il a été question, et qu'on prépare d'abord en calcinant 1 équivalent de phosphate d'ammoniaque du commerce avec 3 équivalents de l'oxyde ou de l'azotate métallique que l'on veut traiter. On mélange le sel avec le chlorure correspondant et on chauffe. Après le refroidissement, on sépare le chlorure excédant par un simple lavage à l'eau distillée. L'eisenapatite s'obtient en traitant ainsi le phosphate de fer par le chlorure de manganèse, et il se produit quelquefois des cristaux qui ont plus d'un centimètre de longueur.

La détermination précise des wagnérites est quelquefois difficile à cause des stries nombreuses dont les facettes sont surchargées, surtout dans les zones les plus faciles à mesurer. De plus, nous devons avertir que les phosphates retiennent le fluor avec une telle persistance qu'on pourrait être induit dans les erreurs les plus graves, si l'analyse ne se faisait en prenant des précautions extrêmes.

RÉACTION MUTUELLE DES FLUORURES MÉTALLIQUES VOLATILS ET DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS FIXES ET VOLATILS.

Un des moyens les plus féconds pour obtenir à l'état cristallisé des espèces chimiques et minéralogiques est la réaction mutuelle des fluorures métalliques volatils et des composés oxygénés fixes ou volatils. Comme il n'existe que bien peu de fluorures métalliques absolument fixes, cette réaction est toujours possible.

Nous citerons quelques exemples de production d'espèces cristallisées par cette méthode.

1° Le *corindon blanc* se prépare très-facilement et en très-beaux cristaux en introduisant dans un creuset de charbon du fluorure d'aluminium, au-dessus duquel on assujettit une petite coupelle de charbon remplie d'acide borique. Le creuset de charbon, muni de son couvercle et convenablement protégé contre l'action de l'air, est chauffé au blanc pendant une heure environ. Les deux vapeurs de fluorure d'aluminium et d'acide borique, se rencontrant dans l'espace libre qui existe entre eux, se décomposent mutuellement en donnant du corindon et du fluorure de bore. Les cristaux sont généralement des rhomboèdres basés avec les faces du prisme hexagonal régulier; ils n'ont qu'un axe et sont négatifs, possédant ainsi, non-seulement la composition, mais aussi toutes les propriétés optiques et cristallographiques du corindon naturel, dont ils ont la dureté. On produit ainsi de grands cristaux de plus de 1 centimètre de long, très-larges, mais manquant en général d'épaisseur.

2° Le *rubis* est obtenu avec une facilité remarquable et de la même manière que le corindon; seulement on ajoute au fluorure d'aluminium

une petite quantité de fluorure de chrome et on opère dans des creusets d'alumine en plaçant l'acide borique dans une coupelle de platine. La teinte rouge violacé de ces rubis est exactement la même que la teinte des plus beaux rubis naturels ; elle est due au sesquioxyde de chrome.

3° Le *saphir* bleu se produit dans les mêmes circonstances que le rubis. Il est également coloré par l'oxyde de chrome. La seule différence entre eux consiste dans les proportions de la matière colorante, peut-être aussi dans l'état d'oxydation du chrome. Mais l'analyse ne peut rien indiquer de précis à cet égard, à cause de la quantité très-petite de la matière colorante dans tous les cas. Dans certaines préparations, on a obtenu, placés l'un à côté de l'autre, des rubis rouges et des saphirs du plus beau bleu, dont la teinte est d'ailleurs identique à la teinte du saphir oriental dont la cause est inconnue :

4° *Corindon vert*. Quand la quantité d'oxyde de chrome est très-considérable, les corindons qu'on obtient, sont d'un très-beau vert, comme l'*oumarowite*, qui, d'après les analyses de M. Damour, contient 25 p. 100 d'oxyde de chrome. Ce corindon se rencontre toujours dans les parties d'appareil où l'on place le fluorure d'aluminium et le fluorure de chrome, et où celui-ci se concentre par suite de sa moindre volatilité.

5° *Fer oxydulé*. Avec le sesquifluorure de fer et l'acide borique, on obtient de longues aiguilles, composées d'un chapelet d'octaèdres réguliers, terminées par un petit octaèdre d'une forme parfaite. Il est évident, d'après cela, que, à une température élevée, le sesquioxyde de fer se réduit partiellement.

6° *Zircone*. La zircone s'obtient en petits cristaux groupés régulièrement et sous forme d'arborescences très-élégantes et semblables à du chlorhydrate d'ammoniaque. Produite par le même procédé que le corindon, la zircone acquiert une insolubilité absolue dans les acides, et même dans l'acide sulfurique concentré. La potasse fondue n'exerce non plus aucune action sur la zircone lorsqu'elle est à cet état : le bisulfate de potasse seul la dissout, en laissant le sulfate double insoluble, caractéristique de la zircone.

7° D'autres oxydes métalliques cristallisés ont été produits encore par cette méthode, au moyen des fluorures d'uranium, de titane et d'étain.

8° *Cymophane* ou *chrysobéryl*. On mélange à équivalents égaux les deux fluorures d'aluminium et de glucium, et on décompose leurs vapeurs par l'acide borique. On obtient ainsi des cristaux entièrement semblables aux échantillons qui nous viennent d'Amérique, avec cette macle en cœur et ces stries convergentes qui sont caractéristiques dans cette espèce. Il se produit ainsi des cristaux de cymophane de plusieurs millimètres de longueur et d'une très-grande perfection de formes.

9° *Gahnite*. Il faut, pour obtenir ce spinelle, opérer dans des vases de fer où l'on introduit un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de zinc : l'acide borique est contenu dans une nacelle de platine. La gahnite

se dépose sur les différentes parties de l'appareil où on la trouve cristallisée en octaèdres réguliers très-nets et très-brillants. Ils sont fortement colorés, sans doute par le fer du creuset qui s'oxyde.

10° *Staurotide*. On peut préparer des silicates en cristaux ordinairement très-petits, mais bien formés et souvent déterminables, au moyen de l'appareil que nous venons de décrire, en y mettant en contact la vapeur des fluorures volatils et la silice qui est introduite dans la nacelle intérieure à la place de l'acide borique. C'est ainsi qu'on peut obtenir une matière cristallisée ayant l'aspect et la composition de la staurotide, et qui en possède les qualités principales.

11° *Silicates divers*. La même substance s'obtient avec une facilité extrême en chauffant à une température élevée de l'alumine dans un courant de fluorure de silicium gazeux. L'alumine amorphe se transforme alors en un lacs de cristaux qui représentent la staurotide au moins par leur composition. On a obtenu des cristaux assez gros pour que leurs angles puissent être mesurés. On peut appliquer ces méthodes à la production d'autres silicates, dont les bases donnent des fluorures volatils tels que la glucine et l'oxyde de zinc. La zirconite fournit, dans les mêmes circonstances, de petits cristaux ayant l'aspect des *zircons* et cet éclat particulier qui les caractérise.

Il résulte d'études qui ont été commencées dans cette direction et qui sont loin d'être terminées, que la décomposition du fluorure de silicium par les oxydes ne laisse dans les silicates qu'une faible proportion de silice, de sorte qu'on ne peut obtenir ainsi que des silicates très-basiques. Ainsi, en essayant de produire l'émeraude, au moyen de la réaction du fluorure d'aluminium et du fluorure de glucium sur la silice, on a obtenu une matière cristallisée en lames hexagonales, très-dure, ce qui pouvait faire supposer que l'émeraude était reproduite. Mais l'analyse a démontré que cette substance contenait des proportions de silice insuffisantes pour permettre d'adopter une telle conclusion.

On doit remarquer que le fluorure d'aluminium décompose la silice pour former du fluorure de silicium et de la staurotide. C'est par cette raison que toutes les pièces argileuses des appareils de fusion sont transformées souvent entièrement en une sorte de magma de cristaux, composés presque exclusivement de staurotide, et que, en présence d'une matière argileuse, les composés fluorés volatils pourraient servir d'intermédiaire afin d'obtenir, pour ainsi dire, d'une manière indéfinie la cristallisation de matières tout à fait infusibles aux températures auxquelles agissent les vapeurs fluorées. En effet, il ne reste aucune trace de fluor dans les silicates minéralisés sous l'influence des fluorures.

Les expériences qui viennent d'être indiquées, ne seront peut-être pas sans utilité pour expliquer certains faits de la nature. D'ailleurs, l'intervention du fluor, dans la production des minéraux des filons, a été admise par les géologues et principalement par M. Daubrée dans ses beaux mémoires sur les filons métalliques.

On obtient le *rutile* ou acide titanique pur par la décomposition d'un titanate fusible, et en particulier du titanate de protoxyde d'étain au moyen de la silice.

En faisant ces expériences, on obtient souvent en dissolution dans l'étain métallique une substance brillante, cristallisée en larges lames métalliques qui se fendent très-facilement et qui se séparent de l'étain au moyen de l'acide chlorhydrique qui les attaque très-peu. Cette matière curieuse est un *alliage de fer et d'étain* à équivalents égaux.

MÉTHODES DE MM. H. DEVILLE ET TROOST.

REPRODUCTION DES SULFURES MÉTALLIQUES DE LA NATURE PAR LA RÉACTION D'UN COURANT TRÈS-LENT D'HYDROGÈNE SUR LES SULFURES AMORPHES.

Les méthodes que MM. H. Deville et Troost ont employées pour reproduire les sulfures métalliques de la nature, sont nombreuses et diverses. Ces chimistes se sont astreints à utiliser seulement les réactions dont les matériaux se trouvent universellement répandus dans la nature et à l'état où on les trouve, en partant d'une idée générale qui nous paraît mériter quelque attention de la part des minéralogistes. Nous en donnerons une seule application : dans les substances solides, dans les émanations gazeuses du globe, la présence de l'eau paraît constante, à une seule exception près, et universellement admise et confirmée par toutes les recherches modernes. Les auteurs pensent que les agents chimiques incompatibles avec la présence de l'eau, tels que les chlorures métalliques ou métalloïdiques acides, ne doivent pas intervenir dans les théories plus ou moins plausibles qui ont pu être hasardées pour l'explication des phénomènes naturels de quelque étendue ou de quelque importance, tandis que le fluorure de silicium (à une haute température), le soufre, l'hydrogène sulfuré et les sulfures basiques que l'eau ne décompose pas, peuvent, en vue des applications, être employés utilement à la reproduction des substances minérales.

C'est au moyen de ces agents minéralisateurs qu'on a pu préparer à l'état cristallisé un certain nombre de sulfures naturels, tels que la pyrite de fer, la pyrite cuivreuse, l'argent sulfuré, etc., etc.

Nous donnerons quelques détails relatifs au zinc sulfuré et à la greenockite.

On prépare le zinc sulfuré avec la plus grande facilité en fondant ensemble des parties égales de sulfate de zinc, de fluorure de calcium et de sulfure de baryum. Il en résulte une gangue fusible de sulfate de baryte et de fluorure de calcium, dans laquelle on trouve implantés ou disposés en géodes, de très-beaux cristaux de zinc sulfuré. L'analyse a donné pour ce produit des nombres qui concordent absolument avec ceux que fournit la blende ou sulfure de zinc naturel. Les cristaux se présentent sous la

forme d'un double prisme hexagonal régulier avec les angles de 150° du prisme à douze faces correspondant à cette forme. La base fait avec chacune de ces faces un angle de 90° . C'est précisément la forme que présentent dans la nature les cristaux de cadmium sulfuré. Cette observation, qui comble une lacune dans les analogies du zinc et du cadmium, en établissant la dimorphie du zinc sulfuré, dimorphie qu'on aurait pu prévoir, montre aussi une différence essentielle entre le produit artificiel ainsi obtenu et la blende, que M. de Sénarmont a reproduite par la voie humide, sous la forme d'octaèdres réguliers de la plus grande perfection.

On aurait pu conclure de cette différence de forme que le procédé indiqué est essentiellement différent de celui que la nature a dû employer pour produire les masses considérables de zinc sulfuré qui sont exploitées dans les gîtes métallurgiques. Mais M. Friedel a trouvé récemment dans la collection de l'École des Mines une blende hexagonale possédant les mêmes formes que celle qui a été obtenue par le procédé indiqué et pouvant être confondue avec cette dernière par les angles de ses cristaux et par sa composition chimique.

M. H. Deville a reproduit les cadmies (zinc oxydé des hauts fourneaux) en faisant passer sur l'oxyde de zinc amorphe un courant lent d'hydrogène pur et sec. Il pouvait sembler qu'un procédé analogue permettrait d'obtenir par une sorte de sublimation la blende hexagonale qui paraissait souvent comme volatilisée en cristaux lancéolés, d'une grande transparence, et attachés à la paroi supérieure des creusets. On a, en effet, parfaitement réussi à la reproduire ainsi.

Dans un tube de porcelaine contenant du sulfure de zinc placé dans des nacelles et chauffé au rouge vif, on a fait passer un courant d'hydrogène très-lent. L'hydrogène n'a pas été absorbé : il ne s'est produit aucune trace d'acide sulfhydrique. Par conséquent, aucun phénomène apparent ne s'est manifesté, et pourtant tout le sulfure de zinc, qui est absolument fixe, a été comme volatilisé, transporté dans les parties moins chaudes de l'appareil sous forme de cristaux transparents et de la plus grande régularité, c'est de la blende hexagonale (du moins ces cristaux rétablissent la clarté entre deux prismes de Nicol avec la plus grande énergie). Sa production s'est opérée de la manière suivante : le sulfure de zinc a été réduit au rouge vif par l'hydrogène ; un mélange de vapeurs de zinc et d'acide sulfhydrique en est résulté ; quand le mélange est arrivé lentement dans les parties du tube où la chaleur était moindre, une réaction inverse et totale a lieu. Le zinc s'est emparé de nouveau du soufre pour former de la blende hexagonale, véritables cadmies sulfurées, et l'hydrogène est redevenu libre : il a servi d'agent minéralisateur. Il est clair, d'après cela, que, malgré l'opinion reçue, le zinc sulfuré de la nature a pu être produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le zinc métallique, ou même de l'oxyde ou d'une combinaison d'oxyde de zinc convenablement choisie. Il est remarquable aussi que, dans cette expé-

rience, une quantité limitée d'hydrogène peut servir à la production d'une quantité illimitée de blende, puisque celle-ci n'en fixe aucune portion.

On peut facilement avoir la preuve que cette volatilisation de la blende est seulement apparente : en chauffant du sulfure de zinc dans de l'hydrogène sulfuré à une très-haute température, on ne remarque aucune trace de sublimation dans le tube de porcelaine où se fait l'expérience.

De ces expériences, il semble qu'on pouvait conclure que la blende octaédrique a été faite dans la nature, soit par voie humide (expérience de M. Sénarmont), soit à basse température; que la blende hexagonale, au contraire, est un produit d'origine ignée. Cette conclusion paraîtrait d'autant plus légitime, que les corps dimorphes s'obtiennent presque toujours au milieu de circonstances physiques différentes, souvent incompatibles. Mais une observation que MM. Deville et Troost ont faite, montre combien il faut être prudent dans ces sortes d'appréciations. Un morceau de quartz imprégné de zinc sulfuré amorphe, chauffé au rouge vif au milieu de l'acide sulfhydrique, s'est couvert de petits cristaux manifestement réguliers, et qui pourraient bien être de la blende octaédrique. S'il en était ainsi, la blende octaédrique pourrait être elle-même un produit de haute température, et le raisonnement si spécieux que nous venons de formuler, serait infirmé. Il semble beaucoup plus sage d'attendre de nouveaux faits avant de se prononcer sur l'origine de la blende octaédrique et de la blende hexagonale des gîtes métallifères.

Tout ce qui vient d'être dit de la blende, s'applique également au cadmium sulfuré, qui a été obtenu par ces méthodes avec la composition et la forme cristalline du produit naturel connu sous le nom de *greenockite*.

MÉTHODES DE M. H. DEVILLE.

ACTION D'UN COURANT TRÈS-LENT D'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES.

Parmi les matières gazeuses que nous rencontrons dans la nature, il en est quelques-unes qui, sans se fixer sur aucune des substances qu'elles touchent, les transforment ou les transportent en les transformant en matières minérales absolument semblables à celles que l'on rencontre dans la nature. C'est le rôle que joue l'hydrogène dans la formation du zinc oxydé, de la blende, le fluorure de silicium dans la formation du zircon. C'est le rôle qui convient aussi à l'acide carbonique dans la formation des calcaires par dissolution, et dans la reproduction des carbonates métalliques dus à M. de Sénarmont. Ce sont ces substances qu'il conviendrait d'appeler *agents minéralisateurs*. Elles sont caractérisées

par cette perpétuité de leur action, qui se continue indéfiniment jusqu'à ce qu'elles soient fixées par des matières autres que celles sur lesquelles elles sont appelées à réagir pour ainsi dire par leur seule présence. Ces substances, quand elles existent dans la nature, ce qui permet de faire entrer dans les hypothèses de la géologie, sont toutes compatibles avec l'eau qu'on rencontre en effet partout, et l'eau n'annule et n'amoindrit jamais leur action spéciale.

Outre l'eau, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, le fluorure de silicium et l'hydrogène qui, avec l'azote et l'oxygène, constituent presque exclusivement les matériaux gazeux de nos émanations, on trouve encore l'acide chlorhydrique. Il était curieux de chercher si l'acide chlorhydrique est à lui seul un agent minéralisateur; c'est ce qui peut être démontré au moyen d'expériences qui donnent les résultats les plus concluants.

Nous rappellerons d'abord qu'en faisant passer un courant lent d'hydrogène pur sur de l'oxyde ou du sulfure de zinc, on a reproduit le zinc oxydé et l'une des deux espèces de blendes connues actuellement. Ces transformations se font sans la production d'aucune trace, soit d'eau, soit d'hydrogène sulfuré. Une expérience analogue réussit avec une perfection extrême quand on remplace l'hydrogène par l'acide chlorhydrique et l'oxyde ou le sulfure de zinc par le sesquioxyde de fer.

Quand, dans cette expérience qui peut être réalisée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, on fait réagir l'acide chlorhydrique se dégageant avec une très-grande vitesse sur le sesquioxyde de fer, celui-ci est transformé en sesquichlorure qui se condense dans les parties encore chaudes de l'appareil, et en eau qui est transportée beaucoup plus loin avec l'excès d'acide chlorhydrique. Mais si le courant gazeux marche avec lenteur et régulièrement, on ne voit pas se former la moindre trace de chlorure; il sort de l'appareil, quelle que soit la longueur, autant d'acide chlorhydrique qu'il en est entré, et le sesquioxyde de fer amorphe est entièrement transformé en fer oligiste de la plus grande beauté, tout à fait semblable, par ses formes, son irisation et son éclat, soit au fer oligiste de l'île d'Elbe, soit au fer spéculaire des volcans. Dans cette opération, une quantité limitée d'acide chlorhydrique peut minéraliser ainsi une quantité indéfinie de peroxyde de fer, sans perdre de son énergie et sans changer de composition, car il ne se forme pas d'eau.

Quand la température du tube de porcelaine est élevée jusqu'au rouge vif de la fusion de l'argent, on obtient, sans qu'il y ait transport sensible de la matière (c'est le caractère fort inattendu de cette expérience) des cristaux tout à fait semblables à ceux de l'île d'Elbe. Dans ces conditions, il se dégage toujours un peu de chlore, ce qui fait que les cristaux sont magnétiques, comme la plupart des cristaux de fer oligiste, par suite de la présence d'un peu de fer oxydulé répandu dans la

matière. Aussi trouve-t-on dans l'analyse un peu moins d'oxygène qu'il n'en faut pour constituer le sesquioxyde de fer.

Quand on opère à une température moins élevée, on obtient alors le véritable fer spéculaire des volcans, c'est-à-dire des lames rhomboïdales aplaties, portant sur leurs bords l'indication des faces du rhomboèdre primitif.

Gay-Lussac, en décomposant le sulfate de fer dans un bain de sel marin, ou le chlorure de fer par la vapeur d'eau, a produit des lames cristallines de sesquioxyde de fer ou des cristaux semblables au fer spéculaire. Mais il ne paraît pas avoir décrit ou mesuré des cristaux de fer oligisté imitant aussi bien des minéraux de l'île d'Elbe, que ceux qui sont obtenus par la méthode précédente. ●

Un échantillon de lave de l'Etna, traité par un courant lent d'acide chlorhydrique sec, s'est recouvert de cristaux de fer spéculaire nés sur place, dont le transport est au moins insensible.

Il est donc complètement inutile de faire intervenir l'action de la vapeur d'eau, concurremment avec l'acide chlorhydrique pour expliquer la formation du fer oligisté des volcans. Le gaz à l'état de siccité absolue (à plus forte raison s'il est humide) enlève aux laves le fer qui s'y trouve combiné et l'isole en le déposant sur place à l'état de fer oligisté. Il s'opère là manifestement deux réactions en sens inverse, dont l'explication serait facile si le fer oligisté était transporté à de grandes distances, mais qui constituent en réalité un phénomène un peu plus compliqué qu'il ne l'est en apparence.

On peut faire cristalliser par le même procédé l'acide stannique, la magnésie, l'oxyde rouge de magnésie en octaèdres. L'acide stannique se présente en octaèdres qui paraissent carrés, mais qui n'ont pas pu être mesurés à cause de leur petitesse.

ACTION DU FLUORURE DE SILICIUM SUR DES COUCHES ALTERNATIVES D'ALUMINE OU DE ZIRCON ET DE QUARTZ.

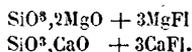
On met dans un tube de porcelaine placé verticalement des couches alternatives et cylindriques d'alumine et de quartz, commençant par l'alumine et finissant par le quartz, et on fait passer sur ce système de corps ainsi disposés et chauffés au rouge blanc un courant de fluorure de silicium. La couche d'alumine s'est transformée en staurotide $\text{SiO}_3, 2\text{Al}^2\text{O}_3$, avec production de fluorure d'aluminium, qui rencontrant du quartz ou de la silice, a été entièrement absorbé ; par suite, on obtient encore la même staurotide, et on régénère le fluorure de silicium, et ainsi de suite, de manière que l'alumine et le quartz se trouvent changés tous les deux en la même matière cristallisée, la staurotide. Comme la dernière couche est formée avec du quartz, et comme il n'est resté aucune trace de fluor dans les matières enfermées dans le tube de porcelaine, il s'en suit que, après toutes ces transformations, il est sorti de l'appareil

autant de fluorure de silicium qu'il en était entré, ce qui est d'ailleurs facile à constater par expérience. Ainsi le fluor, ne se fixant nulle part, a servi à transporter l'une sur l'autre les deux substances les plus fixes et les plus difficiles à combiner qui nous soient connues : l'alumine et la silice. Une quantité très-petite de fluor suffit donc pour transformer en staurotite ou minéraliser des quantités indéfinies de silice ou d'alumine.

Il semble tout d'abord que la topaze aurait pu se former par l'action du fluorure de silicium sur l'alumine dans les circonstances qui viennent d'être détaillées : il n'en est rien, et jamais on n'a obtenu, dans ces expériences, rien qui ressemblât à la topaze. Bien mieux, en mettant de la topaze du Brésil dans le courant de fluorure de silicium, à côté de l'alumine qui se transforme en staurotite, cette topaze a été entièrement décomposée en perdant 22 pour 100 de son poids. Cette expérience démontre de la manière la plus nette que la topaze ne peut être reproduite dans nos laboratoires, et n'a pu être formée dans la nature par le contact de l'alumine et du fluorure de silicium à une haute température.

La chondrodite, et même les silicates de chaux et de magnésie ne peuvent non plus se former sous l'influence du fluorure de silicium ; car la magnésie ou la chaux, quand on les chauffe dans ce gaz, se transforment en matières vitreuses ou cristallines dont la composition n'a aucun rapport avec les minéraux des filons et des terrains métamorphiques.

La composition de ces substances, qui sont constituées atomiquement de la manière la plus simple, peut être représentée par les formules suivantes :



Avec la glucyne qui donne, comme l'alumine, un fluorure volatil, on pouvait espérer d'obtenir la phénakite. En faisant passer au rouge blanc du fluorure de silicium sur la glucyne, on obtient du fluorure de glucyum et des cristaux très-beaux qui ne peuvent être identifiés avec aucune espèce minérale connue jusqu'ici.

Le fluorure de silicium, par voie sèche, ne donne donc aucun minéral de filon connu, du moins jusqu'ici ; mais il n'en est pas de même d'une matière qu'on rencontre dans les terrains volcaniques, le zircon, et qui se produit avec les formes les plus belles lorsqu'on fait passer du fluorure de silicium sur la zircone. Les cristaux octaédriques qu'on obtient ainsi, présentent l'analogie la plus complète avec les zircons de la Somma (Vésuve). Les mêmes facettes, les mêmes angles, les mêmes apparences extérieures les confondent, et aussi la certitude presque entière que leur formation a eu lieu sous l'influence du feu. On peut encore démontrer ici avec la plus complète rigueur que de petites quantités de fluor, dont

la présence existe dans les terrains métamorphiques de cette espèce, ont suffi pour produire des quantités indéfinies de zircon.

Si, en effet, on place dans un tube de porcelaine des couches alternatives de zircone et de quartz, en commençant par la zircone et finissant par le quartz, la zircone se transforme, au contact du fluorure de silicium, en zircon et en fluorure de zirconium volatil : celui-ci, rencontrant le quartz, en fait du zircon et du fluorure de silicium, etc. Finalement, la minéralisation s'est faite dans tout le tube de porcelaine, et il en est sorti précisément autant de fluorure de silicium qu'il en est entré. Le fluor en effet ne s'est fixé nulle part.

ACTION DU FLUORURE DE SILICIUM SUR LES OXYDES.

En faisant réagir du fluorure de silicium sur de l'oxyde de zinc, à une température intermédiaire entre le rouge-cerise et le rouge blanc, il se forme du fluorure et du silicate de zinc qui se dissolvent mutuellement. Le fluorure de zinc étant volatil, surtout dans un courant de gaz, laisse le silicate en prismes hexagonaux de 120° , très-faciles à mesurer à cause de leurs dimensions qui sont souvent assez considérables. Cette matière, incolore, transparente faisant gelée avec les acides, a pour composition $\text{SiO}_3, 3\text{ZnO}$.

Ces cristaux sont donc identiques avec la willémitte naturelle par leur forme et leur composition.

Le fluorure de zinc, réagissant sur la silice, donne le même produit, de sorte qu'une quantité limitée de fluorure de silicium peut minéraliser une quantité indéfinie d'oxyde de zinc et de silice au contact ou à distance.

M. Daubrée a annoncé avoir reproduit avec leurs caractères cristallographiques et chimiques la willémitte et le zircon, au moyen de la réaction du chlorure de silicium sur les bases de ces silicates. En répétant avec le plus grand soin les expériences citées dans le mémoire de ce chimiste, M. H. Deville n'a rien obtenu qui ressemblât à la willémitte et au zircon. Pour ce dernier, le résultat est manifestement négatif. Quant à la willémitte, en faisant passer bien des fois et à toute température du chlorure de silicium sur l'oxyde de zinc, M. H. Deville n'a jamais pu trouver rien qui ressemblât à un cristal.

En faisant passer au rouge simple du chlorure de silicium sur la willémitte naturelle, il l'a même détruite entièrement en la transformant en une matière inattaquable par les acides et d'une composition toute différente de celle de la willémitte.

Ainsi, non-seulement le chlorure de silicium ne peut servir à la reproduction de la willémitte, mais encore il altère ce minéral avec une extrême énergie. Ce résultat s'explique très-facilement. Le chlorure de carbone, le chlorure de silicium, le chlorure de phosphore agissent sur presque toutes les matières minérales, non-seulement par le chlore

qu'ils contiennent, mais encore par le métalloïde qui lui est combiné et qui joue avec une grande énergie le rôle de réducteur. Le plus souvent, les minéraux qui ne résistent pas au chlore et au charbon, ne résistent pas non plus au chlorure de silicium. De plus, les chlorures métalliques formés sous l'influence du chlorure de silicium ne dissolvant jamais les silicates, il n'y a aucune raison pour que ceux-ci cristallisent. Le contraire est absolument vrai pour le fluorure de silicium, et c'est à cause du pouvoir dissolvant des fluorures sur les silicates métalliques que le fluorure de silicium est un agent minéralisateur si puissant.

Dans les expériences que M. H. Deville a exécutées dans le but de démontrer ces deux principes, il a constaté les faits suivants :

1° Le chlorure de silicium, agissant sur l'alumine, ne donne pas de *disthène*. En opérant, soit avec de l'alumine précipitée par l'ammoniaque et calcinée, soit avec de l'alumine séparée par l'hydrogène sulfuré d'une solution alcaline, c'est-à-dire à deux états différents de porosité et en agissant aux températures indiquées, on n'a obtenu qu'une matière amorphe, sans trace de cristallisation, s'échauffant avec l'acide fluorhydrique et d'une composition différente de celle du *disthène*.

2° Le chlorure de silicium, agissant sur la glucyne, ne donne pas de *phénakite*. La base se transforme en une substance blanche, amorphe et terreuse qui ne peut être confondue avec le minéral, même par sa composition.

3° Le chlorure de silicium donne avec la chaux une matière vitreuse, amorphe, qui, au moment de sa formation, baigne dans le chlorure de calcium fondu : elle diffère essentiellement de la *wollastonite* par sa composition.

En outre, la *wollastonite* est entièrement détruite par le chlorure de silicium.

4° Pour le *péridot*, le résultat est encore le même ; car la magnésie, traitée par le chlorure de silicium, ne donne que des produits amorphes dont l'analyse immédiate ne permet d'isoler aucune substance possédant seulement une composition analogue à celle du *péridot* magnésien ; de plus, ce dernier se détruit entièrement dans le chlorure de silicium.

5° Quant au *grenat*, sa formation par le chlorure de silicium paraît tellement incompatible avec les résultats précédents, qu'on s'est contenté de soumettre un *grenat* grossulaire à l'action du chlorure de silicium et de constater qu'il est ainsi décomposé.

6° Enfin une aiguille de *tourmaline* noire s'est entièrement décolorée dans la vapeur de chlorure de silicium : elle s'est partagée en une multitude de petits anneaux, suivant un plan parallèle à la base. Après l'opération, elle ne contenait plus de bore et avait perdu presque tout son fer. Il est évident, d'après cela, que la *tourmaline* n'a pu être formée par le chlorure de silicium.

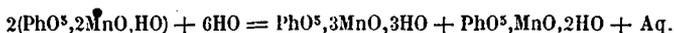
En résumé, le chlorure de silicium ne paraît propre à la formation d'aucun des minéraux qui viennent d'être énumérés.

MÉTHODES DE M. H. DEBRAY.

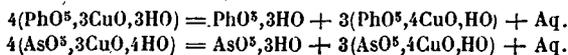
RÉACTION DES CARBONATES MÉTALLIQUES SUR LES DISSOLUTIONS D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET D'ACIDE ARSÉNIQUE.

Les dissolutions d'acide phosphorique et d'acide arsénique, mises en présence des carbonates métalliques, les transforment en phosphates et en arséniate cristallisés insolubles, dont la composition varie avec la température de l'expérience. A la température ordinaire, on obtient en général des produits dont la composition peut se représenter par la formule générale $\text{PhO}^5, 2\text{RO}, \text{HO} + \text{Aq}$. C'est ainsi que l'on peut obtenir le phosphate de chaux $\text{PhO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO} + 4\text{HO}$ qui est un produit de sécrétion végétale, et l'arséniate de chaux $\text{AsO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO} + 3\text{HO}$ ou haidingerite. A 100° , on obtiendrait le phosphate de chaux $\text{PhO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO}$; l'arséniate de chaux correspondant $\text{AsO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO}$, le phosphate de manganèse $\text{PhO}^5, 3\text{MnO}, 3\text{HO}$, etc.

L'eau exerce sur les phosphates une action décomposante qui tend à transformer ces corps en phosphates plus basiques; ainsi le phosphate de manganèse $\text{PhO}^5, 2\text{MnO}, 7\text{HO}$, obtenu à 70° , se dédouble, quand on le chauffe dans l'eau à 100° , en phosphate à 3 équivalents de manganèse et en phosphate soluble $\text{PhO}^5, \text{MnO}, 2\text{HO}$. L'équation suivante rend compte de cette réaction.

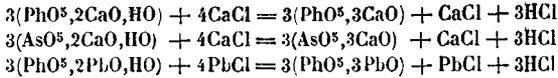


Quelquefois l'eau enlève seulement de l'acide phosphorique au sel: c'est ce qui arrive avec le phosphate de cuivre $\text{PhO}^5, \text{CuO}, 3\text{HO}$ et l'arséniate de cuivre $\text{AsO}^5, 3\text{CuO}, 4\text{HO}$, qui donnent à une température suffisamment élevée, la libithénite $\text{PhO}^5, 4\text{CuO}, \text{HO}$, et l'olivénite $\text{AsO}^5, 3\text{CuO}, \text{CuO}, \text{HO}$, cristallisés dans le liquide devenu acide. Ces réactions s'expriment par les formules suivantes:



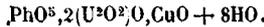
Les dissolutions des sels de cuivre facilitent singulièrement ces transformations.

Le phosphate de chaux $\text{PhO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO}$, l'arséniate de chaux correspondant et le phosphate de plomb $\text{PhO}^5, 2\text{PbO}, \text{HO}$, ne sont altérés par l'eau seule à aucune température; mais, en présence des chlorures de même base, ils se changent, à la température de 250° environ, en chlorophosphates. On obtient ainsi l'apatite, un composé arsénié correspondant et le plomb phosphaté. On peut représenter la production de ces corps dans ces circonstances par les formules:



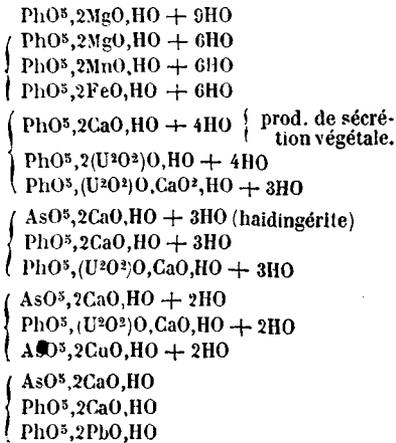
Il est, au contraire, impossible d'obtenir des chlorophosphates avec les phosphates de magnésie, de manganèse, etc., qui se transforment facilement en phosphates à 3 équivalents de magnésie ou de manganèse, lorsqu'on les chauffe dans l'eau.

On peut obtenir la chalcolithé en mélangeant des dissolutions de phosphate de cuivre et d'azotate d'urane. Ce corps peut être considéré comme un phosphate tribasique dont la formule serait :

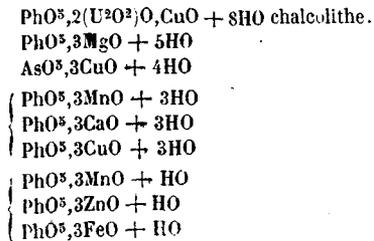


Les phosphates et arséniates suivants ont été préparés et étudiés.

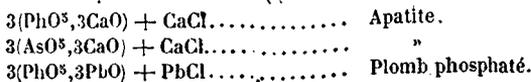
Composés de la forme $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{PhO}^5 \\ \text{AsO}^5 \end{smallmatrix} \right\} 2\text{RO}, \text{HO} + \text{Aq}$



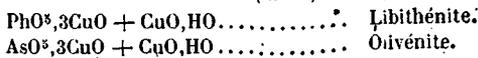
Composés de la forme $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{PhO}^5 \\ \text{AsO}^5 \end{smallmatrix} \right\} 3\text{RO} + \text{Aq}$



Composés de la forme $3 \left(\left\{ \begin{smallmatrix} \text{PhO}^5 \\ \text{AsO}^5 \end{smallmatrix} \right\} 3\text{RO} \right) + \text{RCl}$



Composés de la forme $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{PhO}^5 \\ \text{AsO}^5 \end{smallmatrix} \right\} 3\text{RO} + \text{RO}, \text{HO}$



PRODUCTION DE QUELQUES OXYDES CRISTALLISÉS PAR LA CALCINATION D'UN MÉLANGE DE SULFATES MÉTALLIQUES ET DE SULFATES ALCALINS A UNE HAUTE TEMPÉRATURE.

On prépare un certain nombre d'oxydes cristallisés, en calcinant à une haute température, dans un creuset de platine, un mélange de sulfate de ces oxydes et de sulfates alcalins. Les oxydes, mis alors en liberté à

une température très-élevée dans le sulfate de potasse ou de soude fondu, peuvent y cristalliser. On peut obtenir par ce procédé la *glucine*, la *magnésie (périclase)* et l'*oxyde de nickel*. Avec le sulfate de manganèse, mélangé de potasse, on obtient des cristaux assez volumineux d'*oxyde rouge de manganèse* Mn^3O^4 , mais ils sont tellement enchevêtrés les uns dans les autres, qu'il est impossible d'en mesurer les angles avec assez d'exactitude pour conclure de là leur identité avec les cristaux de hausmannite. Ils en ont toutefois la composition et la dureté; la couleur de leur poussière est la même; mais les cristaux artificiels sont transparents.

L'*alumine*, l'*oxyde magnétique de fer*, l'*oxyde vert d'urane* peuvent également être obtenus cristallisés par une autre méthode, fondée sur la décomposition de certains phosphates par les sulfates alcalins, à une température très-élevée. Si l'on calcine en effet un mélange de phosphate d'alumine, de fer ou d'urane avec trois ou quatre fois son poids de sulfate de potasse ou mieux de soude, on obtient toujours du phosphate tribasique de potasse ou de soude mélangé au sulfate en excès, et l'oxyde à l'état de cristaux très-nets.

MÉTHODES ÉLECTRO-CHIMIQUES DE M. BECQUEREL.

COMPOSÉS INSOLUBLES CRISTALLISÉS OBTENUS AU MOYEN D' ACTIONS LENTES DANS LESQUELLES L'ÉLECTRICITÉ JOUE ORDINAIREMENT LE PRINCIPAL RÔLE.

La terre et les parties parenchymateuses des plantes sont dans deux états électriques différents : la terre est constamment positive et le parenchyme négatif. Il n'a pas encore été possible de prouver que cet état électrique indiquait l'existence de courants; mais tout tend à faire croire qu'il en existe.

Le fait du dégagement de l'électricité au contact des terres et des eaux conduit à la même conséquence; en effet, si l'on établit la communication entre la terre et l'eau, au moyen d'une longue mèche de coton humide, il est facile de constater l'existence d'un courant, au moyen de deux lames de platine en relation avec un multiplicateur et appliquées en deux points quelconques de la mèche; la lame située du côté de la terre prend l'électricité positive, l'autre l'électricité contraire. Substituons, par la pensée, à la mèche de coton, des radicelles de plantes amenées à l'état de matière carbonacée par la décomposition, ces radicelles serviront à la circulation de courants électriques donnant lieu à des réactions chimiques. Ne pouvant constater directement les effets de ces réactions, on s'est attaché à la reproduction des substances insolubles cristallisées en vertu d'actions lentes ayant lieu dans les mêmes circonstances où il se dégage de l'électricité. Ces actions lentes reposent sur les deux principes suivants :

1° Toute action chimique dégage de l'électricité.

2° Des corps étrangers adhérents à la surface d'un corps conducteur plus ou moins oxydable et humecté d'un liquide pouvant l'attaquer, ou bien des corps dont les surfaces présentent des défauts d'homogénéité, sont des conditions suffisantes pour produire des effets électro-chimiques; ainsi le fer, exposé à l'humidité, s'altère d'autant plus qu'il est déjà couvert çà et là de points de rouille.

C'est à l'aide de ces actions lentes, qui durent des mois, des années, quand les appareils sont convenablement disposés, que l'on reproduit des composés insolubles, cristallisés, semblables à ceux que l'on trouve dans les filons ou dans les amas métallifères.

Dans les opérations ordinaires de la chimie, les réactions s'opèrent plus ou moins rapidement, suivant l'énergie avec laquelle s'exercent les affinités réciproques des corps en présence, leur état moléculaire et leur température; dans les actions lentes, la chaleur, loin de leur être favorable, leur nuit, dans un grand nombre de cas, par cela même qu'elle peut déranger l'agencement des parties qui, par leur contact mutuel, est la cause des effets électriques produits.

L'étude des actions lentes, avec ou sans l'intervention de l'électricité, a peu attiré jusqu'ici l'attention des chimistes, probablement à raison du temps qu'elles exigent pour que les effets en soient rendus sensibles. Il ne s'agit pas pour cela de minutes, d'heures ou de jours, comme dans la chimie ordinaire, mais souvent de mois et d'années.

Au contact des deux corps conducteurs plongeant dans un liquide qui attaque l'un d'eux, il y a trouble dans l'état d'équilibre de l'électricité du système et production de courants; c'est un fait qui est aujourd'hui bien établi. Mais, quand les deux corps ne sont pas conducteurs, ou seulement l'un d'eux, que se passe-t-il? Jusqu'ici on n'a pas pu recueillir d'électricité dans ces cas-là, si ce n'est dans la combustion du soufre et du phosphore. On ne saurait douter cependant qu'il n'y ait trouble dans l'état électrique des corps non conducteurs qui réagissent les uns sur les autres. Si le dégagement d'électricité n'est pas sensible, il faut en chercher la cause dans l'arrangement des molécules qui s'oppose à la circulation de l'électricité. La non-conductibilité ne dépend que de cet arrangement; car les parties élémentaires de ces mêmes corps sont conductrices de l'électricité, puisque, dans les décompositions électro-chimiques, elles obéissent à l'action des courants; ne parvient-on pas ainsi à faire cristalliser le soufre et l'iode à l'instant où leurs molécules ou leurs parties élémentaires sortent de leurs combinaisons? Si ces molécules n'obéissaient pas à l'action de l'électricité, ou plutôt si elles n'étaient pas conductrices, leur séparation et leur groupement régulier n'auraient pas lieu. On peut donc admettre, sans s'écarter trop de la vérité, que, dans la réaction, l'un sur l'autre, de deux corps non conducteurs, dont l'un est liquide, il y a ainsi d'abord dégagement d'électricité, mais ensuite recomposition immédiate au contact des deux électricités et par conséquent production de courants électriques autour des molécules, si une

troisième molécule se trouve en contact avec les deux premières. C'est ainsi qu'il paraît possible de concevoir l'intervention de l'électricité dans les actions lentes entre des corps non ou peu conducteurs ; quant aux corps conducteurs, la question est jugée.

DES PROTOXYDES, PROTOCHLORURES MÉTALLIQUES, CHLORURES BASIQUES
CRISTALLISÉS.

Dans ses premières recherches sur la formation des composés électrochimiques (voir p. 57, t. II), M. Becquerel a indiqué le procédé suivant pour obtenir plusieurs protoxydes, notamment le protoxyde de cuivre : on introduit dans un tube à petit diamètre, d'un décimètre de long et fermé par un bout, du deutoxyde de cuivre humecté d'une dissolution d'azotate de cuivre, en quantité suffisante pour occuper un tiers de la longueur du tube ; on achève de le remplir avec la même dissolution ; on y introduit une lame de cuivre qui se trouve ainsi en contact avec la dissolution et le deutoxyde ; puis on ferme le tube à la lampe ; quinze jours, trois semaines après, on commence à apercevoir sur la lame de cuivre de petits cristaux octaédriques rouges, légèrement translucides, qui prennent peu à peu de l'accroissement. Il arrive, au bout d'un certain laps de temps, que toute la dissolution est décolorée ; et qu'elle ne contient plus que de l'azotate d'ammoniaque. Le phénomène se produit de la manière suivante : la partie supérieure de la dissolution et la partie inférieure qui est en contact avec le deutoxyde, sont dans deux états électriques différents, par cela même qu'elles ne sont pas au même degré de saturation, la seconde étant de moins en moins saturée par suite de la formation de l'azotate basique. La lame de cuivre complète le circuit voltaïque. Le bout supérieur est le pôle négatif, et le bout inférieur le pôle positif, la dissolution saturée étant positive par rapport à l'autre. En substituant à la lame de cuivre une lame moitié platine, moitié cuivre, celle-ci étant en contact avec le deutoxyde et l'autre placée dans le haut, les effets sont les mêmes ; seulement cette disposition met bien en évidence l'action voltaïque, quand il ne se trouve dans le tube qu'une lame de cuivre. On peut encore employer avantageusement les dispositions suivantes : on prend deux tubes, l'un de 2 décimètres de long et de 1 centimètre environ de diamètre, fermé par un bout, l'autre ouvert par les deux bouts et ayant 0^m,15 de long et 0^m,005 de diamètre. Ce dernier est rempli de deutoxyde de cuivre, humecté d'une dissolution d'azotate du même métal et retenu inférieurement avec un morceau de toile fixé à la paroi avec un fil ; ce tube est introduit dans le grand tube, qui est rempli presque en entier d'une dissolution d'azotate ; on introduit ensuite une lame de cuivre qui descend jusqu'au fond du tube, où se trouve le deutoxyde. Cette disposition revient à la précédente, si ce n'est qu'elle permet d'opérer plus commodément et sur une plus grande échelle.

Un couple composé d'un fil de cuivre et d'un fil de platine, en contact

avec une dissolution aussi neutre que possible et saturée, contenue dans un tube de verre fermé hermétiquement par les deux bouts, opère également la décomposition de l'azotate; le fil de cuivre, qui est le pôle positif, se recouvre de cristaux de protoxyde de cuivre, tandis que la surface du fil de platine reste brillante : or, comme, à la fin de l'opération, il ne reste plus que de l'azotate d'ammoniaque, il faut que l'équivalent d'acide azotique enlevé soit décomposé, et que l'azote se soit déposé sur le platine, où il s'est combiné avec l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau.

Si l'on substitue à l'azotate de cuivre, dans l'appareil où se trouvent le deutoxyde et le couple platine et cuivre, une dissolution de bichlorure du même métal, il se forme peu à peu sur le fil de platine des cristaux tétraédriques de chlorure basique de cuivre, qui finissent par avoir plusieurs millimètres de côté; quand la dissolution est en partie décolorée, la surface des cristaux prend peu à peu un aspect cuivreux annonçant un commencement de décomposition électro-chimique, sans que la forme soit altérée. Le fil de platine, étant le pôle négatif, doit exercer évidemment une action réductrice : du cuivre métallique est mis à nu.

En substituant au bichlorure de cuivre celui de mercure et au deutoxyde de cuivre du kaolin humecté avec de l'eau, le fil de cuivre plongeant dans ce dernier, on obtient sur la lame ou le fil de platine des cristaux aiguillés de protochlorure de mercure, lesquels sont décomposés eux-mêmes ensuite peu à peu en mercure qui se dépose sur le platine, et en chlore qui se porte sur le cuivre.

Les sels métalliques qui peuvent être transformés en sels basiques, placés dans les mêmes conditions, éprouvent des décompositions semblables.

DES CHLORURES, IODURES, BROMURES, CYANURES, SULFURES, ETC., DOUBLES.

Le procédé électro-chimique qui a été employé d'abord par M. Becquerel pour obtenir tous ces produits cristallisés et dont il a déjà été question pages 47 et 51, consiste à prendre des tubes en U, en verre, de 1 décimètre de long et de plusieurs millimètres à 1 centimètre de diamètre, remplis intérieurement de kaolin humide légèrement tassé, afin de résister longtemps au mélange des dissolutions placées dans les deux branches du tube. On introduit ensuite dans chacune de ces branches l'un des éléments d'un couple composé de deux lames de métal, une lame de cuivre et une lame d'un métal oxydable, capable d'être attaqué par la dissolution dans laquelle on le plonge. Dans l'une des branches, on verse une dissolution d'azotate de cuivre, en y ajoutant quelques morceaux du même sel, afin de la maintenir à saturation, et on y plonge la lame de cuivre; dans l'autre branche, on verse une dissolution saline quelconque, au maximum de saturation, de chlorure de sodium, par exemple, et on y plonge une lame de métal oxydable, de plomb, par

exemple, qui est en communication avec celle de cuivre. Le plomb étant attaqué par l'eau salée, et la dissolution d'azotate de cuivre étant positive dans son contact avec l'eau salée, il en résulte un double courant qui décompose l'azotate de cuivre; du cuivre métallique se précipite sur la lame du même métal, tandis que l'oxygène et l'acide azotique deviennent libres dans la seconde branche, où il y a décomposition du sel, de l'eau, et formation d'un chlorure double de plomb et de sodium qui cristallise. Cet appareil n'est pas sans inconvénient : il est difficile de lui donner de grandes dimensions; avec le temps, les dissolutions se mélangent et les réactions électro-chimiques cessent; une partie de ces mêmes dissolutions s'évaporent quand les extrémités sont mal fermées avec des bouchons; souvent même, il arrive que les dissolutions s'infiltrerent dans les interstices entre le liège et la paroi du tube, ce qui donne lieu à des cristallisations et à des efflorescences qui font éclater la partie supérieure des tubes : on évite en partie ces inconvénients en disposant les appareils comme il suit :

1^{er} Appareil. On prend une éprouvette de 2 décimètres au moins de hauteur et de 2 à 3 centimètres de diamètre, dans laquelle on introduit deux tubes un peu moins hauts, de 5 millimètres à 1 centimètre de diamètre, et ouverts par les deux bouts; les parties inférieures, sur une longueur de 6 à 7 centimètres, sont remplies de kaolin humide, tassé et retenu au bas avec un tampon de coton ou un linge fixé au tube avec un fil. Ces deux tubes sont destinés à recevoir, l'un la dissolution d'azotate de cuivre, l'autre la dissolution saline sur laquelle on veut agir; on introduit, dans chaque tube, l'une des lames qui composent le couple voltaïque; on remplit ensuite l'éprouvette, jusqu'à la hauteur des deux autres dissolutions, d'un liquide quelconque, conducteur de l'électricité, qui ne puisse pas nuire aux réactions, dans le cas où il s'introduirait, par un effet d'endosmose, dans les dissolutions des tubes. Veut-on maintenir les deux tubes dans une position verticale, on les passe dans un bouchon de liège percé à cet effet et entrant avec frottement dans l'éprouvette. On ferme cette dernière avec un bouchon et on mastique le pourtour, pour que la fermeture soit aussi complète que possible. Lorsqu'on s'aperçoit qu'il y a endosmose dans l'un des tubes, on y remédie sur-le-champ en enlevant le bouchon et changeant le liquide de l'éprouvette. Avec ce système, on peut opérer sur une grande échelle et même faire deux opérations en même temps. Dans chaque tube, on met une dissolution saline et une lame de métal oxydable, et, dans l'éprouvette, une dissolution d'azotate de cuivre avec des cristaux du même sel et une lame de cuivre; puis on établit la communication entre la lame de cuivre et chacune des deux autres lames. On a ainsi deux couples fonctionnant à la fois.

2^e Appareil. L'appareil peut encore se composer d'une grande éprouvette dans laquelle on fixe, au moyen d'un liège, le tube en U dont il a été fait mention précédemment. Ce tube a ses deux branches inégales. Dans la grande branche se trouvent la dissolution d'azotate de cuivre et une

lame de même métal; dans la petite, la dissolution saline : le bout supérieur de cette branche est fermé avec un bouchon de liège percé de petits trous, et on met dans l'éprouvette une dissolution saline, en quantité suffisante pour atteindre le niveau de la dissolution d'azotate. La lame de métal oxydable, mise en contact avec la lame de cuivre, plonge par un bout dans le liquide de l'éprouvette. Lorsqu'on s'aperçoit que la dissolution d'azotate de cuivre passe dans la petite branche, on y remédie sur-le-champ en remplaçant le liquide. De cette manière, on évite que la dissolution d'azotate de cuivre ne passe dans l'éprouvette où s'opèrent les réactions chimiques que l'on a en vue de produire.

Avec le premier appareil, on retarde le mélange des liquides, en mettant au fond de l'éprouvette du kaolin humide dans lequel on introduit les deux tubes.

Nous donnerons ici quelques résultats obtenus avec ces différents appareils :

1° Bromure double de potassium et de cuivre en cristaux tétraédriques réguliers de plusieurs millimètres de côté et très-réfringents;

2° Sulfure double de potassium et de cuivre avec cristaux de sulfure de cuivre;

3° Chlorure double de sodium et d'antimoine en très-petits cristaux groupés confusément;

4° Bromure double de potassium et de plomb en cristaux blancs aciculaires;

5° Iodure double de potassium et d'argent en cristaux blancs opaques confus, et iodure d'argent en octaèdres verdâtres; iodure double de potassium et de cuivre, et iodure de cuivre cristallisés : l'iodure est en octaèdres réguliers;

6° Cyanure de plomb en cristaux confus.

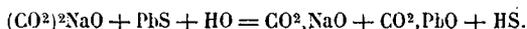
On ne doit pas s'étonner de voir les sulfures, les iodures, les bromures simples placés à côté des sulfures, des iodures, des bromures doubles, attendu que le procédé électro-chimique pour obtenir les premiers consiste à former d'abord les combinaisons doubles, que l'on décompose ensuite électro-chimiquement, en séparant les combinaisons simples, c'est-à-dire en enlevant la combinaison alcaline assez lentement pour que la combinaison puisse cristalliser.

FORMATION DE DIVERS COMPOSÉS INSOLUBLES CRISTALLISÉS EN VERTU D'ACTI- ONS LENTES PRODUITES AU CONTACT DE SUBSTANCES MINÉRALES ET DE DISSOLUTIONS SALINES.

Dans les expériences précédentes, on a fait intervenir la réaction d'un couple métallique; dans celles dont il va être question, les effets produits ont eu lieu au contact de substances minérales et de dissolutions salines.

Carbonate double de plomb et de soude. — Ce composé se forme quand

on laisse séjourner pendant plusieurs années du sulfure de plomb PbS (galène) dans une dissolution de bicarbonate de soude à peu près saturée : la surface du sulfure se recouvre de très-petits cristaux aciculaires, d'un vert-olive clair, ayant une certaine analogie d'aspect avec l'olivénite (cuivre arséniaté des minéralogistes); ces cristaux jouissent des propriétés suivantes : ils sont insolubles dans l'eau même à l'aide de la chaleur, solubles en totalité dans l'acide azotique avec dégagement de gaz acide carbonique. Les réactifs indiquent la présence du plomb et de la soude, sans aucune trace de soufre. Les cristaux donnent par la calcination un résidu jaune, composé d'oxyde de plomb et de carbonate de soude. Ces réactions indiquent bien un carbonate double de plomb et de soude, dont la composition est représentée par la formule suivante :



L'acide sulfhydrique qui se dégage dans cette réaction, est absorbé par le grand excès de bicarbonate alcalin : il se forme alors du sulfure de sodium qui, par l'action ultérieure de l'oxygène, se transforme en sulfate que l'on retrouve dans la liqueur. On peut concevoir la formation de ce composé en admettant que le sulfure de plomb soit très-légèrement soluble dans la dissolution de bicarbonate, ou plutôt, que son insolubilité ne soit pas complète. A l'instant où cette dissolution s'effectue, il s'opère, au contact même, une double décomposition suivant la formule précédemment donnée. Si la combinaison double ne peut s'effectuer, il en résulte un carbonate simple, comme cela arrive dans la réaction du sous-azotate de cuivre sur une dissolution un peu étendue de bicarbonate; il se forme dans ce cas des cristaux aciculaires de carbonate vert de cuivre (malachite).

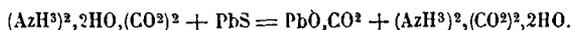
On ne saurait douter que le carbonate double de plomb et de soude ne se forme dans la nature, toutes les fois que des eaux chargées de bicarbonate de soude, et peut-être de sesquicarbonate, pénètrent dans les fissures des filons où se trouve la galène.

Dans quelles limites peut-on supposer que l'électricité intervienne dans les effets de contact dont il est question ici? La réponse est facile puisqu'on peut constater directement les effets électriques qui ont eu lieu au contact de la dissolution du bicarbonate de soude et de la galène, qui est ordinairement conductrice de l'électricité. Dès l'instant qu'il y a dégagement d'électricité, il y a production de courants, pour peu qu'il y ait des corpuscules de corps étrangers adhérents à la surface, et il en résulte alors des décompositions et des recompositions électro-chimiques.

Carbonate de plomb. — Cette substance se forme dans la réaction lente du carbonate d'ammoniaque sur la galène PbS. Elle se présente en très-petits cristaux blancs, transparents, à éclat vitreux, paraissant avoir la même forme que les cristaux naturels, c'est-à-dire dérivant du prisme droit à bases rhomboïdales.

Ces cristaux se dissolvent dans l'acide azotique en faisant efferves-

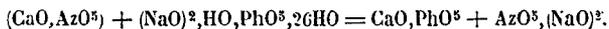
cence. Ils sont décomposés par la chaleur et donnent de l'oxyde de plomb ; ils sont insolubles dans l'eau et ne contiennent pas d'ammoniaque : tous ces caractères appartiennent au carbonate de plomb des minéralogistes. Pour arriver à établir la formule de la décomposition, il faut tenir compte de l'absence de sulfates dans la dissolution de sesquicarbonat d'ammoniaque, puis de l'état de la surface de la galène, qui est noire ; on est conduit, d'après cela, à penser que le soufre n'a pas été mis à nu et que le sulfure de plomb PbS s'est changé en persulfure ; ainsi on aurait :



Le carbonate neutre AzH^3, HO, CO^2 reste dans la dissolution, tandis que le carbonate de plomb cristallise sur la surface de la galène. Cette réaction peut se former dans la nature.

Phosphate double de chaux et d'ammoniaque. — Cette combinaison se forme en plongeant dans une dissolution concentrée de phosphate d'ammoniaque, pendant plusieurs années, un morceau de calcaire recouvert de cristaux de sous-azotate de cuivre, qui renferme, dans ses cavités, de l'azotate de chaux, formé pendant la réaction de l'azotate de cuivre sur le calcaire ; il en résulte du sous-azotate. Il y a, d'une part, réaction du sous-azotate sur le phosphate, laquelle produit un phosphate double de cuivre et d'ammoniaque ; de l'autre, réaction du phosphate d'ammoniaque sur l'azotate de chaux, qui produit un phosphate double de chaux et d'ammoniaque ayant la forme de prismes hexaèdres à sommet oblique. Ces cristaux, qui contiennent une très-petite quantité de cuivre, sont insolubles dans l'eau.

Phosphate de chaux. — La production de ce composé a lieu quand on laisse séjourner, pendant un laps de temps assez considérable, un morceau de calcaire recouvert de sous-azotate de cuivre et imbibé d'azotate de chaux, dans une dissolution concentrée de phosphate de soude. Ce phosphate se présente sous la forme de stalactites fissulaires et concrétionnées, ayant une structure cristalline ; la dissolution d'azotate de chaux s'échappe par les interstices du calcaire, en formant des trainées fistulaires et tuberculeuses, dans l'intérieur desquelles elle s'écoule et agit au travers des minces parois sur le liquide ambiant. La réaction peut être représentée par la formule suivante :



La liqueur doit être alcaline.

Arséniate de chaux. — On obtient cette substance en faisant réagir pendant plusieurs années sur des cristaux de gypse une dissolution d'arséniate d'ammoniaque marquant 10°. Elle se présente en cristaux aciculaires très-fins, disposés sous forme de houppes et présentant un aspect un peu nacré : ces cristaux ont beaucoup de ressemblance avec les cristaux naturels ; ils sont insolubles dans l'eau bouillante : chauffés

dans un tube avec de la potasse, ils ne donnent pas d'ammoniaque; mis en contact avec une dissolution d'azotate d'argent, ils donnent un précipité rouge-brique.

La réaction peut être représentée, de la manière suivante :



Ce composé peut se former de la même manière dans la nature.

DES ACTIONS LENTES SOUS LES INFLUENCES COMBINÉES DE LA CHALEUR ET DE LA PRESSION.

Le but que M. Becquerel s'est toujours proposé, dans les recherches électro-chimiques qu'il a entreprises depuis bientôt trente ans sur la production des composés minéraux insolubles cristallisés, ayant ou non leurs analogues dans les diverses formations terrestres, a été de démontrer : 1° l'influence qu'exerce l'électricité dégagée au contact d'un corps solide et d'un corps liquide qui réagissent chimiquement l'un sur l'autre, quand ces deux corps sont eux-mêmes en contact avec un troisième corps; 2° de faire connaître les effets chimiques produits au contact des corps solides et liquides en vertu d'actions lentes, alors qu'aucun effet électrique ne se manifeste; comme ce phénomène a lieu quand les corps ne sont pas conducteurs, M. Becquerel s'est attaché à exposer plutôt des principes nouveaux que la production d'un grand nombre de composés formés en vertu de ces principes.

L'influence de l'électricité ne s'exerce dans les actions chimiques d'une manière évidente, qu'autant que les trois corps sont conducteurs de l'électricité; dans le cas contraire, on ne peut dire qu'il n'en soit pas de même, puisque les particules des corps non conducteurs sont elles-mêmes conductrices de l'électricité, attendu qu'elles obéissent à l'action d'un courant électrique qui traverse une dissolution dans laquelle elles se trouvent en combinaison. Si l'influence de l'électricité intervient dans le cas actuel, elle doit avoir lieu, mais dans une sphère d'activité très-restreinte.

On peut obtenir des composés insolubles à l'aide de la chaleur par la fusion, comme l'ont fait MM. Hall, Berthier, Mitscherlich, Ebelmen, Gaudin; par la précipitation, comme M. de Sénarmont; enfin par la réaction des composés gazeux et des vapeurs, comme MM. Gay-Lussac, Daubrée, Deville, etc., etc. M. Becquerel a suivi une autre direction; il a cherché les effets chimiques produits dans les actions lentes en faisant intervenir l'action de la chaleur sous une pression de plusieurs atmosphères.

Le principe qui lui a servi de point de départ, est toujours celui qui a été invoqué antérieurement, savoir : dans toute action chimique, quelque faible qu'elle soit, qui a eu lieu entre deux corps conducteurs en contact, dont l'un au moins est liquide, il y a toujours une production d'électri-

citée qui contribue à donner une nouvelle activité à cette action, si un troisième corps non attaqué, ou faiblement attaqué, par le liquide ambiant est en contact avec le deuxième : il en résulte alors des phénomènes de décomposition et de recomposition dont l'intensité dépend de la température et de l'énergie de l'action initiale ; quelques exemples fixeront mieux les idées à cet égard.

1° Aussitôt que quelques points d'oxydation se manifestent sur une lame de fer exposée à l'humidité et au contact de l'air, il en résulte une foule de couples voltaïques dus à l'hétérogénéité des parties. L'existence de ces couples est mise en évidence au moyen de deux aiguilles de platine en relation avec un multiplicateur à long fil, qui est appliqué sur différents points de la surface : l'eau est décomposée lentement par l'action du courant ; l'hydrogène se porte sur les points les moins attaqués, où il se combine avec l'azote de l'air ou des matières organiques adhérentes ; il en résulte de l'ammoniaque, des composés ammoniacaux, qu'on trouve ordinairement dans la rouille du fer des habitations, tandis que l'oxygène oxyde les parties contiguës plus oxydables ; l'expérience montre, du reste, qu'un morceau de fer s'oxyde d'autant plus vite qu'un plus grand nombre de parties sont déjà attaquées.

2° Les expériences de M. Payen ont montré qu'une solution saturée de sel marin et de carbonate de soude, étendue de 75 fois son volume d'eau, détermine çà et là, en moins d'une minute, sur le fer et la fonte qui s'y trouvent plongés, un commencement d'oxydation facile à reconnaître par la production de points d'un vert pâle qui, en moins de dix minutes, forment des saillies sensibles à l'œil, puis des tubercules.

Cet état de choses indique un défaut d'homogénéité dans toutes les parties de la surface, et par suite l'existence d'autant de courants électriques qu'il y a de points oxydés. On peut mettre ce fait hors de doute en appliquant sur la surface du métal, ou bien en incrustant dans la masse de petits fragments de charbon bien calciné : on voit aussitôt le fer s'oxyder autour de ces fragments ; c'est pour ce motif que la fonte noire ou grise, qui est poreuse et contient plus de graphite que les autres espèces de fonte, s'altère plus rapidement que ces dernières.

De même, si l'on incruste des morceaux de fer dans la fonte, et même des fragments de fonte dans des plaques de fonte de nature différente, on a des oxydations locales tuberculeuses qui naissent de préférence aux points de contact. Ce sont bien là encore des effets voltaïques semblables à ceux dont il a déjà été fait mention.

L'hétérogénéité peut provenir de l'érouissage et du poli, qui ne sont pas les mêmes sur toutes les parties de la surface, et de la présence des corps étrangers ; on met encore en évidence l'existence de ces pôles multiples en plongeant une lame de zinc ordinaire dans de l'eau qui contient quelques gouttes d'acide sulfurique : on voit que, dans les premiers instants, les points d'où s'échappe l'hydrogène, sont peu nombreux ; ces points sont autant de pôles négatifs de très-petits couples voltaïques, dont

les pôles positifs sont placés à l'entour. La position de ces points change fréquemment dans le cours de la dissolution du métal, en raison des causes qui constituent l'hétérogénéité; l'amalgamation des lames de zinc fait disparaître, comme on sait, cette hétérogénéité.

Ces faits démontrent bien que, toutes les fois qu'il y a défaut d'homogénéité sur la surface d'une substance conductrice de l'électricité et facilement attaquable par un agent extérieur, il en résulte des couples voltaïques agissant comme force chimique pendant toute la durée de leur existence.

Les expériences de Davy sur la conservation du cuivre dans l'eau de mer conduisent à des conséquences semblables.

Le plomb présente des effets non moins remarquables; des médailles de ce métal, recouvertes d'une mince feuille d'or, s'altèrent rapidement quand on les conserve dans un lieu humide; leur surface se recouvre d'une poussière blanche de carbonate de plomb. C'est à un effet de ce genre qu'est due la disparition de l'or sur la couverture en plomb du dôme des Invalides, qui avait été dorée à l'époque de sa construction, puis redorée sous l'Empire.

Le plomb laminé s'altère plus rapidement à l'air que le plomb coulé.

L'argent, le zinc et l'étain éprouvent dans des circonstances analogues des effets du même genre.

Une foule de phénomènes de ce genre ont lieu dans la nature sous les influences combinées de l'air, de l'eau et des substances qu'elle tient en dissolution, sur les corps éprouvant des altérations plus ou moins faibles et dont les parties constituantes sont conductrices de l'électricité. Prenons les roches pour exemple; il en existe deux classes: les roches cristallisées ou d'origine ignée, et les roches sédimenteuses ou d'origine aqueuse. Les premières, en raison même de leur antériorité, occupent les parties inférieures des bassins dans lesquels les secondes ont été déposées. Elles sont traversées souvent par des fissures ou fentes, remplies par des déjections venues de l'intérieur, ou bien par des alluvions déposées par les eaux coulant à la surface.

Les roches stratifiées ou sédimenteuses ont changé de nature, quand les eaux qui les déposaient, contenaient d'autres éléments. Celles qui ont le plus d'étendue, sont, sans aucun doute, les roches calcaires. Les eaux en contact avec ces roches se chargent, au moyen de l'acide carbonique qu'elles prennent à l'air, de calcaire qu'elles déposent dans leur parcours, en produisant des travertins, des grès à ciment calcaire, etc., etc. La température et la pression ont dû exercer une grande influence sur les composés formés.

A l'époque actuelle, la température n'étant plus aussi élevée à la surface de la terre que dans l'origine, l'air ayant perdu la plus grande partie de son acide carbonique, qui a servi à la production des grands végétaux qui forment les amas houillers, et les eaux n'étant plus aussi corrosives

qu'autrefois, les phénomènes géologiques, et notamment les phénomènes de décomposition, ne sauraient avoir la même intensité.

Quoi qu'il en soit, l'eau et l'air sont toujours les agents les plus actifs des réactions chimiques terrestres, surtout dans la décomposition des matières organiques dont les produits constituent l'humus indispensable à la vie végétale. Cette influence se manifeste aussi avec assez d'énergie sur les roches contenant du fer qui, passant à l'état d'hydrate de peroxyde, entraîne la désagrégation et par suite la décomposition de ces roches.

Les roches une fois désagrégées, les débris roulent dans les ravins, et par suite dans les torrents où ils sont exposés à un frottement continu, qui divise les parties et sépare peu à peu les éléments.

On savait depuis longtemps que le verre, pilé dans un mortier d'agate, verdit le sirop de violettes, que l'azotate d'ammoniaque, trituré de la même manière avec le carbonate de chaux, donne naissance à du carbonate d'ammoniaque qui se dégage et à de l'azotate de chaux. Nous ajouterons que la poussière de la stilbite et de l'amphigène, qui sont des silicates de potasse et d'alumine, verdissent fortement le sirop de violettes à la manière des alcalis, etc., etc. En porphyrisant dans un mortier d'agate un cristal de mésotype, silicate double de soude et d'alumine, lavant la poussière dans l'eau distillée, ajoutant ensuite à l'eau quelques gouttes d'acide chlorhydrique et faisant évaporer lentement, on obtient de petits cristaux de chlorure de sodium.

Le basalte, le feldspath et les laves, qui contiennent de la potasse ou de la soude, produisent les mêmes effets, mais à des degrés différents.

La décomposition des corps est facilitée par la porphyrisation et le frottement, en leur présentant d'autres corps dont les éléments peuvent réagir sur leurs parties à la manière des doubles décompositions: ainsi, en broyant dans un mortier d'agate des parties égales de carbonate de baryte et de sulfate de potasse desséché, il s'opère une double décomposition produisant du sulfate de baryte et du carbonate de potasse.

Si l'on triture ensemble dans un mortier d'agate de l'azotate de plomb et de l'iodure de potassium, dans les proportions voulues pour que les deux sels se décomposent réciproquement, la décomposition s'effectue en quelques instants et on obtient de l'iodure de plomb et de l'azotate de potasse. Nous pourrions citer beaucoup d'autres exemples du même genre.

Si l'on rapproche ces faits de ceux qui ont été récemment publiés par M. Daubrée, et qui sont analogues, puisqu'ils montrent que, en introduisant dans un tonneau auquel on imprime un mouvement de rotation rapide, des morceaux de feldspath avec de l'eau, il se dépose au bout d'un certain temps un limon et l'eau devient alcaline, ce qui prouve que le feldspath a été décomposé, on voit que les effets chimiques du frottement doivent être pris en considération dans les actions lentes, sous les influences atmosphériques.

· Les pyrites se changent peu à peu en sulfates ou perdent leur soufre en prenant de l'oxygène et de l'eau, tout en conservant leur forme ou en se désagrégeant tout à fait.

Quand les eaux tiennent en dissolution des sels, il en résulte différents composés dont la formation a été étudiée antérieurement.

Parmi les phénomènes de décomposition et de recomposition produits en vertu d'actions lentes, il en est beaucoup dont les effets sont pour ainsi dire microscopiques, qui, s'ajoutant peu à peu, finissent par devenir sensibles au bout d'un certain temps. C'est là, au surplus, le caractère essentiel des actions lentes.

Dans toutes ses recherches, M. Becquerel s'est attaché non-seulement à trouver les moyens que la nature a pu mettre en jeu pour produire certaines substances minérales cristallisées en vertu d'actions lentes, mais encore tous les autres moyens pouvant conduire au même but. En embrassant ainsi la question dans tout son ensemble, on est plus à même de voir comment la nature a pu agir.

Nous allons examiner maintenant les effets des actions lentes produites sous les influences combinées de la chaleur et de la pression.

Aragonite. — La chaux carbonatée cristallise dans le système rhomboédrique et dans le système prismatique rectangulaire : les cristaux dérivant de cette dernière forme appartiennent à l'aragonite. M. Becquerel a obtenu cette substance en faisant réagir pendant plusieurs années à la température ordinaire, des lames de sulfate de chaux sur une dissolution de bicarbonate de soude marquant 10° à l'aréomètre ; les cristaux se présentent sous la forme de deux pyramides très-aiguës opposées base à base, et donnant par leur réunion un dodécaèdre très-aigu, qui est la variété apotome de Haüy. M. Becquerel a cherché s'il n'était pas possible d'obtenir plus promptement cette substance en cristaux mesurables en opérant avec la dissolution de bicarbonate de soude et le gypse, à la température de 100° et sous une pression de 5 à 6 atmosphères.

Le mode d'expérimentation suivant a été adopté : On prend un tube en verre vert assez épais, de $0^{\text{m}},005$ de diamètre intérieur et de plusieurs décimètres de long, fermé par un bout, et dans lequel on introduit des lames de gypse et une solution saturée à froid de bicarbonate de soude, de manière à ce que la solution occupe la moitié de la longueur du tube, puis on verse dessus $0^{\text{m}},02$ ou $0^{\text{m}},03$ de sulfure de carbone et l'on ferme le tube à la lampe. Cela fait, on place le tube dans une étuve chauffée à 100° . La pression intérieure est d'environ 5 atmosphères. En maintenant la température à 100° , il s'opère peu à peu une double décomposition, et au bout de quelques jours, on aperçoit sur les lames de gypse décomposées des cristaux très-nets d'une grande limpidité, présentant la forme primitive de l'aragonite, un prisme rectangulaire droit avec deux biseaux sur chaque base. En dix jours, les cristaux atteignent $0^{\text{m}},001$ de côté. L'action de la chaleur, sous une certaine pression, dans cette circonstance, explique la présence de l'aragonite dans les terrains

de trapp et de basalte qui ont une origine ignée, ainsi que celle que l'on trouve dans les concrétions qui se déposent dans les eaux minérales. Ce dernier gisement avait déjà porté M. G. Rose à conclure que, lorsque les eaux acidules contenant du carbonate de chaux sont maintenues à une température élevée, le dépôt formé est à l'état d'aragonite. Il est à croire que la pression, exercée par la vapeur du sulfure de carbone, s'oppose à la décomposition immédiate du bicarbonate de soude et facilite les réactions.

Protoxyde de cuivre. — Le procédé électro-chimique à l'aide duquel on obtient ce produit cristallisé en jolis octaèdres réguliers, consiste, comme on l'a déjà dit, à mettre du deutoxyde de cuivre hydraté ou anhydre au fond d'un tube de verre de 0^m,1 à 0^m,2 de longueur et de quelques millimètres de diamètre, à remplir ce tube aux trois quarts avec une dissolution saturée d'azotate de cuivre, et à plonger dedans une lame de cuivre jusqu'au fond du tube, puis à le fermer à la lampe. L'oxyde se changeant en sous-azotate, il en résulte un couple voltaïque formé : 1° de la dissolution supérieure et saturée ; 2° de la dissolution en contact avec l'oxyde qui n'est pas saturée : la lame de cuivre, dont la partie supérieure est le pôle négatif, se recouvre peu à peu de cristaux de protoxyde, qui commencent à être visibles au bout de plusieurs mois ; l'action électro-chimique continue pendant deux ou trois ans, tant que la dissolution d'azotate n'est pas décomposée ; à la fin de l'opération, la dissolution est décolorée, et il ne reste plus dans l'eau que de l'azotate d'ammoniaque : dans l'action électro-chimique, l'eau et l'acide azotique sont décomposés.

Il en est tout autrement en opérant à la température de 100° sous une pression de 4 à 5 atmosphères ; la décomposition électro-chimique, au lieu de produire des cristaux de protoxyde de cuivre, donne des cristaux de sous-azotate [(CuO)⁴, AzO³] ; la chaleur et la pression modifient donc les effets électriques résultant des diverses réactions précédemment indiquées. Il est assez difficile de savoir quelle est cette réaction ; car elle dépend de la manière dont le cuivre a été attaqué par la partie de la dissolution en contact avec le deutoxyde et de la différence de composition des deux dissolutions. Il peut se faire aussi que la chaleur, en mêlant la dissolution d'azotate de cuivre qui occupe la partie supérieure avec celle qui humecte l'oxyde, détruit l'action électro-chimique.

Il est possible néanmoins, et c'est ce qui donne de la vraisemblance à la dernière opinion, de produire électro-chimiquement les mêmes cristaux de protoxyde en opérant dans les mêmes conditions de température et de pression, mais sans faire intervenir le deutoxyde, comme précédemment. Si l'on plonge dans la dissolution d'azotate une lame ou un fil de cuivre, il se forme des cristaux de protoxyde de cuivre imperceptibles, même à la loupe ; il n'en est plus de même si le fil a été entouré d'un fil de platine, de manière à constituer un couple voltaïque : il se forme alors de nombreux cristaux de protoxyde très nets, qui prennent

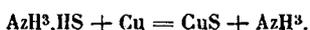
de l'accroissement en peu de temps ; on en obtient ainsi présentant un demi-millimètre de côté.

Sulfure de cuivre. — Les procédés qui précèdent, modifiés comme il suit, servent à obtenir ce composé cristallisé. On prend un tube de 8 ou 10 millimètres de diamètre intérieur et de 2 décimètres de long, fermé par un bout ; on le remplit au quart d'eau distillée, puis on y introduit une lame de cuivre autour de laquelle est enroulé un fil de platine, et un tube de 4 à 5 millimètres de diamètre et de 1 mètre de longueur, fermé par un bout et rempli presque entièrement d'une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque. On ferme le tube et on le place, dans une étuve chauffée à 120°, avec une dissolution de chlorure de calcium. Le sulfhydrate se volatilise et se dissout peu à peu dans l'eau, tandis qu'une partie de la vapeur libre exerce une pression intérieure qui retarde la volatilisation. Le sulfhydrate dissous réagit lentement sur le cuivre, et il en résulte des cristaux de cuivre sulfuré, en prismes à six pans, empilés les uns sur les autres, comme ceux que l'on trouve dans les mines de Cornouailles. Ces cristaux ont le même aspect que ces derniers ; leur aspect d'un gris de fer éclatant pourrait faire croire qu'ils ont été formés par voie ignée.

En supprimant le fil de platine pour qu'il n'y ait plus d'effet électrochimique, la réaction sur le sulfhydrate a également lieu, mais les cristaux restent confus et imperceptibles.

Pendant la durée de l'opération, l'eau dans laquelle se trouve le couple, reste constamment incolore, ce qui prouve que la réaction s'effectue au fur et à mesure que le sulfhydrate se dissout dans l'eau.

La formule suivante représente cette réaction.



D'après cette formule, il faut que l'ammoniaque et l'hydrogène deviennent libres ; aussi, en ouvrant le tube, il se produit une légère détonation, et l'eau est alcaline.

Au lieu de faire réagir directement la vapeur du sulfhydrate d'ammoniaque sur le cuivre par l'intermédiaire de l'eau, on opère sur du sulfate de cuivre en petits morceaux concassés ou sur de la litharge ; la décomposition s'effectue à la surface seulement, ou à une très-petite distance au-dessous, et il se produit sur le sulfate de cuivre une pellicule cristalline de sulfure de cuivre, d'un éclat métallique, et ayant un aspect plus ou moins irisé ; sur la surface des écailles de litharge, il se forme peu à peu un sulfure de plomb ayant l'aspect de la galène.

L'intervention de la chaleur et de la pression permet d'appliquer avec plus d'efficacité qu'on ne l'a fait jusqu'ici, le procédé à l'aide duquel on transforme superficiellement la craie en sous-azotate de cuivre $(\text{CuO})^2, \text{AzO}^3, 3\text{HO}$, et ce dernier en carbonate de cuivre $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2, 2\text{HO}$, quand on le fait réagir sur une dissolution de bicarbonate de soude. Ce procédé consiste à mettre successivement en digestion de la craie ou un

morceau de calcaire poreux, d'abord dans une dissolution neutre d'azotate de cuivre, ensuite dans une dissolution de bicarbonate de soude; en premier lieu, il se forme un sous-azotate de cuivre avec dégagement de gaz acide carbonique, et, en second lieu, le sous-azotate se change en carbonate, puis en carbonate double de soude et de cuivre.

On conçoit très-bien qu'en opérant, dans des tubes fermés, avec l'aide de l'action de la chaleur et sous une pression de plusieurs atmosphères, la décomposition pénètre dans l'intérieur, et le gaz acide carbonique, qui se trouve alors sous une certaine pression, réagit sur les composés déjà formés, puisqu'en brisant le tube, il ne se dégage pas de gaz.

En examinant les produits formés, on trouve :

- 1° De l'azotate de chaux en aiguilles ;
- 2° Du sous-azotate de cuivre ;
- 3° Du carbonate vert $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2, 2\text{HO}$, en petits tubercules d'un vert émeraude, faisant effervescence avec les acides ;
- 4° Du carbonate bleu en petits mamelons, d'un bleu azur très-beau, $(\text{CuO})^3, (\text{CO})^2, \text{HO}$. Ce dernier est insoluble dans l'eau et fait effervescence avec les acides. On voit donc, ici, associés ensemble, comme dans la nature, le carbonate vert et le carbonate bleu de cuivre.

La production de l'azotate de chaux et du sous-azotate de cuivre résulte de la réaction directe de la dissolution d'azotate de cuivre sur le calcaire; quant à celle des deux carbonates, il faut admettre que le gaz acide carbonique, sous une certaine pression et à l'aide de la chaleur, décompose le sous-azotate de cuivre, de manière à former, d'une part, les deux carbonates de cuivre; de l'autre, de l'azotate de cuivre, qui réagit sur le calcaire; ainsi de suite.

La plupart du temps, en opérant à la température ordinaire avec des appareils électro-chimiques simples, les composés formés sont des combinaisons doubles qui cristallisent parfaitement; ces composés se dédoublent ensuite peu à peu: c'est ainsi qu'après avoir obtenu des sulfures doubles, des chlorures, iodures, bromures doubles, on arrive à des sulfures, des chlorures, etc., etc., métalliques simples. Mais il n'en est plus de même à une température de 100 à 150°, sous une pression de plusieurs atmosphères. Ces combinaisons doubles ne se forment pas, la plupart du temps, et l'on voit apparaître les combinaisons simples; ce fait a été observé pour les iodures, les bromures, etc., de plomb, de cuivre et d'argent. Ces combinaisons doubles étant formées en vertu d'affinités moindres que celles qui président à la formation des composés simples, on conçoit très-bien que la chaleur s'oppose à leur formation. On opère de la manière suivante: on introduit dans un tube fermé par un bout, de 1 centimètre de diamètre et de 2 décimètres de long, deux autres tubes un peu moins longs, ouverts par les deux bouts, et dont l'un contient une dissolution étendue de chlorure de sodium avec une lame de zinc, et l'autre une dissolution d'un iodure, d'un bromure, etc., alcalin, avec une lame de plomb, d'étain, d'argent. On met en communication les

deux métaux, et on verse une petite quantité d'eau dans le grand tube qui est fermé ensuite à la lampe ; on porte ce tube dans l'étuve ; les réactions dont il vient d'être parlé, prennent ainsi naissance.

En résumé, les actions combinées de la chaleur et de la pression augmentent les effets des actions lentes dans les phénomènes chimiques et les phénomènes électro-chimiques, actions qui intéressent les sciences physico-chimiques et la géologie.

FORMATION CONTEMPORAINE DES ZÉOLITHES RECONNUE PAR M. DAUBRÉE.

À la suite des expériences synthétiques qui ont pour but d'étudier les conditions dans lesquelles les minéraux peuvent se former, vient tout naturellement se placer la série d'observations que M. Daubrée a faites sur la formation contemporaine des zéolithes.

Les Romains ont exécuté des travaux considérables et habilement combinés pour l'aménagement des sources de Plombières. Ils ont isolé, autant qu'ils l'ont pu, les sources thermales des infiltrations froides, en reportant la rivière sur la gauche de la vallée. À cet effet, ils lui ont construit un nouveau lit formé de béton et garni de pierres de taille, puis ils ont étendu sur une partie du fond de la vallée même une couche épaisse de béton. Des canaux ménagés dans l'intérieur de cette masse de maçonnerie recueillaient l'eau minérale et l'amenaient aux piscines. Ces diverses constructions sont enfoncées profondément, et, depuis un temps immémorial sous le pavé de la ville : elles sont recouvertes de diverses bâtisses, mais il a fallu récemment excaver les anciennes maçonneries à une assez grande profondeur, afin d'exécuter un aqueduc destiné à aller chercher les sources les plus chaudes et les plus abondantes au niveau le plus bas possible.

Ce béton que les Romains ont étendu à proximité des points d'émergence des sources thermales, est composé de fragments de briques et de grès bigarré, réunis par un ciment de chaux sans mélange de sable. Il s'étend sur plus de 400 mètres de longueur, avec une épaisseur qui, sur quelques points, atteint 3 mètres. Cette nappe de béton repose parfois sur le granite même, mais elle est en général séparée de la roche solide par du gravier d'alluvion. L'eau thermale qui jaillissait dans le gravier, se trouvait emprisonnée sous le béton, et en sortait par des cheminées verticales en pierres de taille, dans lesquelles elle s'élevait pour s'écouler ensuite vers les piscines. De cette manière, les infiltrations de la rivière qui coule dans la même nappe de gravier, étaient isolées de l'eau thermale.

M. Daubrée a reconnu que, sous l'action prolongée de l'eau minérale qui pénètre continuellement dans le massif du béton, le ciment calcaire et les briques elles-mêmes ont été en partie transformés. Les combinaisons nouvelles qui se sont produites, se montrent surtout dans les cavités de la masse, où elles forment des enduits mamelonnés et quelquefois

crystallisés. Les plus remarquables de ces produits par leur abondance sont des silicates de la famille des zéolithes, et notamment l'apophyllite, la chabasia et l'harmotôme.

Apophyllite. — Des géodes renfermées dans la partie calcaire sont intérieurement recouvertes de pointements en pyramide aiguë et à base carrée. L'analyse a montré que cette substance est un silicate hydraté de potasse et de chaux dans les proportions qui constituent l'apophyllite, minéral dont elle a d'ailleurs la forme cristalline ; chauffée dans un tube ouvert, elle donne même la réaction du fluor, comme les apophyllites naturelles.

Chabasia. — Dans beaucoup de boursouffures des briques, il s'est déposé des cristaux incolores, d'une limpidité parfaite, ayant la forme de rhomboédres voisins du cube, comme la chabasia. De même que la plupart des cristaux de ce minéral, ils sont faiblement striés parallèlement aux arêtes ; ils en présentent parfois aussi la macle habituelle. La mesure des angles des cristaux ne laisse aucun doute sur leur identité avec ceux de la chabasia ; les caractères chimiques sont tout semblables.

Harmotôme. — Certaines fissures du ciment calcaire renferment des cristaux parfaitement transparents et incolores ; leur forme est celle d'un prisme carré surmonté d'un pointement pyramidal qui repose sur ses arêtes. Les angles sont identiques avec ceux de l'harmotôme. Cette troisième zéolithe est l'harmotôme à base de chaux, dont les cristaux sont dépourvus de la macle ordinaire.

L'harmotôme accompagne la chabasia dans les briques de Plombières, absolument comme dans les trapps amygdaloïdes de la côte occidentale d'Islande.

Autres zéolithes. — Il s'est formé encore, dans les mêmes conditions, d'autres combinaisons de la famille des zéolithes, mais leur détermination n'a pas encore été faite avec certitude, parce qu'il est très-difficile de les isoler complètement des briques et du béton, et qu'on n'a pu en recueillir à l'état de pureté que des quantités insignifiantes pour l'analyse.

Les enduits de zéolithes cristallisées sont toujours très-minces ; leur épaisseur est inférieure à un millimètre.

Divers autres minéraux se sont produits avec les zéolithes.

Opale. — L'opale, mamelonnée, translucide et incolore, appartenant à la variété nommée *hyalite*, accompagne quelquefois l'apophyllite ; il serait impossible de la distinguer de celle des basaltes. On y trouve aussi l'opale commune avec la couleur grise et l'éclat résineux.

Aragonite. — Des cristaux d'aragonite en double pyramide à six pans et très-aiguë rappellent particulièrement les échantillons des gîtes de fer de Framont et de certains basaltes, constituant la variété de forme nommée *apotome* par Haüy. Plus souvent, l'aragonite est en cristaux circulaires, incolores ou d'un vert tendre, qui forment de petites houpes à l'intérieur des géodes.

Spath calcaire. — Beaucoup de cavités contiennent aussi la chaux car-

bonatée rhomboédrique associée à la chabasie, comme dans les roches volcaniques de l'Islande. Elle se présente avec des formes variées.

Des cristaux rhomboédriques et d'un jaune orange, qu'on rencontre plus rarement, ne paraissent autres que du fer spatique.

Chaux fluatée. — Dans certains enduits blancs et quelquefois violacés, qui se sont précipités sur des fragments des roches du béton, on a reconnu de la chaux fluatée pulvérulente et formée de cristaux microscopiques. Elle est souvent avoisinée par l'apophyllite, qui elle-même renferme du fluor.

Les zéolithes ne sont pas exceptionnelles dans la couche de maçonnerie : elles se sont formées dans toutes les parties que l'eau chaude pouvait traverser. De très-petites cavités ont été accessibles aux infiltrations et se sont tapissées de cristaux.

Fragments de briques et de grès à enveloppes zéolithiques. — A part la présence des zéolithes qui ont cristallisé dans les boursouffures, les fragments de briques et de tuile qui font partie du béton romain, ont souvent acquis un aspect tout particulier ; elles diffèrent beaucoup des tuiles de la même époque qui peuvent être observées en grand nombre dans les alluvions. Tandis que ces dernières sont ordinairement mal cuites et friables, les morceaux empâtés dans le béton sont très-souvent durs, fort compactes, et d'une sonorité qui rappelle celle des phonolithes. Le marteau en détache des aiguilles minces et tranchantes.

Au lieu des conjectures plus ou moins fondées qui avaient été émises sur l'origine des zéolithes dans les roches, nous possédons maintenant une démonstration, pour ainsi dire expérimentale, qui précise bien les circonstances du phénomène.

Malgré sa dureté extrême, la maçonnerie romaine donne accès à l'eau thermale, tant par des fissures que par les cavités et les pores du mortier, et surtout par les innombrables boursouffures de toute dimension qui se sont produites dans les briques lors de leur cuisson. La nappe de béton est donc constamment imbibée. D'ailleurs, la pression des sources force l'eau à circuler lentement dans le massif de maçonnerie qui est ainsi non-seulement baigné, mais encore traversé par l'eau minérale.

L'eau n'est donc pas stagnante ; il y a courant, très-lent il est vrai, mais continu. Un renouvellement incessant permet à de l'eau qui ne renferme que des traces de matières salines, d'accumuler des dépôts en quantité notable. Des actions très-faibles se multiplient ainsi avec l'aide du temps. Cette circonstance manque dans la plupart des expériences tentées jusqu'à présent pour imiter la nature, mais son importance, comme application à divers phénomènes géologiques, sera facilement comprise.

A la faveur de l'aleali que cette eau renferme, elle réagit graduellement sur certaines des substances qu'elle traverse, et peut-être même sans que cela soit toujours, y engendre alors, par une sorte de cimentation, des silicates doubles hydratés qui appartiennent au groupe des

zéolithes. La réunion de ces deux circonstances, circulation de l'eau et réaction chimique, est l'élément de ces formations modernes.

Pour que ces silicates se forment et cristallisent, il n'est pas besoin, à beaucoup près, d'une chaleur aussi élevée qu'on l'a supposé; une température de 60 à 70 degrés suffit, au moins pour certains d'entre eux. Les zéolithes ont par conséquent pu souvent se produire dans les roches sous la simple pression atmosphérique et à la surface même du sol. Il est remarquable de voir ces silicates cristalliser très-nettement, par voie aqueuse, à une température où ils sont réputés insolubles dans l'eau.

Sur des points très-rapprochés les uns des autres, à quelques millimètres d'intervalle, on voit se former des produits différents, selon la nature de la pâte sur laquelle l'eau réagit. C'est ainsi que l'apophyllite, silicate qui renferme de la chaux, outre la potasse, s'est formée dans la chaux. Elle n'a jamais été rencontrée dans la brique; au contraire, c'est presque exclusivement dans les cavités de la brique que l'on trouve la chabasia, silicate double d'alumine et de potasse.

Une même dissolution, en attaquant des roches de diverses natures, y développe donc des combinaisons spéciales à chacune d'elles. Une localisation aussi prononcée de certaines zéolithes paraît montrer que leurs éléments n'étaient pas dissous en totalité dans l'eau qui imbibait le terrain. L'eau n'en apportait qu'une partie: les éléments complémentaires, chaux, alumine ou autres, nécessaires à la constitution des nouveaux composés, étaient renfermés, soit dans le mortier, soit dans les briques qui les ont cédés à l'eau.

Les nouvelles combinaisons se sont d'ailleurs fixées très-près des points où elles ont pris naissance; elles diffèrent par ce caractère de la plupart des minéraux des filons métallifères dont tous les éléments sont souvent étrangers aux roches voisines des parois.

Le travail qui se produit à Plombières, s'est accompli sur des proportions considérables dans certaines formations géologiques.

L'ensemble des minéraux disséminés dans les innombrables cellules de la maçonnerie, les zéolithes, l'opale, l'aragonite, constitue une association qui ferme fréquemment l'apanage de certaines roches éruptives, notamment des basaltes et des phonolithes.

Il y a plus: toute la manière d'être de ces minéraux contemporains rappelle dans les moindres circonstances leur disposition dans les nappes de basalte et de trapp douées de la structure amygdaloïde. Si ce n'était la différence de couleur, il serait même très-possible de confondre les parties de béton chargées de zéolithes avec des tufs basaltiques, où se sont formés les mêmes minéraux; les briques, avec leurs boursouffures et leurs druses, imitent d'une manière surprenante les roches amygdaloïdes.

Ainsi l'opinion qui considère les roches à zéolithes comme résultant d'une modification de roches anhydres, telles que certaines espèces de dolérites et de trachytes, reçoit de ces faits une pleine confirmation. Ces

différentes roches paraissent s'être transformées quand elles étaient déjà consolidées, de même que nos briques se sont imprégnées intimement de zéolithes.

Nous ferons suivre l'exposé des méthodes qui constituent la minéralogie synthétique d'une liste faisant connaître les minéraux qui ont été reproduits artificiellement par voie sèche ou par voie humide.

MÉTALLOIDES.

Soufre. — Évaporation lente de sa dissolution dans le sulfure de carbone.

Cristallisation par fusion. — Sublimation. ●

Procédé électro-chimique. (M. BECQUEREL.)

Produits d'usine métallurgique.

Four à brûler le soufre dans une fabrique d'acide sulfurique de Strasbourg. (M. DAUBRÉE.)

Partie inférieure de tas de minerais grillés, à Oker, au Hartz. (M. ULRICH.)

● **Tellure.** — Cristallisation par fusion.

Distillation dans un courant d'hydrogène.

Arsenic. — Sublimation dans une cornue.

Préparation en grand de cette substance comme dans le raffinage de l'acide arsénieux à Reichenstein en Silésie.

Réactions de vapeurs de nature différente. (DUROCHER.)

Arsenic natif. — Réaction, à 325 degrés environ, du réalgar et d'une dissolution de bicarbonate de soude contenant un poids de sel au plus égal à celui du réalgar. (M. DE SÉNARMONT.)

Réaction à 250 degrés environ d'une dissolution de bicarbonate de soude et du sous-sulfure d'arsenic qui résulte de la décomposition des hyposulfoarsénites par voie humide. ● (M. DE SÉNARMONT.)

Houille. — Action combinée de la chaleur et de la pression.

(SIR JAMES HALL, M. CAGNIARD-LATOUR.)

Anthracites. — Des fragments de bois de sapin, soumis à l'action de l'eau surchauffée, se sont transformés en une masse noire, douée d'un vif éclat, d'une compacité puissante, assez dure pour qu'une pointe d'acier la raye difficilement.

Cette anthracite artificielle, bien qu'infusible, est granulée, ce qui démontre que la substance organique a été fondue en se transformant.

(M. DAUBRÉE.)

Graphite. — Géodes des scories des hauts-fourneaux. (M. BISCHOF.)

Scories de l'usine de Burg, près de Dillenburg. (M. SANDBERGER.)

Haut-fourneau de Kallich en Bohême. ●

(COLLECTION DE L'ÉCOLE DES MINES DE FREYBERG.)

Cornues qui servent à la préparation du gaz pour l'éclairage.
Fours à cémentation dans lesquels on emploie le gaz de la houille.

(M. COLQUHOUN, M. POGGENDORF.)

Action du gaz oléfiant sur le fer, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

(M. SEFSTROEM.)

Influence d'une température élevée et d'un courant de chlorure de carbone sur un bain de fonte liquide.

(M. H. DEVILLE.)

Diamant. — Action de l'électricité sur le charbon. (M. DESPRETZ.)

MÉTAUX.

Fer. — Produits d'usine métallurgique dans l'intérieur d'un four à puddler du fourneau de Cirey-sur-Blaise.

(CORNUEL.)

Sur une loupe brûlée provenant d'un four à réchauffer de Silésie.

(COLLECTION DE LA SURINTENDANCE DES MINES A BERLIN.)

Cristaux ou tubercules cristallins obtenus par voie électrique, dans les appareils simples avec la dissolution de protosulfate de fer.

(M. BECQUEREL.)

Réduction du protochlorure de fer par l'hydrogène.

(M. PÉLIGOT.)

Nickel. — Fusion dans un four à porcelaine.

(COLLECTION DE L'ÉCOLE DES MINES DE FREYBERG.)

Zinc. — Produits d'usine métallurgique.

Fabrication du zinc à l'usine de la Vieille Montagne, entre Aix-la-Chapelle et Liège.

(M. NOEGGERATH.)

Cristallisation par fusion.

Cadmium. — Cristallisation par fusion.

Étain. — Cristallisation par fusion.

Lame d'étain introduite dans une dissolution concentrée de protochlorure d'étain recouverte d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Plomb. — Produits d'usine métallurgique.

Saumons de ce métal.

(M. HAUSMANN.)

Procédé d'extraction de l'argent par la méthode de Pattinson à Oker près Goslar.

(M. K. C. DE LEONHARD.)

Plomb. — Arbre de Saturne.

Réactions de vapeurs de nature différente.

(DUROCHER.)

Bismuth. — Cristallisation par fusion.

Antimoine. — Réactions de vapeurs de nature différente. (DUROCHER.)

Cristallisation par fusion.

Cuivre. — Produits d'usine métallurgique.

Dans le cuivre noir de Reichelsdorf en Hesse et de Campiglia en Toscane, dans le cuivre rosette d'Isabellenhütte près de Dillenburg, de Mittelberg dans le Tyrol, et des usines du Lauthenthal au Hartz, dans les cavités d'une matte de cuivre d'Isabellenhütte, près de Dillenburg (M. SANDBERGER), dans une scorie de cuivre affiné au petit foyer de Biber dans le Hanovre (M. HAUSMANN) et dans le verre aventuriné.

Sole d'un fourneau à réverbère de la Muldner-Hütte, près Freyberg.

(M. B. COTTA.)

Procédé électrique.

(M. BECQUEREL.)

Argent. — Produits d'usine métallurgique.

Cavités de l'argent coupellé, comme à Halsbrückner et à Antonshütte.

(M. HAUSMANN.)

Sole d'un fourneau à réverbère de la Muldner-Hütte, près Freyberg.

(M. B. COTTA.)

Réactions de vapeurs de nature différente.

(DUROCHER.)

PROCÉDÉ ÉLECTRIQUE. — On place au fond d'un bocal du carbonate d'argent, et, après l'avoir recouvert d'eau, on y plonge une lame de plomb : l'oxyde d'argent est décomposé et il se dépose de l'argent métallique.

(M. BECQUEREL.)

Arbre de Diane.

ALLIAGES.

Alliage de bismuth, de plomb et d'étain. $\text{SnBi} + \text{PbBi}$. — Produit au moyen des alliages fusibles de bismuth, de plomb et d'étain employés comme bains métalliques, ainsi que du métal des caractères d'imprimerie.

(M. RAMMELSBURG.)

Alliage de cuivre et de zinc. CuZn . — Fabrication du laiton.

Alliage de nickel et de cuivre. Cu^6Ni . — Fusion de scories nické-
lifères pour cuivre noir, à l'usine de liquation de Grünthal en Saxe.

Alliage d'argent, de plomb et de cuivre. $\text{Pb}^3\text{Ag} + \text{Pb}^3\text{Cu}$. — Distillation d'argent plombifère lavé, à l'usine d'amalgamation de Halsbrücke.

(COLLECTION DE L'ÉCOLE DES MINES DE FREYBERG.)

OXYDES.

Acide arsénieux. AsO^3 . — Produit d'usine métallurgique, se formant fréquemment dans les procédés métallurgiques, par exemple, dans le grillage des mattes de plomb aux usines d'Andreasberg et d'Okerhütte au Hartz; dans les fours de grillage où l'on traite des minerais arsénifères; dans les usines à cobalt, par exemple, à Schlegelmühl près de Gloggnitz.

Quartz, acide silicique. SiO^3 . — Produits d'usine métallurgique, provenant des hauts-fourneaux dans lesquels on le rencontre au voisi-

nage des tuyères, dans les fentes et les cavités des pierres de l'ouvrage, notamment à Plons près de Sargans, et dans beaucoup de hauts-fourneaux du Hartz et de la Westphalie.

Décomposition du feldspath ou d'un autre silicate au moyen de la vapeur d'eau à la température de fusion de la fonte. (JEFFREYS.)

Décomposition du chlorure ou du fluorure de silicium par la vapeur d'eau à une très-haute température. (M. DAUBRÉE.)

Décomposition du verre et de divers autres silicates, par l'eau sur-échauffée. (M. DAUBRÉE.)

Action d'une température s'élevant très-lentement à 200 ou 300 degrés sur une dissolution de silice gélatineuse, dans de l'eau chargée d'acide carbonique ou dans de l'acide chlorhydrique étendu. (M. DE SÉNARMONT.)

Action d'une batterie de 160 couples de 5 à 7 centimètres de côté, sur une solution de silicate de potasse, en ayant pris pour diaphragme un morceau de brique poreuse. (M. CROSS.)

Calcédoine. Opale. Hydrophane. — Cette substance est obtenue au pôle positif d'une pile de 15 éléments à sulfate de cuivre, en décomposant, au moyen de deux fils de platine, une dissolution de silicate de potasse marquant 12° à l'aréomètre. Le dépôt est vitreux, rayé légèrement le verre et n'éprouve aucun changement à une température élevée.

(M. BECQUEREL.)

Périclase. Magnésite. MgO. — Action prolongée de la chaux sur le borate de magnésie à la température d'un four à porcelaine.

(M. EBELMEN.)

Réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur la magnésie.

(M. H. DEVILLE.)

Décomposition du chlorure de magnésium au moyen de la vapeur d'eau.

(MM. DAUBRÉE et H. DEVILLE.)

Corindon. Alumine. Al²O³. — Fusion de l'alun ammoniacal à une haute température.

(M. GAUDIN.)

Action prolongée de la chaleur d'un four à porcelaine sur un mélange d'une partie d'alumine et de trois à quatre parties de borax avec des traces d'oxyde de chrome.

(EBELMEN.)

Action des vapeurs de fluorure d'aluminium sur l'acide borique fondu.

(M. H. DEVILLE.)

Glucine. Gl²O³. — Action d'une température élevée sur la glucine amorphe.

(M. H. ROSE.)

Action prolongée de la chaleur d'un four à porcelaine sur un mélange de silicate de glucine et de carbonate de soude ou de baryte. (EBELMEN.)

Calcination d'un mélange de sulfate de glucine et de sulfate alcalin à une haute température dans un creuset de platine. (M. H. DEBRAY.)

Protoxyde de manganèse. MnO. — Réduction d'un oxyde quel-

conque de manganèse par l'hydrogène dans un appareil chauffé au rouge-cerise, dans lequel on introduit, avec un peu d'hydrogène, quelques bulles d'acide chlorhydrique. (M. H. DEVILLE.)

Hausmannite. MnO, Mn^2O^3 . — Décomposition du protochlorure de manganèse par la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. (M. DAUBRÉE.)

Calcination du chlorure de calcium avec du protoxyde de manganèse dans un têt à griller. (M. FR. KUHLMANN.)

Action d'un courant très-lent d'acide chlorhydrique gazeux sur de l'oxyde rouge de manganèse amorphe à une température rouge. (M. H. DEVILLE.)

Calcination d'un mélange de sulfate de manganèse et de sulfate alcalin dans un creuset de platine à une haute température. (M. H. DEBRAY.)

Fer oligiste. Fe^2O^3 . — Produit d'usine métallurgique observé sur les pierres de l'ouvrage du haut-fourneau d'Altenhau (M. HAUSMANN LE JEUNE), dans un four de potier à Oranienburg (M. MITSCHERLICH) et dans les salines de Wieliczka. (M. NOEGGERATH.)

Réaction de la vapeur d'eau sur du perchlore de fer à une haute température. (GAY-LUSSAC.)

Réaction de vapeurs de nature différente. (DUROCHER.)

Fusion du sesquioxyde de fer amorphe dans du chlorure de calcium. (M. FR. KUHLMANN.)

Action d'un courant très-peu rapide d'acide chlorhydrique gazeux sur du sesquioxyde de fer amorphe. (M. H. DEVILLE.)

Décomposition d'une dissolution de perchlore de fer par du carbonate de chaux ou du carbonate de soude à 300 degrés environ. (M. DE SÉNARMONT.)

Aimant. FeO, Fe^2O^3 . — Produits d'usine métallurgique, se formant très-souvent dans les traitements métallurgiques, notamment dans les hauts-fourneaux et les foyers de grillage, par exemple, dans les fours où l'on grille le fer carbonaté à Magdesprung et à Plons, ou les mattes de plomb à Okef-Hütte; dans les fours à réverbère; surtout dans les chaufferies, dans les fours à réverbère de Freyberg, dans le rampant d'un four à réverbère de tirage de la Muldner-Hütte où il constituait un produit sublimé, résultant de la décomposition du chlorure de fer par la vapeur d'eau sous l'influence des gaz réducteurs du fourneau; enfin dans les fentes de la sole d'un four à réverbère de l'usine de Halsbrücke.

Aimant. — Décomposition du silicate de fer par la chaux à une haute température. (EBELMEN.)

Décomposition de la vapeur d'eau par le fer. $Fe^3 + 4HO = Fe^3O^4 + \frac{1}{2}H$.

Réaction de vapeurs de nature différente. (DUROCHER.)

Calcination du chlorure de calcium avec du sulfate de protoxyde de fer dans un creuset couvert. (M. FR. KUHLMANN.)

Action des vapeurs de fluorure de fer sur l'acide borique fondu.

(M. H. DEVILLE.)

Martite. Magnoferrite. — Réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de magnésie et de sesquioxyde de fer.

(M. H. DEVILLE.)

Franklinite. ZnO, Fe_2O_3 . — Cristallisation d'un mélange d'oxyde de zinc et de sesquioxyde de fer dans l'acide borique fondu dans un four à porcelaine.

(EBELMEN.)

Chrome oxydé. Cr_2O_3 . — Produit d'usine métallurgique trouvé dans un four à réverbère qui avait servi longtemps à la préparation du chromate de potasse au moyen du fer chromé.

(M. BLAKE.)

Décomposition du chlorure de chrome au moyen de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc.

(M. WOEHLER.)

Fusion d'un mélange d'acide borique, de chaux et d'oxyde de chrome.

(EBELMEN.)

Manganèse chromé. MnO, Cr_2O_3 . — Même procédé que le fer chromé.

(EBELMEN.)

Zinc chromé. ZnO, Cr_2O_3 . — Même procédé que les précédents.

(EBELMEN.)

Magnésie chromée. MgO, Cr_2O_3 . — Même procédé que les précédents.

(EBELMEN.)

Nickel oxydé. NiO . — Produit d'usine métallurgique trouvé à la surface d'une rosette de cuivre raffiné; provenant des fours de raffinage de Riechelsdorf et du Mansfeld, de même qu'à Isabellenhütte près de Dillenburg.

(M. SANDBERGER.)

Séparation de l'oxyde de nickel de ses combinaisons au moyen d'une base plus forte, la chaux, dans un four à porcelaine.

(EBELMEN.)

Zincite. Oxyde de zinc. ZnO . — Produit d'usine métallurgique se trouvant dans les hauts-fourneaux, dans les fissures et les cavités des pierres de l'ouvrage, auprès des étalages et sur la paroi intérieure des mouffes dans les usines à zinc.

Hauts-fourneaux de Königshütte, d'Elend, de Rothehütte, de Neuwerk, de Zorge, et d'Isenburg au Hartz, de Königshütte dans la Haute-Silésie, d'Aschbach et de Fischbach près de Sarrebruck.

Fours à plomb des usines de Lautenthal.

Usines à zinc de la Haute-Silésie et de Borbeck en Westphalie.

Grillage des minerais de zinc à Stadtberg.

Cadmies. Zinc oxydé des hauts-fourneaux. — Produit d'u-

sine métallurgique, se trouvant ordinairement dans les hauts-fourneaux à leur partie la plus froide.

Action d'un courant peu rapide d'hydrogène pur et sec sur de l'oxyde de zinc amorphe. (M. H. DEVILLE.)

Cadmium oxydé. — Produit d'usine métallurgique obtenu dans la préparation du cadmium à Königshütte, dans la Haute-Silésie, dans les fentes des tuyaux de distillation.

Cassitérite. Bioxyde d'étain. SnO_2 . — Produit d'usine métallurgique trouvé dans les cavités d'une sole de four à réverbère d'une usine à cuivre près de Swansea, dans laquelle on traitait des minerais de cuivre stannifère.

Fabrication du bronze au four à réverbère.

Fusion, à la chaleur d'un four à porcelaine, de la cassitérite brune dans un creuset jusqu'à ce qu'elle soit convertie en un verre épais : en percant la croûte et décantant, on trouve les parois intérieures recouvertes de cristaux. (KLAPROTH.)

Action d'un courant très-peu rapide d'acide chlorhydrique gazeux sur de l'oxyde d'étain amorphe maintenu au rouge. (M. H. DEVILLE.)

Décomposition du chlorure d'étain par l'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. (M. H. DEVILLE.)

Cassitérite rhombique. — Décomposition réciproque du chlorure d'étain et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. (M. DAUBRÉE.)

Brookite (arkansite). TiO_2 . — Décomposition du chlorure de titane au rouge blanc par la vapeur d'eau. (M. DAUBRÉE.)

Rutile. Acide titanique. TiO_2 . — Fusion prolongée de l'acide titanique avec du phosphate acide de soude ou avec un mélange de silice et d'alkali. (EBELMEN.)

Décomposition du titanate de protoxyde d'étain par la silice. (MM. H. DEVILLE ET CARON.)

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide titanique amorphe. (M. H. DEVILLE.)

Litharge. Oxyde de plomb. PbO . — Produit d'usine métallurgique, se formant très-abondamment dans les traitements métallurgiques, surtout dans la coupellation.

Litharges de Pont-l'Évêque près Vienne. (M. GAULTIER DE CLAUDRY.)

Usines de Holzappel. (M. MARX.)

Usines d'Ems.

(M. SANDBERGER.)

Usines du Harz.

PROCÉDÉ ÉLECTRIQUE. — Une certaine quantité de litharge en poudre est placée dans un tube de quelques millimètres de diamètre, fermé par un bout, et recouverte d'une solution peu étendue de sous-acétate de plomb; on plonge dans cette dissolution une lame de plomb qui pénètre jusqu'au fond du tube, puis on ferme hermétiquement le tube.

La lame de plomb se recouvre peu à peu de petites aiguilles d'hydrate de plomb et même de plomb métallique en lamelles cristallines, brillantes; enfin il se dépose quelquefois également sur la même lame des cristaux de protoxyde anhydre. (M. BECQUEREL.)

On fait fondre de la potasse pure dans un creuset d'argent. Quand la fusion ignée est complète, on y projette du peroxyde de plomb (oxyde puce). Après avoir continué à chauffer quelque temps, on retire le creuset et on laisse refroidir, puis on délaye la matière dans l'eau, on la lave et on trouve, lorsque l'excès de potasse est enlevé, des cristaux de litharge doués d'un éclat semblable à celui qui caractérise les cristaux de litharge obtenus par fusion. (M. BECQUEREL.)

Un couple plomb-cuivre est placé dans une solution de protoxyde de plomb dans de la potasse marquant 25 degrés aréométriques, et renfermant de la silice. Le plomb s'oxyde peu à peu: le protoxyde de plomb formé se dissout, et, après la saturation, il se dépose lentement, sur la surface de la lame de plomb, des cristaux de protoxyde de plomb anhydre. (M. BECQUEREL.)

Minium. — Produit d'usine métallurgique obtenu dans la fabrication en grand du minium. (M. MITSCHERLICH.)

Exitèle. Acide antimonieux. Sb^2O^3 . — Produit d'usine métallurgique, trouvé dans la préparation en grand de l'antimoine sulfuré, dans les cavités des scories et dans les débris des fours. (M. BERTHIER.)

Sénarmonite. Acide antimonieux. Sb^2O^3 . — Forme isoaxique de l'acide antimonieux, presque toujours associée à l'exitèle artificiel sur lequel elle se rencontre fréquemment.

Ziguéline. Oxyde de cuivre. Cu^2O . — Produit d'usine métallurgique trouvé dans un four double de grillage de l'usine de la Muldenhütte et sur des mattes de cuivre grillées d'Antonshütte en Saxe, dans des scories de raffinage de cuivre au four à réverbère d'Okerhütte (HAUSMANN) et sur des mattes de cuivre pur, fortement grillées, des usines de Mansfeld.

PROCÉDÉ ÉLECTRIQUE. — Du deutoxyde de cuivre est introduit dans une éprouvette à pied, qui est remplie d'une solution saturée d'azotate de cuivre. On y plonge ensuite une lame de cuivre, de manière qu'elle soit en contact avec le deutoxyde, et on ferme hermétiquement. Au bout de quelques jours, il se dépose sur la lame de cuivre de petits cristaux de protoxyde de cuivre, brillants, d'un rouge foncé. (M. BECQUEREL.)

On plonge dans une dissolution d'azotate de cuivre une lame ou un fil de cuivre entourés d'un fil de platine, en exposant le tout à une température de 100 degrés sous une pression de 4 à 5 atmosphères.

(M. BECQUEREL.)

CHLORURES.

Chlorure de potassium. Sylvine. KCl . — Produit sublimé dans beaucoup de hauts-fourneaux du Hartz, par exemple à Zorge, à Rothehütte et à Ilsenburg, sur l'étagage ou dans les fentes et les crevasses de la chemise du haut-fourneau.

(MM. ZINCKEN, KOCH.)

Chlorure de sodium. Sel gemme. $ClNa$. — Produit de sublimation que l'on rencontre dans beaucoup de hauts-fourneaux, par exemple à Zorge, à Königshütte, à Rothehütte et à Ilsenburg au Hartz.

Plomb chloruré. $PbCl$. — Réaction de la galène, pendant plusieurs années, sur une solution saturée de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium.

(M. BECQUEREL.)

Protochlorure de mercure. Calomel. Hg^2Cl . — Produit peu fréquent des procédés métallurgiques trouvé en Hongrie (à Tajawa?), dans le grillage d'un cuivre gris hydrargyrique.

Cristallisation par sublimation.

Bichlorure de mercure. Sublimé corrosif. $HgCl$. — Préparation en grand de cette substance.

Kérargyrite. Chlorure d'argent. $ClAg$. — PROCÉDÉ ÉLECTRIQUE. — Dans un tube fermé par un bout, on verse de l'acide chlorhydrique fumant, dans lequel on plonge un couple formé d'une lame d'argent et d'un morceau de charbon bien recuit, conducteur de l'électricité, puis on ferme hermétiquement : il se produit une action électrique très-faible, qui suffit pour décomposer l'acide chlorhydrique, et il se dépose peu à peu, en un espace de six mois à un an, du chlorure d'argent en cristaux octaédriques.

(M. BECQUEREL.)

BROMURES.

Argent bromuré. — Décomposition de l'acide bromhydrique au moyen de l'argent.

(M. H. DEVILLE.)

IODURES.

Iodyrite. Argent ioduré. — Décomposition de l'acide iodhydrique au moyen de l'argent.

(M. H. DEVILLE.)

Procédé électrique.

(M. BECQUEREL.)

FLUORURES.

Spath fluor. Fluorure de calcium. — Action d'une température de 250 degrés, pendant environ 60 heures, sur un tube de verre scellé, contenant du fluorure de calcium récemment précipité et gélatineux, avec une dissolution de bicarbonate alcalin et une ampoule renfermant une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour décomposer tout le carbonate.
(M. DE SÉNARMONT.)

CYANURES.

Cyanure de potassium. CyK. — Produit d'usine métallurgique observé dans beaucoup de hauts-fourneaux, d'abord à Clyde, près Aberdeen, puis à Magdesprung, à Mariazell, à Königshütte dans la Haute-Silésie, et dans les hauts-fourneaux à la houille de l'Angleterre et de l'Écosse.

Azotocyanure de titane. — Produit d'usine métallurgique observé dans les scories des hauts-fourneaux de Merthyr-Tydwil (M. WOLLASTON), et trouvé plus tard dans beaucoup d'autres usines d'Angleterre et d'Allemagne, quelquefois dans les scories, mais ordinairement dans les dépôts ferreux et les pierres d'appareil, après le refroidissement des fours, par exemple, à Rubeland, à Königshütte dans la Haute-Silésie, et aux usines de Hohenheim près de Lahnstein.

SULFURES.

Réalgar. Sulfure d'arsenic. AsS. — Préparation du réalgar en grand.

Canaux d'un four à fondre des scories de l'usine de la Mulde.

Grillage des minerais, à l'usine d'Oker, au Hartz. (M. ULRICH.)

Réaction à 150 degrés environ, dans des tubes scellés à la lampe, du réalgar artificiel réduit en poudre et d'une dissolution de bicarbonate de soude.
(M. DE SÉNARMONT.)

Orpiment. AsS³. — Préparation en grand, en fondant ensemble et sublimant un mélange de soufre et d'acide arsénieux.

Alabandine. Manganèse sulfuré. MnS. — Double décomposition d'un protosulfure alcalin mélangé de carbonate alcalin et d'un sel de manganèse à une température élevée.
(M. DE SÉNARMONT.)

Hauérite. Bisulfure de manganèse. MnS². — Décomposition, à 160 ou 180 degrés, d'un sel de manganèse et du persulfure de potassium.
(M. DE SÉNARMONT.)

Pyrite de fer. Bisulfure de fer. FeS^2 . — Double décomposition, à 180 degrés, du protochlorure de fer et du persulfure de potassium.
(M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition, à 165 degrés, du sulfate de fer et du persulfure de potassium.
(M. DE SÉNARMONT.)

Calcination en vases clos d'un mélange de pyrite magnétique et de soufre.

Produit accidentel des essais de réduction de résidus d'amalgamation, au four à cuve de Halsbrücke.
(M. PLATTNER.)

Réaction lente des sulfures sur les matières organiques en décomposition.

Réaction des sulfures alcalins sur le fer et l'oxyde de fer.

(M. H. DEVILLE.)

Action d'un courant rapide de vapeur de sulfure de carbone sur du sesquioxyde de fer, du fer oligiste et de l'hématite en poudre, soumis à une haute température.
(M. SCHLAGDENHAUFFEN.)

Pyrite épigène (sous forme d'aimant ou d'oligiste). — Action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur des cristaux d'aimant ou d'oligiste à une température comprise entre 100 degrés et le rouge. (M. RAMMELBERG.)

Léberkise. Pyrite magnétique. $5\text{FeS} + \text{Fe}^2\text{S}^3$. — Réaction du soufre sur le fer au rouge blanc.

Produits d'usine métallurgique.

Mattes provenant d'un schlick de l'usine du Lautenthal.

(M. HAUSMANN.)

Produit constant de la fabrication du soufre au moyen de la distillation de la pyrite.

Sous-sulfure ferroso-manganeux. $\text{Mn}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}$. — Produits d'usine métallurgique. Hauts-fourneaux à coke de Königshütte et de Gleiwitz dans la Haute-Silésie.

Mispickel. $\text{FeAs}^2 + \text{FeS}^2$. — Précipitation d'un sel de fer par le sulfoarsénite de soude en présence d'un grand excès de bicarbonate de soude à des températures comprises entre 300 et 350 degrés.

(M. DE SÉNARMONT.)

Réaction d'un grand excès de bicarbonate de soude sur du sulfoarsénite de fer à des températures comprises entre 300 et 350 degrés.

(M. DE SÉNARMONT.)

Cobaldine. Linnéite. Co^3S^4 . — Double décomposition à 160 degrés du chlorure de cobalt et du persulfure de potassium.

(M. DE SÉNARMONT.)

Blende. Sulfure de zinc. ZnS . — Produits d'usine métallurgique.

Cristallisation par sublimation dans les fours à cuve aux usines du Lautenthal, dans les fours où l'on traite le kupferschiefer dans le Mansfeld et la Hesse et dans les fours pour la fonte brute des usines de Freyberg.

Calcination d'un mélange de zinc et de galène dans un creuset brasqué. (M. FOURNET.)

Décomposition réciproque d'un chlorure de zinc et de l'hydrogène sulfuré à une température élevée. (DUROCHER.)

Action d'un courant d'hydrogène très-lent sur du sulfure de zinc amorphe placé dans des nacelles et chauffé au rouge vif.

(M. H. DEVILLE.)

Précipitation des sels de zinc par les sulfures alcalins à une température de 175 degrés. (M. DE SÉNARMONT.)

Procédé électrique.

(M. BECQUEREL.)

Blende hexagonale. Wurtzite. — Fusion d'un mélange de sulfure de baryum, de fluorure de calcium et de sulfate de zinc.

(M. H. DEVILLE.)

Greenokite. Sulfure de cadmium. CdS. — Décomposition du chlorure de cadmium par l'hydrogène sulfuré au rouge blanc.

Fusion d'un mélange de sulfure de cadmium, de potasse et de soufre.

(M. SCHULER.)

Action d'un courant d'hydrogène très-lent sur du sulfure de cadmium amorphe.

(M. H. DEVILLE.)

Galène. Sulfure de plomb. PbS. — Produit très-fréquent de la fabrication du plomb, existant dans presque tous les fours à plomb.

Fours à cuve des usines à argent de l'Ober-Hartz, de Holzappel et d'Ems dans le Nassau, à Friedrichshütte près de Farnowitz, et dans des fours d'Amérique; dans les fours à réverbère de Bleiberg en Carinthie et de Freyberg en Saxe; dans les fours où l'on traite le schiste cuivreux à Riechelsdorf en Hesse.

Usines d'Holzappel et d'Ems.

(M. SANDBERGER.)

Action de l'acide sulfhydrique sur l'oxyde de plomb.

Action du sulfure de carbone sur l'oxyde de plomb. (M. FREMY.)

Action d'un courant de sulfure de carbone sur les divers oxydes de plomb, ainsi que sur le sulfate et le carbonate de plomb à une température convenable.

(M. SCHLAGDENHAUFEN.)

Action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de plomb à une haute température.

(DUROCHER.)

Action de la vapeur de sulfhydraté d'ammoniaque sur la litharge avec intervention de la chaleur et de la pression.

(M. BECQUEREL.)

PROCÉDÉ ÉLECTRIQUE. — Un appareil où se trouvent le plomb et le

cuivre, donne des effets semblables à ceux qui sont produits avec l'argent. Le sulfure de plomb est dans les premiers instants à l'état pulvéruent ; mais, au fur et à mesure que la dissolution devient moins concentrée, il se dépose sur la lame de plomb des masses tuberculeuses, cristallines, de sulfure de plomb, qui possèdent toutes les propriétés de la galène. On obtient quelquefois aussi le sulfure double de potassium et de plomb en aiguilles blanches : cela dépend de la concentration de la dissolution. (M. BECQUEREL.)

Dans un tube fermé par un bout, de 0^m,003 à 0^m,006 de diamètre, on introduit du sulfure de mercure noir, sur une hauteur d'environ 0^m,02 ou 0^m,03. On verse sur ce sulfure une dissolution de chlorure de magnésium ; on plonge dedans jusqu'au fond une lame de plomb, et on ferme hermétiquement le tube. Le tout est abandonné ensuite pendant quelque temps. Un mois ou six semaines après, on commence à apercevoir sur la paroi du tube, au-dessus du sulfure, une couche très-mince, douée de l'éclat métallique, qui s'en détache aisément, et se recouvre du côté de la lame de petits cristaux octaédriques ou dérivant du cube, ayant l'aspect de la galène. En ouvrant le tube, il s'en dégage une odeur propre aux combinaisons du soufre avec l'hydrogène ou le chlore. La liqueur dégage en outre de l'acide sulfureux, et la partie inférieure de la lame est devenue cassante par suite de la combinaison du plomb avec le mercure. (M. BECQUEREL.)

Décomposition du sulfate de plomb par les matières organiques.

Mattes de plomb. — Produit des usines métallurgiques où l'on extrait l'argent, au Hartz.

Bismuthine. Bismuth sulfuré. Bi²S³. — Fusion d'un mélange de bismuth et d'un excès de soufre et refroidissement lent de la masse fondue.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de bismuth à une haute température. (DUROCHER.)

Digestion à une température élevée du sulfure de bismuth obtenu par voie humide, et d'un sulfure alcalin. (M. DE SÉNARMONT.)

Stibine. Protosulfure d'antimoine. Sb²S³. — Produits d'usine métallurgique.

Préparation en grand de l'antimoine sulfuré à Wolfsberg au Hartz, à Böhmisdorf dans le Voigtland et en Hongrie.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le perchlorure d'antimoine à une haute température. (DUROCHER.)

Action d'une température de 250 degrés environ sur des tubes scellés à la lampe contenant du sulfure d'antimoine et une dissolution de bicarbonate de soude. (M. DE SÉNARMONT.)

Action d'un courant de sulfure de carbone sur de l'oxyde d'antimoine, prolongée pendant deux heures. (M. SCHLAGDENHAUFFEN.)

Antimoine oxysulfuré. — Action d'une température de 250 degrés environ, sur des tubes de verre scellés à la lampe, contenant du sulfure d'antimoine et un excès de dissolution de bicarbonate de soude.

(M. DE SÉNARMONT.)

Zinkénite. PbS, Sb^2S^3 . — Fusion d'un mélange de sulfure de plomb et de sulfure d'antimoine.

(M. FOURNET.)

Chalkosine. Sulfure de cuivre. Cu^2S (voie sèche). — Fusion d'un mélange de cuivre et de soufre.

Produits d'usine métallurgique.

Mattes cuivreuses des usines à cuivre brut du Mansfeld.

(M. RAMMELSBURG.)

Précipitation des sels de protoxyde de cuivre par les sulfures alcalins à une température de 200 degrés environ, en présence d'un excès de bicarbonate alcalin.

(M. DE SÉNARMONT.)

PROCÉDÉ ÉLECTRO-CHIMIQUE. — Un tube de 0^m,008 à 0^m,010 de diamètre intérieur et de 0^m,2 de long, fermé par un bout, est rempli, jusqu'au quart, d'eau distillée, puis on y introduit une lame de cuivre autour de laquelle est enroulé un fil de platine, et un tube de 0^m,004 à 0^m,005 de diamètre et de 1 mètre de longueur, fermé par un bout et rempli presque entièrement d'une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque. Le tube est alors fermé et placé dans une étuve chauffée à 120 degrés avec une dissolution de chlorure de calcium. Le sulfhydrate se volatilise, se dissout peu à peu dans l'eau, tandis qu'une partie de la vapeur libre exerce une pression intérieure qui retarde la volatilisation. Le sulfhydrate dissous réagit lentement sur le cuivre, et il en résulte des cristaux de cuivre sulfuré en prismes à six pans empilés les uns sur les autres.

(M. BECQUEREL.)

Si, au lieu de faire réagir directement la vapeur de sulfhydrate d'ammoniaque sur le cuivre par l'intermédiaire de l'eau, on opère sur du sulfate de cuivre en petits morceaux concassés, la décomposition s'effectue à la surface seulement, ou à une très-petite distance au-dessous, et il se produit sur le sulfate de cuivre une pellicule cristalline de sulfure de cuivre.

(M. BECQUEREL.)

La chalkosine peut être obtenue, par procédé électro-chimique, dans le même appareil que le sulfure d'argent, en substituant le cuivre à l'argent, mais les résultats varient suivant qu'on opère avec le monosulfure de potassium ou le persulfure.

Avec le persulfure, on aperçoit, au bout de quelques jours, sur les parois du tube, de longues et belles aiguilles blanches, légèrement satinées, radiées, qui ne sont autres qu'un sulfure double de cuivre et de potassium. Ce composé n'éprouve aucune altération au contact de l'air; traité par l'acide azotique, il donne du sulfate de potasse et du sulfate de cuivre avec dégagement de gaz azoteux, et même de l'azotate de ces deux

bases. Quelquefois aussi, la lame de cuivre se recouvre de petits tubercules de cette substance. Si on laisse continuer l'action, l'oxygène et l'acide azotique, arrivant continuellement dans la branche positive, décomposent le sulfure double, et les belles aiguilles disparaissent peu à peu. Outre les sels de potasse qui restent en dissolution, on obtient encore de petits cristaux de sulfure de cuivre irisés, mêlés de soufre en aiguilles.

Avec le protosulfure de potassium et le cuivre, en prolongeant l'action, les réactions sont les mêmes que lorsqu'on a opéré avec l'argent, c'est-à-dire décomposition du sulfure double, formation d'un sulfure de cuivre cristallisé, d'un aspect gris métallique. (M. BEQUEREL.)

Chalkosine rhombique. — Décomposition des vapeurs de chlorure de cuivre par l'hydrogène sulfuré à une température élevée.

(DUROCHER.)

Chalcopyrite. Pyrite cuivreuse. $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$. — Produits d'usine métallurgique.

Tas de minerais grillés de l'usine d'Oker, au Hartz, (M. HAUSMANN.)

Décomposition de l'hydrogène sulfuré par un mélange de fer et de cuivre. (MM. H. DEVILLE ET TROOST.)

Réaction à 250 degrés environ: 1° d'un mélange de protochlorure de fer et de chlorure de cuivre à peu près dans les proportions convenables; 2° d'une dissolution de persulfure de sodium en quantité insuffisante pour décomposer les chlorures; 3° d'un grand excès de bicarbonate de soude. (M. DE SÉNARMONT.)

Sulfure cuivroso-plombique. $9\text{CuS} + 5\text{PbS}$. — Sole d'un four à réverbère de la Müldner-Hütte, près Freyberg. (M. COTTA.)

Panabase. Fahlerz. $(4\text{RS} + 7\text{Cu}^2\text{S}), \text{Sb}^2\text{S}^3$. — $(4\text{RS} + 4\text{Cu}^2\text{S}), \text{AsS}^3$. — Action de l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs de chlorure de fer, de cuivre, de zinc, d'antimoine et d'arsenic à une haute température.

(DUROCHER.)

Sulfantimoineure cuivroso-plombique. — Cavités et fissures d'une sole de four à réverbère de la Müldner-Hütte, près Freyberg.

(M. COTTA.)

Cinabre. Sulfure de mercure. HgS . — Préparation par sublimation.

Argyrose. Argent sulfuré. AgS . — Action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'argent à une haute température.

(DUROCHER.)

Décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'argent métallique.

(MM. H. DEVILLE ET TROOST.)

PROCÉDÉ ÉLECTRIQUE. — On prend un tube en U préparé comme il a été dit; dans l'une des branches, on met une solution d'azotate d'argent; dans l'autre, une solution saturée d'hyposulfite de potasse provenant de la décomposition du protosulfure de potassium par l'action de l'air; la communication est établie entre les deux branches, au moyen d'une lame d'argent. L'hyposulfite réagit sur l'argent et détermine les effets électro-chimiques précédemment décrits. Il se forme de l'azotate et du sulfate de potasse dans la branche positive, attendu que l'oxygène et l'acide azotique exercent d'abord leur action sur l'hyposulfite de potasse. Que devient alors l'hyposulfite d'argent? Lorsque la branche communique avec l'air, la solution s'évapore peu à peu, et il se dépose en même temps, soit dans l'argile, soit sur la lame d'argent, des octaèdres de sulfure d'argent. (M. BECQUEREL.)

Argyrythrose antimonial. Ag^6S^3, Sb^2S^3 . — Fusion d'un mélange de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent. (M. FOURNET.)

Réaction de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'argent et le chlorure d'antimoine, à une température rouge blanc. (DUROCHER.)

Double décomposition du sulfate d'argent et du sulfoantimonite de soude, en présence d'un excès de bicarbonate de soude, à 275 degrés. (M. DE SÉNARMONT.)

Action d'une dissolution de bicarbonate de soude sur du sulfoantimoniate d'argent, à 325 degrés. (M. DE SÉNARMONT.)

Argyrythrose arsenical. Ag^6S^3, As^2S^3 . — Décomposition d'un sel d'argent par un sulfoarsénite alcalin en dissolution dans un excès de bicarbonate de soude à des températures comprises entre 250 et 350 degrés. (M. DE SÉNARMONT.)

Réaction d'une dissolution de bicarbonate de soude à des températures comprises entre 250° et 350° sur le sulfoarsénite d'argent obtenu préalablement, par double décomposition, à la température ordinaire.

(M. DE SÉNARMONT.)

CARBURES.

Carbure quadriferrique. Fe^4C ou $Fe^2C + Fe^4C$. (RAMMELSBERG.)
— Produit d'usine métallurgique. (MM. KARSTEN, RAMMELSBERG, GURLT.)

Carbure octoferrique. Fe^8C . — Produit d'usine métallurgique, se trouvant assez fréquemment dans les cavités de la fonte grise, par exemple, à Königshütte et à Gleiwitz dans la Haute-Silésie, à Marienhütte près de Zwickau, et à Ilsenburg au Hartz. (MM. RAMMELSBERG, GURLT.)

Fer carburé stannifère, $gSn + Fe^4C$. — Produit d'usine métallurgique formé par la fusion de scories d'étain avec des loupes de fer zincifère, à Altenberg en Saxe.

ARSENIURES.

Arsénure binickélique. Nickéline. Ni^2As . — Produits d'usine métallurgique.

Produit accidentel de la fabrication du nickel, lors de la production des speiss de ce métal, par exemple, au Grünthal dans l'Erzgebirge.

(M. GURLT.)

Arsénure trinickélique. Ni^3As . — Produit d'usine métallurgique existant assez fréquemment à l'état cristallisé dans des speiss de nickel, surtout dans les fabriques de cobalt, comme à Carlshaven et aussi dans les usines à cuivre de Sangershaus et de Grünthal.

(MM. WÖHLER, GURLT.)

Arsénure tétranickélique. Placodine. — Produit d'usine métallurgique.

Fabrique de cobalt de Horst sur la Ruhr.

(M. NAUMANN.)

Arsénure pentanickélique $(Ni, Co)^5, As$. — Produit d'usine métallurgique observé dans un speiss de nickel (M. FRANCIS), et dans un autre speiss provenant de Bavière.

(M. MARCHAND.)

Smaltine. Cobalt arsenical. — Réactions de vapeurs de nature différente.

(DUROCHER.)

Arsénure tétracobaltique. $(Co, Fe)^4As + Cu^6As$. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans des speiss de cobalt, particulièrement dans les fabriques de cobalt à Modum en Norvège.

(MM. SCHERER, GURLT.)

Arsénure de fer et de cobalt. $Co^4As + CoFe^2$. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans une fabrique de cobalt à Modum en Norvège.

(M. GURLT.)

ANTIMONIURES.

Antimonure binickélique. Ni^2Sb . — Produit d'usine métallurgique trouvé dans des dépôts formés par sublimation à l'usine d'Ems (M. SANDBERGER) et dans le bassin de percée d'un four à schlich de l'usine de Clausthal, où il s'était séparé dans une masse plombique antimonifère poreuse.

(M. HAUSMANN.)

Antimonure de plomb. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans la démolition de la sole d'un four à plomb de la Müldner-Hütte.

SULFATES.

Anhydrite. Karsténite. CaO, SO^3 . — Fusion d'un mélange de sulfate de potasse et de chlorure de calcium, ou bien de borate de soude, de chlorure de calcium et de sulfate de magnésie. (M. MANROSS.)

Glaubérite. $\text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{CaO}, \text{SO}^3$. — Fusion d'un mélange de sulfate de soude et de sulfate de chaux. (BERTHIER.)

Barytine. Sulfate de baryte. BaO, SO^3 . — Réaction de vapeurs de nature différente. (DUROCHER.)

Séjour sous une même cloche d'un flacon d'acide chlorhydrique fumant et d'un verre à pied contenant de l'eau, du sulfate de chaux et du carbonate de baryte. (M. GAUDIN.)

Fusion d'un mélange de sulfate de potasse et de chlorure de baryum dans un creuset bien fermé. (M. MANROSS.)

Action d'une température de 250 degrés environ, soutenue pendant 60 heures, sur un tube scellé contenant du sulfate de baryte récemment précipité avec une dissolution de bicarbonate de soude.

(M. DE SÉNARMOY.)

Sulfate de strontiane. SrO, SO^3 . — Fusion d'un mélange de sulfate de potasse et de chlorure de strontium en excès. (M. MANROSS.)

Anglésite. Sulfate de plomb. PbO, SO^3 . — Produit d'usine métallurgique trouvé dans le grillage des mattes de plomb aux usines de Freyberg et du Hartz.

Fusion d'un mélange de chlorure de plomb et de sulfate de chaux. (M. MANROSS.)

Réaction d'une solution saturée de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium sur de la galène, pendant plusieurs années. (M. BECQUEREL.)

Brochantite. Cuivre sous-sulfaté. — Ce composé se produit en faisant réagir pendant plusieurs mois une solution de sulfate de cuivre sur du calcaire poreux. (M. BECQUEREL.)

PHOSPHATES.

Apatite. $\text{CaCl} + 3(3\text{CaO}, \text{PhO}^5)$. — Action d'un courant de vapeur de chlorure de phosphore sur du carbonate de chaux chauffé au rouge. (M. DAUBRÉE.)

Fusion d'un mélange de phosphate de soude, de fluorure de calcium et d'un excès de chlorure de calcium. (M. MANROSS.)

Fusion d'un mélange de phosphate de chaux et de chlorure de sodium. (M. FORGHAMMER.)

Fusion du phosphate de chaux avec du fluorure et du chlorure de calcium dans un vase de charbon. (MM. H. DEVILLE ET CARON.)

Action d'une température de 250 degrés sur du phosphate de chaux en présence du chlorure de calcium. (M. H. DEBRAY.)

Wagnérite. $3\text{MgO}, \text{PhO}^5$. — Action d'un courant de vapeur de chlorure de phosphore sur du carbonate de magnésie chauffé au rouge. (M. DAUBRÉE.)

Fusion du phosphate de magnésie avec du fluorure et du chlorure de magnésium dans un vase de charbon. (MM. H. DEVILLE ET CARON.)

Phosphate de fer. — Procédé électro-chimique. (M. BECQUEREL.)

Pyromorphite. $\text{PbCl}_2 + 3\text{PbO}, \text{PhO}^5$. — Produit d'usine métallurgique s'étant formé dans le traitement des minerais de fer phosphoreux et plombifères à l'usine d'Asbach, dans la régence de Trèves. (M. NOEGGERATH.)

Fusion d'un mélange de phosphate basique de soude et de chlorure de plomb. (M. MANROSS.)

Action d'une température de 250 degrés sur du phosphate de plomb mis en présence du chlorure de plomb. (M. H. DEBRAY.)

Libéthénite. $3\text{CuO}, \text{PhO}^5 + \text{CuO}, \text{HO}$. — Action de l'eau sur le phosphate de cuivre, $3\text{CuO}, \text{PhO}^5, 3\text{HO}$, à une température suffisamment élevée. (M. H. DEBRAY.)

Chalcolithe. $2(\text{U}^2\text{O}^3), \text{CuO}, \text{PhO}^5 + 8\text{HO}$. — Action réciproque de dissolutions de phosphate de cuivre et d'azotate d'urane. (M. H. DEBRAY.)

ARSÉNIATES.

Pharmacolithe. Arséniate de chaux. — Réaction prolongée pendant plusieurs années d'une dissolution d'arséniate d'ammoniaque marquant 10 degrés, sur des cristaux de gypse. (M. BECQUEREL.)

Haidingerite. $2\text{CaO}, \text{AsO}^5, \text{HO} + 3\text{HO}$. Action d'une dissolution d'acide arsénique sur du carbonate de chaux à la température ordinaire. (M. H. DEBRAY.)

Arséniate de nickel. $4\text{NiO}, \text{AsO}^5$. — Produit d'usine métallurgique trouvé à l'usine à cobalt de Carlshaven sur le Weser. (M. HAUSMANN.)

Arséniate de cobalt. $4\text{CoO}, \text{AsO}^5$. — Action de la chaleur d'un four à porcelaine sur l'arséniate basique de cobalt hydraté. (M. GENTELE.)

Arsénite de cuivre. CuO, AsO^3 . — Produit d'usine métallurgique trouvé dans une scorie de cuivre affiné, provenant du four d'affinage d'Oker près Goslar. (M. HAUSMANN.)

Olivérite. $3\text{CuO}, \text{AsO}^5, \text{HO}$. — Action de l'eau sur l'arséniate de cuivre $3\text{CuO}, \text{AsO}^5, 4\text{HO}$ à une température suffisamment élevée.

(M. H. DEBRAY.)

CARBONATES.

Aragonite. Carbonate de chaux. — Réaction prolongée pendant plusieurs années à la température ordinaire de lames de sulfate de chaux sur une dissolution de bicarbonate de soude marquant 10 degrés à l'aréomètre.

(M. BECQUEREL.)

Réaction prolongée pendant plusieurs jours, à la température de 100 degrés et sous une pression de 5 à 6 atmosphères, de lames de sulfate de chaux sur une dissolution de bicarbonate de soude marquant 10 degrés à l'aréomètre.

(M. BECQUEREL.)

Ce carbonate de chaux a été obtenu en introduisant une très-petite quantité de carbonate de soude dans un matras et de chlorure de calcium dans un autre matras, en remplissant avec soin ces deux vases d'eau, en les plaçant tous deux dans un vase cylindrique que l'on remplit également d'eau et en abandonnant cet appareil pendant longtemps.

(M. G. ROSE.)

Action d'un courant d'acide carbonique sur de l'eau de chaux à la température de l'ébullition.

(M. G. ROSE.)

Séjour prolongé à l'air libre d'une dissolution très-étendue de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique:

(M. G. ROSE.)

Spath calcaire. — Ce carbonate de chaux a été obtenu en plaçant sous une même cloche une capsule contenant du carbonate d'ammoniaque et un verre à pied rempli d'une dissolution faible d'un sel de chaux.

(M. GAUDIN.)

Action d'un courant d'acide carbonique sur l'eau de chaux à la température ordinaire.

(M. G. ROSE.)

Produit obtenu en introduisant dans un flacon bien bouché une solution concentrée de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique et en exposant ce flacon pendant quelque temps à la température d'un poêle.

(M. G. ROSE.)

Dolomie. Carbonate de magnésie. — Réaction du chlorure de magnésium sur le carbonate de chaux.

(M. MARIGNAC.)

Double décomposition du carbonate neutre de soude et du sulfate de magnésie vers 160 degrés.

(M. DE SÉNARMONT.)

Volatilisation à 150 degrés environ de l'excès d'acide d'une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique.

(M. DE SÉNARMONT.)

Action des vapeurs de chlorure de magnésium anhydre sur du carbonate de chaux poreux.

(DUROCHER.)

Réaction du sulfate de magnésie sur le carbonate de chaux.

(MM. HAIDINGER ET DE MORLOT.)

Action du chlorure de magnésium en dissolution sur le carbonate de chaux.

(M. BROMEIS.)

Diallogite. Carbonate de manganèse. — Double décomposition du chlorure de manganèse et du carbonate de chaux à une température de 150 degrés soutenue pendant 18 heures. (M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition, vers 160 degrés, du chlorure de manganèse et du carbonate de soude.

(M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition vers 150 degrés, du chlorure de manganèse et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

(M. DE SÉNARMONT.)

Fer spathique. Carbonate de fer. — Réaction du carbonate de chaux sur le protochlorure de fer, à des températures de 135 à 180 degrés, soutenues pendant 12 à 18 heures.

(M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition, au-dessus de 200 degrés, du sulfate de fer par le bicarbonate de soude.

(M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition, vers 150 degrés, du protochlorure de fer et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

(M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition, à 130 degrés, du sulfate de fer et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

(M. DE SÉNARMONT.)

Réactions de vapeurs de nature différente.

(DUROCHER.)

Smithsonite. Carbonate de zinc. — Double décomposition du chlorure de zinc et du carbonate de chaux vers 150 degrés de température soutenue pendant 18 heures.

(M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition, vers 160 degrés, du chlorure de zinc et du carbonate de soude.

(M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition, vers 150 degrés, du chlorure de zinc et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

(M. DE SÉNARMONT.)

Cérusite. Carbonate de plomb. — Ce produit est obtenu en faisant réagir pendant plusieurs années un couple plomb et platine sur une solution de carbonate double de soude et de cuivre.

Il peut se produire encore en mettant en digestion du carbonate de chaux en poudre avec une solution d'azotate de plomb.

(M. BECQUEREL.)

Réaction lente du carbonate d'ammoniaque sur la galène.

(M. BECQUEREL.)

Carbonate double de plomb et de soude. — Ce composé se forme quand on laisse séjourner pendant plusieurs années du sulfure de plomb PbS (galène) dans une dissolution de bicarbonate de soude à peu près saturée : la surface du sulfure se recouvre de petits cristaux aciculaires, d'un vert olive clair.

On ne saurait douter que le carbonate double de plomb et de soude ne se forme dans la nature toutes les fois que des eaux, chargées de bicarbonate de soude, et peut-être de sesquicarbonate, pénètrent dans les fissures des filons où se trouve la galène. On trouvera probablement un jour cette substance dans les mines de plomb. (M. BECQUEREL.)

Malachite. Carbonate de cuivre. — Précipitation à 160° du chlorure de cuivre par une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide. (M. DE SÉNARMONT.)

Double décomposition du chlorure de cuivre et du carbonate de chaux, à une température de 225° soutenue pendant 18 heures.

(M. DE SÉNARMONT.)

On met successivement en digestion de la craie ou un morceau de calcaire poreux, d'abord dans une dissolution neutre d'azotate de cuivre, ensuite dans une dissolution de bicarbonate de soude; en premier lieu, il se forme un sous-azotate de cuivre avec dégagement de gaz acide carbonique, et, en second lieu, le sous-azotate se change en carbonate, puis en carbonate double de soude et de cuivre: si on plonge ce dernier produit dans une solution de sulfate de cuivre, il se produit du carbonate bibasique de cuivre (malachite) et du sulfate de soude.

On conçoit très-bien que, en opérant dans des tubes fermés et en faisant intervenir la chaleur et une pression de plusieurs atmosphères, la décomposition pénètre dans l'intérieur et que le gaz acide carbonique qui se trouve alors sous une certaine pression, réagit sur les composés déjà formés: en effet, lorsqu'on brise le tube, il ne se dégage pas de gaz.

En examinant les produits formés, on trouve:

1° De l'azotate de chaux en aiguilles;

2° Du sous-azotate de cuivre;

3° Du carbonate vert $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2, 2\text{HO}$ en petits tubercules d'un vert émeraude faisant effervescence avec les acides;

4° Du carbonate $(\text{CuO})^3, (\text{CO}^2)^2, \text{HO}$ en petits mamelons d'un bleu-azur très-beau.

Ce dernier est insoluble dans l'eau et fait effervescence avec les acides.

On voit donc ici, associés ensemble comme dans la nature, le carbonate vert et le carbonate bleu de cuivre. (M. BECQUEREL.)

Azurite. — Action de l'azotate de cuivre dissous sur de la craie dans des tubes scellés à la lampe. (M. H. DEBRAY.)

SILICATES.

Chrysolithe. Péridot. $3\text{MgO}, \text{SiO}^3$. — Action prolongée de la chaleur d'un four à porcelaine sur un mélange de silice, de magnésie et de carbonate de potasse ou d'acide borique. (EBELMEN.)

Olivine. Hyalosidérite. $3\text{R}^0, \text{SiO}^3$. — Produit d'usine métallur-

gique très-commun, se trouvant surtout dans le traitement métallurgique des variétés les plus riches de fayalite. Dans des conditions favorables, on le rencontre aussi dans presque toutes les scories des fours à affiner, à puddler ou à réchauffer : elle n'est pas rare non plus dans les hauts-fourneaux, par exemple à Schmalkalden et à Gleiwitz, où elle accompagnait l'azoto-cyanure de titane, à Rothehütte et à Königshütte au Hartz, où elle se trouvait dans une loupe ferreuse. On l'a observée aussi dans le traitement du cuivre à Lautenthal et à Ocker au Hartz, à Dillenburg, à Roeraas en Norwège, et à Fahlun en Suède; enfin, dans les usines à plomb du Hartz supérieur.

Grenat. Mélanite. $3\text{RO}, \text{SiO}^3 + \text{R}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3$. — Fusion du mélange de ses éléments. (M. STUDER.)

Produit d'usine métallurgique trouvé dans les scories des hauts-fourneaux.

Fusion des grenats du Vésuve. (KLAPROTH.)

Fusion de la mélanite de Frascati. (DE KOBELL.)

Idocrase. $3\text{CaO}, \text{SiO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3$. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans les scories de fer. (M. STUDER.)

Fusion de ses éléments. (M. STUDER.)

Fusion des idocrases d'Italie au feu d'un four à porcelaine. (KLAPROTH.)

Humboldtite. Méllithe. $2(3\text{RO}, \text{SiO}^3) + \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3$. — Produit d'usine métallurgique, observé d'abord dans les scories des hauts-fourneaux d'Angleterre. (M. FORBES.) Elle a été trouvée, dans les hauts-fourneaux au coke de Russel's-Hall, de Tipton, de Dowles, de Weiks, de Penny-Daran, de Nanty-Gloen en Angleterre, et dans le pays de Galles; dans les hauts-fourneaux de Janon près Saint-Étienne; de Königshütte dans la haute Silésie, et dans les hauts-fourneaux au charbon de bois de Magdesprung au Hartz.

Gehlénite. — Produit d'usine métallurgique, scorie du haut fourneau de Dawes, près d'Oldburg (M. PERCY) : scorie du haut fourneau de Holzhausen en Hesse. (M. HAUSMANN.)

Sesquisilicate manganosocalcique. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans un four à réverbère à Luisenthal, dans le Thüringerwald (M. CREDNER), à Pisogna, au lac d'Iseo (M. AUDIBERT), et dans les hauts-fourneaux de Magdesprung. (MM. RAMMELSBERG ET LÜDERS.)

Quadrisilicate manganosocalcique. — Produit d'usine métallurgique trouvé à Magdesprung, où il constituait une scorie qui tombait en poussière.

Mica. $3\text{RO}, 2\text{SiO}^3 + 2(\text{R}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3)$. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans de vieux tas de scories, près du château de Garpenberg en Suède. (M. MITSCHERLICH.)

Mica à un axe. — En paillettes hexagonales, obtenu en chauffant de l'argile dans de l'eau suréchauffée tenant des silicates en dissolution.
(M. DAUBRÉE.)

Rhodonite. $3\text{MnO}, 2\text{SiO}_3$. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans le fond du creuset du haut fourneau de Plons, près de Sargans, qui avait été à feu pendant deux ans et demi.
(M. WISER.)

Wollastonite, $3\text{RO}, \text{SiO}_3$. — Produit d'usine métallurgique existant fréquemment dans les scories des hauts-fourneaux : elle a été trouvée à Gammelbola dans le Westmoreland ; à Innbach dans le Tyrol ; à Olsbergen en Westphalie, et à Tannendorf près de Kulmbach.

Bisilicate magnésique. $3\text{MgO}, 2\text{SiO}_3$. — Action prolongée de la chaleur d'un four à porcelaine sur un mélange de magnésie, de silice et d'acide borique ; cet acide, qui servait de dissolvant, s'évaporait lentement, et il se formait au fur et à mesure des cristaux de bisilicate magnésique.
(EBELMEN.)

Augite. Pyroxène. Augite ferreuse. — Produit d'usine métallurgique trouvé très-abondamment dans les scories des usines à cuivre de Fahlun (MM. MITSCHERLICH, HAUSMANN), dans les scories des usines anglaises de Nanzenbach près Dillenburg (M. SANDBERGER), et dans les scories de puddlage de Pologne. (M. NOEGGERATH.)

Augite manganèse. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans les scories du haut-fourneau de Magdesprung.

Pyroxène diopside. — Produit à l'état nettement cristallisé au milieu de l'eau fortement suréchauffée, par l'action du verre sur le fer métallique.
(M. DAUBRÉE.)

Hornblende. Amphibole. — Produit d'usine métallurgique, trouvé dans les scories des hauts-fourneaux de Magdesprung, d'Oberweiler en Brisgau, d'Olsberg en Westphalie, de Saynerhütte près de Coblenz, de Marchiennes en Belgique, de Russkberg dans le Banat, et de Borbeck en Westphalie.

Feldspath. Orthose. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans les fours où l'on traite le schiste cuprifère de Mansfeld (M. HAUSMANN), aux usines de Sangerhausen, à Kreuzhütte près Laimbach, au haut fourneau de Josephshütte près Stolberg.
(M. HAUSMANN LE JEUNE.)

Labradorite. Feldspath de chaux. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans une masse de scories cristallisées du haut fourneau de Veckerhagen.

Phillipsite.

(M. H. DEVILLE.)

Lévyne. — Action réciproque, à une haute température et dans un tube scellé, du silicate et de l'aluminat de soude, tous les deux dissous séparément dans l'eau. (M. H. DEVILLE.)

Staurotite alumineuse. — Action du fluorure de silicium sur l'alumine. (M. H. DEVILLE.)

Zircon. — Action du fluorure de silicium sur la zirconite, à une haute température. (M. H. DEVILLE.)

Kieselschmelz. — Produit d'usine métallurgique se rencontrant souvent dans les hauts-fourneaux du Hartz, de même qu'à Neuwerk et à Ilseburg; aux usines de Hohenrein dans le Nassau. (M. SANDBERGER.)

Chytophyllite. Blatterschmelz. — Produit d'usine métallurgique trouvé dans les hauts-fourneaux du Hartz, par exemple, à Elend, à Neuwerk et à Altenau; dans des scories des usines de Scheld et de Hohenrein dans le Nassau, et de Concordiahütte près de Bendorf. (M. SANDBERGER.)

Topaze. — Calcination de l'alumine au rouge, dans un courant de gaz fluorure de silicium. (M. DAUBRÉE.)

Chondrodite. — Action d'un courant de gaz fluorure de silicium sur la magnésie anhydre, chauffée au rouge blanc. (M. DAUBRÉE.)

Outremer. Lapis-lazuli. — Produit accidentel trouvé dans les fours à calciner la soude artificielle.

Willémite. $3\text{ZnO}, \text{SiO}_3$. — Action du zinc sur l'acide hydrofluosilicique. (MM. H. DEVILLE ET CARON.)

Action d'un courant de fluorure de silicium sur l'oxyde de zinc. (M. H. DEVILLE.)

Zéolithes. — Transformation du verre en présence de l'eau fortement suréchauffée. (M. DAUBRÉE.)

Production de diverses zéolithes, notamment chabasie, l'haridoté et l'apophyllite, par la filtration lente et prolongée des eaux minérales telles que celles de Plombières et de Luxeuil, sur des briques et de la chaux, à une température d'environ 70 degrés. (M. DAUBRÉE.)

BORATES.

Boracite. $8\text{BO}_3, 6\text{MgO} + \text{ClMg}$. — Fusion d'un mélange de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium avec du borate de magnésie et de l'acide borique sec. (M. W. HEINTZ.)

Borate basique de magnésie. — Action prolongée de la tempé-

rature élevée d'un four à porcelaine sur un mélange de borate neutre de magnésie et d'un excès d'acide borique. (EBELMEN.)

Borate d'alumine. — Action prolongée de la température élevée d'un four à porcelaine sur un mélange d'alumine et de borax ou d'alumine et d'acide borique. (EBELMEN.)

Oxyde de chrome magnésio-boraté. — Addition de l'oxyde de chrome à la masse où avait cristallisé le borate de magnésie basique. (EBELMEN.)

Oxyde de fer magnésio-boraté. — Même mode de préparation que le composé précédent, en remplaçant l'oxyde de chrome par l'oxyde de fer. (EBELMEN.)

ALUMINATES.

Spinelle. Pléonaste. MgO, Al_2O_3 . — Action de la chaleur d'un four à porcelaine sur un mélange d'acide borique et de proportions convenables d'alumine et de magnésie. (EBELMEN.)

Automolithe. Gahnite. ZnO, Al_2O_3 . — Même procédé que pour le spinelle. (EBELMEN.)

Gahnite. — Action d'un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de zinc sur l'acide borique placé dans une nacelle de platine. (M. H. DEVILLE.)

Cymophane. Chrysobéryl. $Gl_2O_3, 3Al_2O_3$. — Fusion d'un mélange de glucine, d'alumine et d'acide borique à une température très-élevée. (EBELMEN.)

Action de l'acide borique sur un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de glucinium. (M. H. DEVILLE.)

CHROMATES.

Crocoïse. Chromate de plomb. CrO_3, PbO . — Fusion d'un mélange de chromate de plomb et de chlorure de plomb à une température très-élevée. (M. MANROSS.)

Procédé électro-chimique. (M. DREVERMANN.)

Mélanochroïte. $2(CrO_3), 3(PbO)$. — Procédé électro-chimique. (M. DREVERMANN.)

ANTIMONITES.

Kupferglimmer. $12(CuO, NiO), Sb_2O_3$. — Produit d'usine métallurgique observé dans des scories de cuivre raffiné des usines d'Ocker,

d'Altenau, de Lautenthal et d'Andreasberg, dans de petites plaques de cuivre fondu provenant de minerais antimonifères de Dillenburg et dans du cuivre nickélifère (*nickel kupfer*) de l'usine à liquation, de Grünthal en Saxe.

TITANATES.

Pérowskite. CaO, TiO_2 . — Action de la chaleur d'un four à porcelaine sur un mélange d'acide titanique, de chaux et de carbonate de potasse, ou bien de chaux et d'une combinaison de silice, d'acide titanique et d'alcali. (EBELMEN.)

TUNGSTATES.

Schéelite. CaO, TuO_3 . — Fusion d'un mélange de tungstate de chaux anhydre et de chlorure de calcium en excès à une température rouge blanc. (M. MANROSS.)

Wolfram. $(\text{FeO}, \text{MnO}), \text{TuO}_3$. — Fusion à une température très-élevée d'un mélange de wolfram finement pulvérisé et de chlorure de sodium en grand excès, prolongée jusqu'à ce que la plus grande partie de ce dernier corps fût volatilisée. (M. MANROSS.)

Schéelitine. PbO, TuO_3 . — Fusion d'un mélange de tungstate de soude et de chlorure de plomb dans un creuset fermé. (M. MANROSS.)

MOLYBDATES.

Mélinose. Molybdate de plomb. PbO, MoO_3 . — Fusion d'un mélange de molybdate neutre de soude et de chlorure de plomb. (M. MANROSS.)

Produit d'usine métallurgique observé à Bleiberg en Carinthie, dans un four à réverbère sur une pierre argileuse.

(M. HAUSMANN LE JEUNE.)

TANTALATES.

Pyrochlore. CaO, TaO_2 . — Action de la chaux sur un mélange de silice, d'acide tantalique, de protoxyde de fer et de potasse. (EBELMEN.)

Tantalite. FeO, TaO_2 . — Action de la chaleur, d'un four à porcelaine sur une masse vitreuse composée de silice, d'acide tantalique, de protoxyde de fer et de potasse. (EBELMEN.)

TABLE DES MATIÈRES

DU SECOND VOLUME.

MÉTAUX	
CLASSIFICATION DES MÉTAUX ET DES MÉTALLOÏDES.....	1
Classification de Thenard.....	1
Classification de Berzelius.....	3
Classification d'Ampère.....	4
Classification de M. Guibourt.....	8
Classification de M. Dumas.....	9
Classification de M. Despretz.....	11
Classification de M. Hoefcr.....	15
Classification de M. Baudrimont.....	16
Nouvelle classification.....	17
GENÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.....	22
ALLIAGES.....	30
ACTION DES MÉTALLOÏDES EN GÉNÉRAL SUR LES MÉTAUX.....	31
ACTION DE L'OXYGÈNE, DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE ET DE L'EAU SUR LES MÉTAUX.....	32
GENÉRALITÉS SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES.....	33
OXYDES MÉTALLIQUES BASIQUES.....	33
OXYDES MÉTALLIQUES ACIDES.....	34
OXYDES MÉTALLIQUES INDIFFÉRENTS.....	34
OXYDES MÉTALLIQUES SALINS.....	35
Action de la chaleur sur les oxydes.....	35
Action de la pile.....	36
Action de l'oxygène.....	36
Action de l'hydrogène.....	36
Action du carbone.....	37
Action du chlore.....	38
Action du soufre.....	38
Action du phosphore.....	38
Action des métaux.....	38
Préparation des oxydes.....	39
GENÉRALITÉS SUR LES SELS.....	40
PHÉNOMÈNES DE LA SATURATION.....	41
LOIS RELATIVES A LA COMPOSITION DES SELS.....	44
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SELS.....	45
ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SELS.....	46
ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SELS.....	47
Production de métaux cristallisés.....	48
Silicium.....	50
Magnésium.....	51
Préparation des sulfures simples et des sulfures doubles.....	51

Méthode générale pour obtenir cristallisés divers corps solubles, tels que le soufre, les sulfates et les carbonates de baryte, de plomb, etc.....	52
Phosphate de fer.....	55
Phosphate d'ammoniaque et de magnésie.....	56
Oxydes métalliques cristallisés.....	57
Action des courants électriques faibles sur les composés insolubles.....	58
Action des métaux sur les dissolutions salines.....	58
Action hygrométrique sur les sels.....	59
Action de l'eau sur les sels.....	59
Détermination de la solubilité des sels.....	62
ACTION DES ACIDES SUR LES SELS.....	67
Lois de Berthollet.....	67
ACTION DES BASES SUR LES SELS.....	69
ACTION MUTUELLE DES SELS.....	70
Action mutuelle des sels par la voie sèche.....	70
Action mutuelle des sels en présence de l'eau.....	71
Action des sels solubles sur les sels insolubles.....	76
GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES.....	78
COMBINAISONS DES ACIDES AVEC L'EAU.....	78
COMBINAISONS DES BASES AVEC L'EAU.....	79
COMBINAISONS DES SELS AVEC L'EAU.....	80
DÉSHYDRATATION DES ACIDES, DES OXYDES ET DES SELS.....	81
Déshydratation des acides.....	81
Déshydratation des bases.....	81
Déshydratation des sels.....	82
CARACTÈRES DES PRINCIPAUX SELS.....	83
CHLORURES.....	83
Propriétés générales.....	83
Caractères distinctifs.....	84
Préparation.....	85
Dosage.....	85
BROMURES.....	86
Propriétés générales.....	86
Caractères distinctifs.....	87
Préparation.....	87
Dosage.....	87
IODURES.....	89
Propriétés générales.....	89
Caractères distinctifs.....	90
Préparation.....	91
Dosage.....	91
Séparation de l'iode, du brome et du chlore.....	91
FLUÛRURES.....	92
Propriétés générales.....	92
Caractères distinctifs.....	92
Préparation.....	93
Dosage.....	93
HYDROFLUOSILICATES OU COMBINAISONS DU FLUORURE DE SILICIUM AVEC LES FLUORURES MÉTALLIQUES.....	94
Propriétés générales.....	94
Caractères distinctifs.....	94
Préparation.....	95
Dosage.....	95
Séparation du fluor et du silicium.....	95
HYDROFLUOBORATES OU COMBINAISONS DU FLUORURE DE BORE AVEC LES FLUORURES MÉ-	

TALLIQUES.....	95
Propriétés générales.....	95
Caractères distinctifs.....	96
Préparation.....	96
Dosage.....	96
Séparation du fluor et du bore.....	96
CYANURES.....	96
Propriétés générales.....	96
Caractères distinctifs.....	97
Préparation.....	98
Dosage.....	98
SULFOCYANURES.....	99
PERSULFOCYANURES.....	99
MELLONURES.....	100
AZOTURES.....	100
SULFURES.....	100
Propriétés générales.....	100
Caractères distinctifs.....	101
Préparation.....	101
MONOSULFURES.....	102
POLYSULFURES.....	103
SULFHYDRATES DE SULFURES.....	103
Dosage.....	104
Dosage des sulfures par voie humide.....	104
Dosage des sulfures par voie sèche.....	105
SÉLÉNIURES.....	106
Propriétés générales.....	106
Caractères distinctifs.....	106
Préparation.....	106
Dosage.....	106
TELLURURES.....	109
Propriétés générales.....	109
Caractères distinctifs.....	109
Préparation.....	109
Dosage.....	109
PHOSPHURES.....	110
ARSÉNIURES.....	110
Dosage.....	110
CARBURES.....	111
BORURES.....	111
SILICIURES.....	111
AZOTATES.....	111
Propriétés générales.....	111
Caractères distinctifs.....	112
Préparation.....	112
Dosage.....	112
AZOTITES.....	113
Propriétés générales.....	113
Caractères distinctifs.....	114
Préparation.....	114
Dosage.....	114
CHLORATES.....	115
Propriétés générales.....	115
Caractères distinctifs.....	115
Préparation.....	115

Dosage.....	115
PERCHLORATES	117
Propriétés générales.....	117
Caractères distinctifs.....	117
Préparation.....	117
Dosage.....	118
CHLORITES	118
Propriétés générales.....	118
Caractères distinctifs.....	118
Préparation.....	118
Dosage.....	118
HYPOCHLORITES	119
Propriétés générales.....	119
Caractères distinctifs.....	119
Préparation.....	119
Dosage.....	119
BROMATES	119
Propriétés générales.....	119
Caractères distinctifs.....	120
Préparation.....	120
Dosage.....	120
IODATES	120
Propriétés générales.....	120
Caractères distinctifs.....	121
Préparation.....	121
Dosage.....	121
PERIODATES OU HEPTA-IODATES	121
Propriétés générales.....	121
Caractères distinctifs.....	121
Préparation.....	121
Dosage.....	122
SULFATES	122
Propriétés générales.....	122
Caractères distinctifs.....	123
Préparation.....	123
Dosage.....	123
SULFITES	123
Propriétés générales.....	123
Caractères distinctifs.....	124
Préparation.....	124
Dosage.....	124
HYPOSULFITES	124
Dosage.....	125
SELS DE LA SÉRIE THIONIQUE	126
SÉLÉNIATES	127
Propriétés générales.....	127
Caractères distinctifs.....	128
Préparation.....	128
Dosage.....	128
SÉLÉNITES	129
Propriétés générales.....	129
Caractères distinctifs.....	130
Préparation.....	130
Dosage.....	130
TELLURATES	130

Propriétés générales	130
Caractères distinctifs	130
Préparation	131
Dosage	131
TELLURITES	131
Propriétés générales	131
Caractères distinctifs	131
Préparation	131
Dosage	131
PHOSPHATES	132
Propriétés générales	132
Caractères distinctifs	132
Préparation	133
Dosage	133
PHOSPHITES	135
Propriétés générales	135
Caractères distinctifs	135
Préparation	135
Dosage	135
HYPOPHOSPHITES	136
Propriétés générales	136
Caractères distinctifs	136
Préparation	136
Dosage	136
ARSÉNIATES	137
Propriétés générales	137
Caractères distinctifs	137
Préparation	138
Dosage	138
ARSÉNITES	138
Propriétés générales	138
Caractères distinctifs	138
Dosage	138
CARBONATES	138
Propriétés générales	138
Caractères distinctifs	139
Préparation	140
Dosage	140
BORATES	143
Propriétés générales	143
Caractères distinctifs	143
Préparation	143
Dosage	143
SILICATES	144
Propriétés générales	144
Caractères distinctifs	144
Préparation	145
Dosage	145
SILICATES DÉCOMPOSABLES PAR LES ACIDES MINÉRAUX	145
SILICATES INDÉCOMPOSABLES PAR LES ACIDES MINÉRAUX	145
Attaque par l'acide fluorhydrique	145
1 ^o Procédé de Berzelius	145
2 ^o Procédé de Laurent	146
3 ^o Procédé de Brunner	147
Attaque par les carbonates alcalins	147

Attaque par le carbonate de baryte.....	147
Attaque par le carbonate de chaux.....	147
POTASSIUM	152
Historique.....	152
Propriétés.....	152
Préparation.....	155
COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE	160
SOUS-OXYDE DE POTASSIUM	160
PEROXYDE DE POTASSIUM	160
PROTOXYDE DE POTASSIUM. — POTASSE	161
HYDRATE DE POTASSE	162
Usages.....	166
État naturel.....	166
SELS DE POTASSE	166
Caractères distinctifs des sels de potasse.....	166
Dosage.....	167
Dosage à l'état de sulfate de potasse.....	167
Dosage à l'état d'azotate de potasse.....	168
Dosage à l'état de carbonate de potasse.....	168
Dosage à l'état de chlorure de potassium.....	168
Dosage à l'état de perchlorate de potasse.....	168
Dosage à l'état d'hydrofluosilicate de potasse.....	168
Dosage à l'état de chlorure double de platine et de potassium.....	169
CHLORURE DE POTASSIUM	170
Préparation. État naturel. Usages.....	171
BROMURE DE POTASSIUM	171
IODURE DE POTASSIUM	172
Préparation.....	173
Usages.....	174
DISSEMINATION DE L'IODE	175
FLUORURE DE POTASSIUM	176
HYDROFLUOBORATE DE POTASSE	177
HYDROFLUOSILICATE DE POTASSE	178
CYANURE DE POTASSIUM	178
IODOCYANURE DE POTASSIUM	179
Préparation du cyanure de potassium.....	180
SULFOCYANURE DE POTASSIUM	181
Persulfocyanure de potassium.....	183
SÉLÉNIOCYANURE DE POTASSIUM	183
TELLURICYANURE DE POTASSIUM	183
MELLONURE DE POTASSIUM	183
SULFURES DE POTASSIUM	184
Monosulfure de potassium.....	184
Sulphhydrate de sulfure de potassium.....	185
Polysulfures de potassium.....	186
Pyrophore de Gay-Lussac.....	187
Pyrophore de Homberg.....	188
SULFOCARBONATE DE POTASSIUM	188
SULFARSÉNATES DE POTASSE	188
SULFARSÉNITES DE POTASSE	189
SÉLÉNIURES DE POTASSIUM	189
TELLURE DE POTASSIUM	190
SULFOTELLURITES DE POTASSE	190
PROSPHURES DE POTASSIUM	190
ARSÉNIURES DE POTASSIUM	190

AZOTATE DE POTASSE.....	191
État naturel du nitre.....	193
Extraction du nitre.....	194
Lavage des matériaux salpêtrés.....	195
Raffinage du salpêtre.....	197
Essai du salpêtre.....	200
THÉORIE DE LA NITRIFICATION.....	202
Nitrification directe de l'azote.....	205
Nitrification de l'ammoniaque.....	207
Nitrification des matières organiques azotées.....	208
AZOTITE DE POTASSE.....	209
CHLORATE DE POTASSE.....	209
Préparation.....	211
Usages.....	213
PERCHLORATE DE POTASSE.....	214
Préparation.....	214
CHLORITE DE POTASSE.....	215
HYPOCHLORITE DE POTASSE.....	215
Bromate de potasse.....	216
Iodate de potasse.....	216
PERIODATE DE POTASSE.....	216
CYANATE DE POTASSE.....	217
CYANURATES DE POTASSE.....	217
SULFATES DE POTASSE.....	218
Sulfate neutre de potasse.....	218
État naturel.....	219
Usages.....	220
Bisulfate de potasse.....	220
HYPOSULFATE DE POTASSE.....	221
SULFITE DE POTASSE.....	221
BISULFITE DE POTASSE.....	221
HYPOSULFITE DE POTASSE.....	221
TRITHIONATE DE POTASSE.....	222
SÉLÉNIATES DE POTASSE.....	222
SÉLÉNITES DE POTASSE.....	222
TELLURATES DE POTASSE.....	222
TELLURITES DE POTASSE.....	223
CARBONATES DE POTASSE.....	224
Carbonate neutre de potasse.....	224
Propriétés.....	224
Préparation.....	224
Usages.....	230
Bicarbonate de potasse.....	231
Préparation.....	231
Usages.....	233
Sesquicarbonate de potasse.....	233
CROCONATES DE POTASSE.....	233
RHODIZONATE DE POTASSE.....	234
MELLITATES DE POTASSE.....	234
ALCALIMÉTRIE.....	235
DÉTERMINATION DU TITRE PONDÉRAL D'UNE POTASSE.....	238
DÉTERMINATION DU TITRE PONDÉRAL D'UNE SOUDE.....	240
ESSAI ALCALIMÉTRIQUE DES CENDRES.....	241
TITRE D'UNE DISSOLUTION DE POTASSE OU DE SOUDE.....	242
Dosage du sulfate de potasse contenu dans une potasse du commerce.....	242

Analyse d'un mélange de carbonate de potasse, de sulfate de potasse et de chlorure de potassium.....	243
Analyse de l'azotate de potasse ou de l'azotate de soude.....	243
Analyse d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude.....	244
Analyse d'un mélange de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de sel marin (sel de varech).....	244
COMPOSITION DES POTASSES DU COMMERCE.....	245
PHOSPHATES DE POTASSE.....	251
PHOSPHITE DE POTASSE.....	251
HYPOPHOSPHITE DE POTASSE.....	251
ARSÉNIATES DE POTASSE.....	251
ARSÉNITE DE POTASSE.....	252
BORATES DE POTASSE.....	252
SILICATES DE POTASSE.....	252
NITROSULFATES.....	254
SELS SULFAZOTÉS.....	256
SULFOXI-ARSÉNIATES.....	259
ALLIAGES DE POTASSIUM.....	260
POUDRE A TIRER.....	261
HISTOIRE DE LA DÉCOUVERTE DE LA POUDRE.....	261
COMPOSITION DE LA POUDRE.....	264
PROPRIÉTÉS DE LA POUDRE.....	268
COMPOSANTS DE LA POUDRE.....	293
Nitre	293
Soufre	293
Charbon	295
Carbonisation en fosses.....	295
Carbonisation en vases clos.....	296
Carbonisation par la vapeur d'eau.....	297
FABRICATION DE LA POUDRE.....	299
Procédé des pilons	301
Procédé des tonnes	305
Poudre superfine.....	307
Poudre extrafine.....	307
Poudre de mine.....	309
Procédé des meules légères	310
Poudre de chasse fine.....	310
Poudre de chasse superfine.....	312
Poudre extrafine.....	312
Procédé des meules pesantes	313
Procédé révolutionnaire	313
Procédé de Berne (poudre ronde)	314
Radoub des poudres	314
Pulvérisation	314
ÉPREUVES DES POUDRES.....	315
Épreuves de la puissance balistique des poudres	315
Épreuves semestrielles, ou des qualités physiques des poudres	318
Épreuves d'hygrométrie prescrites dans les poudreries	324
ANALYSE DE LA POUDRE.....	324
APPLICATIONS DIVERSES DE LA POUDRE.....	326
Cartouches à balles.....	326
Cartouches à boulets.....	327
Gargousses.....	329
Mèche ou corde à feu.....	329
Mèche à étoupille ou de communication.....	329

Étoupille.....	330
Lances à feu.....	330
Fusées.....	331
Roche à feu.....	332
Fusées de signaux et de réjouissance.....	332
Fusées à la Congrève ou rochette.....	333
Composition des différents feux d'artifice.....	334
SODIUM	339
Historique.....	339
Propriétés.....	339
Préparation.....	340
Usages.....	346
COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'OXYGÈNE	346
PROTOXYDE DE SODIUM (soude)	347
SELS DE SOUDE	348
Caractères distinctifs.....	348
Dosage.....	348
CHLORURE DE SODIUM	350
État naturel.....	352
EXTRACTION DU SEL	354
Exploitation du sel gemme	354
Exploitation des sources salées	358
Exploitation des eaux de mer	360
Salines du Midi.....	362
Traitement des eaux-mères des marais salants.....	363
Extraction des sels de potasse des eaux-mères des marais salants.....	366
Extraction du sel par la gelée.....	368
Usages du chlorure de sodium.....	368
BROMURE DE SODIUM	368
IODURE DE SODIUM	369
FLUORURE DE SODIUM	369
HYDROFLUOBORATE DE SOUDE	369
HYDROFLUOSILICATE DE SOUDE	370
CYANURE DE SODIUM	370
SULFOCYANURE DE SODIUM	370
MELLONURE DE SODIUM	370
SÉLÉNOCYANURE DE SODIUM	370
SULFURES DE SODIUM	370
MONOSULFURE DE SODIUM	371
SULFHYDRATE DE SULFURE DE SODIUM	371
SULFOCARBONATE DE SOUDE	371
SULFARSÉNIATES DE SOUDE	372
SÉLÉNIURE ET TELLURE DE SODIUM	372
PHOSPHURE DE SODIUM	373
ARSÉNIURE DE SODIUM	373
AZOTATE DE SOUDE	373
État naturel.....	373
Usages.....	374
AZOTITE DE SOUDE	374
SULFATE DE SOUDE	374
État naturel.....	379
Préparation.....	380
Usages.....	385
BISULFATE DE SOUDE	385
SULFITE DE SOUDE	385

Fabrication des sulfites	386
Usage des sulfites	387
HYPOSULFITE DE SOUDE	388
Préparation.....	388
HYPOSULFATE DE SOUDE	389
SÉLÉNIATE DE SOUDE	389
SÉLÉNITES DE SOUDE	389
TELLURATES DE SOUDE	389
TELLURITES DE SOUDE	390
CHLORATE DE SOUDE	391
PERCHLORATE DE SOUDE	391
CHLORITE DE SOUDE	391
HYPOCHLORITE DE SOUDE	391
BROMATE DE SOUDE	391
IODATE DE SOUDE	392
PERIODATE DE SOUDE	392
IODITE DE SOUDE	392
CARBONATE DE SOUDE	393
FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE	395
Usages.....	410
BICARBONATE DE SOUDE	410
Préparation.....	411
Usages.....	414
SESQUICARBONATE DE SOUDE	414
CARBONATE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE	415
MELLITATE DE SOUDE	416
RHODIZONATE DE SOUDE	416
CROCONATE DE SOUDE	416
CYANATE DE SOUDE	416
CYANERATE DE SOUDE	416
PHOSPHATES DE SOUDE	417
PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE	417
PHOSPHATE ACIDE DE SOUDE	418
PHOSPHATE DE SOUDE BASIQUE	418
PHOSPHATE DE POTASSE ET DE SOUDE	418
PYROPHOSPHATE DE SOUDE	418
MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE	419
PHOSPHITE DE SOUDE	419
HYPHOSPHITE DE SOUDE	419
ARSÉNIATE NEUTRE DE SOUDE	419
ARSÉNITE DE SOUDE	420
BORATE DE SOUDE (BORAX)	420
État naturel.....	421
Préparation.....	421
Préparation du borax prismatique.....	422
Préparation du borax octaédrique.....	424
Usages.....	425
BORATE NEUTRE DE SOUDE	425
BORATES ACIDES DE SOUDE	425
Combinaison du borate de soude avec le fluorure de sodium.....	425
ESSAI DES BORAX DU COMMERCE	426
SILICATE DE SOUDE	427
OUTREMER	430
ALLIAGES DE SODIUM	433
LITHIUM	435

Propriétés.....	435
Préparation.....	436
OXYDE DE LITHIUM (lithine).....	436
Propriétés.....	436
Préparation.....	437
SELS DE LITHINE.....	441
Caractères distinctifs.....	441
Dosage.....	441
Séparation de la lithine et de la potasse.....	442
Séparation de la lithine et de la soude.....	442
Séparation de la lithine, de la potasse et de la soude.....	442
CHLORURE DE LITHIUM.....	443
Préparation.....	444
BROMURE DE LITHIUM.....	444
IODURE DE LITHIUM.....	444
FLUORURE DE LITHIUM.....	444
HYDROFLUOBORATE DE LITHINE.....	445
HYDROFLUOSILICATE DE LITHINE.....	445
SULFURE DE LITHIUM.....	445
AZOTATE DE LITHINE.....	446
CHLORATE DE LITHINE.....	446
PERCHLORATE DE LITHINE.....	446
BROMATE DE LITHINE.....	447
IODATE DE LITHINE.....	447
PERIODATE DE LITHINE.....	447
SULFATE DE LITHINE.....	447
SULFATE DE LITHINE ET DE POTASSE.....	448
SULFATE DE LITHINE ET DE SOUDE.....	448
SÉLÉNITE DE LITHINE.....	448
TELLURATES DE LITHINE.....	448
TELLURITES DE LITHINE.....	448
PHOSPHATES DE LITHINE.....	448
CARBONATE DE LITHINE.....	449
Préparation.....	450
Usages.....	450
RHODIZONATE DE LITHINE.....	450
CROCONATE DE LITHINE.....	451
BORATE DE LITHINE.....	451
ALLIAGES DE LITHIUM.....	451
Pétalite.....	452
Spodumène.....	452
Tourmaline apyre.....	452
APPLICATION A L'ANALYSE CHIMIQUE DE L'OBSERVATION DES RAIES DU SPECTRE.....	454
ANALYSE CHIMIQUE DES RAIES DU SPECTRE SOLAIRE.....	457
RUBIDIUM.....	458
COËSIUM.....	458
COMBINAISONS AMMONIACALES.....	459
THÉORIE DE L'AMMONIUM.....	460
OBJECTIONS A LA THÉORIE DE L'AMMONIUM.....	462
HYDRURE AMMONIACAL DE MERCURE (Amalgame d'ammonium ou ammoniure de mercure).....	463
SELS AMMONIACAUX.....	465
Propriétés générales et caractères distinctifs.....	465
Dosage.....	466

Séparation de l'ammoniaque et de la potasse.....	466
CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	467
État naturel.....	468
Préparation.....	468
Usages.....	469
CHLORURES DOUBLES AMMONIACAUX.....	470
BROMHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	470
IODHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	470
FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	470
HYDROFLUOBORATE D'AMMONIAQUE.....	471
HYDROFLUOSILICATE D'AMMONIAQUE.....	471
CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	471
SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	472
SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE HYDROSULFURÉ.....	472
MELLONHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	473
COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE SULFHYDRIQUE.....	473
SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	473
SULFHYDRATES SULFURÉS D'AMMONIAQUE.....	474
SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE MONOSULFURÉ.....	474
SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE TRISULFURÉ.....	475
SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE QUADRISULFURÉ.....	475
SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SEXTISULFURÉ.....	475
SULFOSELS AMMONIACAUX.....	476
AZOTATE D'AMMONIAQUE.....	476
Propriétés.....	476
Préparation.....	477
AZOTATES AMMONIACAUX DOUBLES.....	477
AZOTITES D'AMMONIAQUE.....	477
CHLORATE D'AMMONIAQUE.....	478
PERCHLORATE D'AMMONIAQUE.....	478
CHLORITE D'AMMONIAQUE.....	479
HYPOCHLORITE D'AMMONIAQUE.....	479
BROMATE D'AMMONIAQUE.....	479
IODATE D'AMMONIAQUE.....	479
PERIODATE D'AMMONIAQUE.....	479
SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.....	480
Préparation.....	480
Usages.....	481
BISULFATE D'AMMONIAQUE.....	481
SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE.....	481
SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE LITHINE.....	481
SULFITES D'AMMONIAQUE.....	481
HYPOSULFATES D'AMMONIAQUE.....	481
HYPOSULFITE D'AMMONIAQUE.....	482
SÉLÉNITES D'AMMONIAQUE.....	482
TELLURATES D'AMMONIAQUE.....	482
TELLURITE D'AMMONIAQUE.....	483
COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE CARBONIQUE.....	483
CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.....	483
CARBONATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE.....	483
SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE.....	484
BICARBONATE D'AMMONIAQUE.....	486
Usages des carbonates d'ammoniaque.....	487
MELLITATE D'AMMONIAQUE.....	487
BIMELLITATE D'AMMONIAQUE.....	487

RHODIZONATE D'AMMONIAQUE	488
CROCONATE D'AMMONIAQUE	488
CYANATE D'AMMONIAQUE	488
CYANURATE D'AMMONIAQUE	488
COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE PHOSPHORIQUE	488
PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE	488
Préparation	488
BIPHOSPHATE D'AMMONIAQUE	489
SOUS-PHOSPHATE D'AMMONIAQUE	489
Usage des phosphates d'ammoniaque	489
PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE	489
PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE LITHINE	490
PHOSPHITE D'AMMONIAQUE	490
HYPOPHOSPHITE D'AMMONIAQUE	490
ARSÉNIATES D'AMMONIAQUE	490
ARSÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE	491
ARSÉNITE D'AMMONIAQUE	491
BORATES D'AMMONIAQUE	491
COMBINAISONS DES ACIDES ANHYDRES AVEC L'AMMONIAQUE	492
AMIDES	492
SULFAMIDE	492
SULFATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE	492
PARASULFATE-AMMON	493
SULFATE AMMON	493
SULFATE D'AMMONIAQUE ACIDE ET ANHYDRE	493
SULFITES D'AMMONIAQUE ANHYDRES	494
CARBAMIDE	494
PHOSPHAMIDE	495
BIPHOSPHAMIDE	495
PHOSPHAM	495
ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SELS	495
COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC DIFFÉRENTS COMPOSÉS BINAIRES	496
PROTOCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL	496
PERCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL	497
PERCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL	497
PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL	497
BARYUM	498
PROTOXYDE DE BARYUM (Baryte)	499
Propriétés	499
Préparation	500
Usages	501
BIOXYDE DE BARYUM	502
Préparation	502
SELS DE BARYTE	504
Caractères distinctifs	504
Dosage	505
Séparation de la baryte, de la potasse, de la soude et de la lithine	507
CHLORURE DE BARYUM	507
Préparation	507
BROMURE DE BARYUM	509
IODURE DE BARYUM	509
FLUORURE DE BARYUM	509
HYDROFLUOBORATE DE BARYTE	510
HYDROFLUOSILICATE DE BARYTE	510
SULFURE DE BARYUM	510

Préparation	511
SULFOCARBONATE DE BARYTE.....	511
SULFARSÉNIATES DE BARYTE.....	511
SULFARSÉNITE DE BARYTE.....	512
SÉLÉNIURE DE BARYUM.....	512
SULFOTELLURITE DE BARYTE.....	512
PROSPHURE DE BARYUM.....	512
CYANURE DE BARYUM.....	512
AZOTATE DE BARYTE.....	513
Préparation.....	513
Usages.....	513
AZOTITE DE BARYTE.....	514
PERCHLORATE DE BARYTE.....	514
CHLORATE DE BARYTE.....	514
CHLORITE DE BARYTE.....	514
BROMATE DE BARYTE.....	514
PERIODATE DE BARYTE.....	514
IODATE DE BARYTE.....	515
SULFATE DE BARYTE.....	515
État naturel.....	516
Préparation.....	518
Usages.....	519
SULFITE DE BARYTE.....	519
HYPOSULFATE DE BARYTE.....	519
HYPOSULFITE DE BARYTE.....	519
TRITHIONATE DE BARYTE.....	520
TÉTRATHIONATE DE BARYTE.....	520
SÉLÉNIATE DE BARYTE.....	520
SÉLÉNITES DE BARYTE.....	520
TELLURATES DE BARYTE.....	520
TELLURITES DE BARYTE.....	521
PHOSPHATES DE BARYTE.....	521
PROSPHITES DE BARYTE.....	521
HYPOPHOSPHITE DE BARYTE.....	522
ARSÉNIATES DE BARYTE.....	522
ARSÉNITE DE BARYTE.....	522
CARBONATE DE BARYTE.....	522
RHODIZONATE DE BARYTE.....	524
CROCONATE DE BARYTE.....	524
MELLITATE DE BARYTE.....	524
CYANATE DE BARYTE.....	525
CYANURATE DE BARYTE.....	525
BORATES DE BARYTE.....	525
SILICATES DE BARYTE.....	525
STRONTIUM	526
PROTOXYDE DE STRONTIUM (Strontiane).....	526
BIOXYDE DE STRONTIUM.....	527
SELS DE STRONTIANE.....	527
Caractères distinctifs.....	527
Dosage.....	528
CHLORURE DE STRONTIUM.....	529
BROMURE DE STRONTIUM.....	530
IODURE DE STRONTIUM.....	530
FLUORURE DE STRONTIUM.....	530
HYDROFLUOSILICATE DE STRONTIANE.....	530

SULFURES DE STRONTIUM.....	530
SULFOCYANURE DE STRONTIUM.....	531
AZOTATE DE STRONTIANE.....	531
PERCHLORATE DE STRONTIANE.....	532
CHLORATE DE STRONTIANE.....	532
CHLORITE DE STRONTIANE.....	532
BROMATE DE STRONTIANE.....	532
IODATE DE STRONTIANE.....	532
SULFATE DE STRONTIANE.....	532
SULFITE DE STRONTIANE.....	533
HYPOSULFATE DE STRONTIANE.....	533
HYPOSULFITE DE STRONTIANE.....	533
SÉLÉNITES DE STRONTIANE.....	534
TELLURATE DE STRONTIANE.....	534
TELLURITE DE STRONTIANE.....	534
ARSÉNIATE DE STRONTIANE.....	534
ARSÉNITE DE STRONTIANE.....	534
PHOSPHATE DE STRONTIANE.....	534
PHOSPHITE DE STRONTIANE.....	534
HYPOPHOSPHITE DE STRONTIANE.....	534
CARBONATE DE STRONTIANE.....	535
RHODIZONATE DE STRONTIANE.....	536
CROCONATE DE STRONTIANE.....	536
BORATE DE STRONTIANE.....	536
SILICATE DE STRONTIANE.....	536
CALCIUM	537
Propriétés.....	537
Préparation.....	538
PROTOXYDE DE CALCIUM (Chaux).....	539
État naturel.....	541
Extraction de la chaux.....	541
Usages de la chaux.....	546
BIOXYDE DE CALCIUM.....	547
SELS DE CHAUX.....	547
Caractères distinctifs.....	547
Dosage.....	548
CHLORURE DE CALCIUM.....	551
État naturel.....	552
Préparation.....	552
OXYCHLORURE DE CALCIUM.....	553
BROMURE DE CALCIUM.....	553
IODURE DE CALCIUM.....	553
FLUORURE DE CALCIUM.....	554
HYDROFLUOBORATE DE CHAUX.....	555
HYDROFLUOSILICATE DE CHAUX.....	555
MONOSULFURE DE CALCIUM.....	556
BISULFURE DE CALCIUM.....	556
PENTASULFURE DE CALCIUM.....	557
SULFOCARBONATE DE SULFURE DE CALCIUM.....	557
CYANURE DE CALCIUM.....	557
SULFOCYANURE DE CALCIUM.....	557
MELLONURE DE CALCIUM.....	557
SÉLÉNIURES DE CALCIUM.....	557
SULFARSÉNIATES DE CHAUX.....	558
SULFARSÉNITES DE CHAUX.....	558

PHOSPHURE DE CALCIUM.....	558
AZOTATE DE CHAUX.....	559
AZOTITE DE CHAUX.....	559
CHLORATE DE CHAUX.....	559
PERCHLORATE DE CHAUX.....	559
HYPOCHLORITE DE CHAUX.....	560
Préparation.....	561
Usages.....	564
CHLOROMÉTRIE.....	564
BROMATE DE CHAUX.....	568
IODATE DE CHAUX.....	568
PERIODATE DE CHAUX.....	569
SULFATE DE CHAUX ANHYDRE.....	569
SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ.....	569
Cuisson du plâtre.....	571
État naturel.....	573
Usages.....	574
Production de l'acide sulfurique au moyen du plâtre.....	575
BISULFATE DE CHAUX.....	577
SULFATE DOUBLE DE CHAUX ET DE SOUDE.....	577
SULFITE DE CHAUX.....	578
HYPOSULFITE DE CHAUX.....	578
HYPOSULFATE DE CHAUX.....	579
TRITHIONATE DE CHAUX.....	579
SÉLÉNIATE DE CHAUX.....	579
SÉLÉNITES DE CHAUX.....	579
TELLURATE DE CHAUX.....	580
TELLURITES DE CHAUX.....	580
CARBONATE DE CHAUX.....	580
État naturel.....	582
CARBONATE DE CHAUX CRISTALLISÉ. SPATH D'ISLANDE.....	583
Aragonite.....	585
CARBONATE DE CHAUX FIBREUX.....	586
CALCAIRES SACCHAROÏDES ET COMPACTES.....	586
Marbres.....	586
CARBONATE DE CHAUX TERREUX.....	588
CARBONATE DE CHAUX HYDRATÉ.....	588
CARBONATE DOUBLE DE CHAUX ET DE SOUDE. GAY-LUSSITE.....	589
CARBONATE DE CHAUX ET DE BARYTE.....	589
RHODIZONATE DE CHAUX.....	589
CROCONATE DE CHAUX.....	589
MELLIFATE DE CHAUX.....	589
PHOSPHATE DE CHAUX BASIQUE. PHOSPHATE DE CHAUX DES OS.....	589
État naturel.....	590
Préparation.....	596
PHOSPHATE NEUTRE DE CHAUX.....	598
PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX.....	598
PHOSPHITE DE CHAUX.....	599
HYPHOSPHITE DE CHAUX.....	599
ARSÉNIATE DE CHAUX.....	599
ARSÉNITE DE CHAUX.....	600
BORATE DE CHAUX.....	600
SILICATES DE CHAUX.....	601
ALUMINATE DE CHAUX.....	602
MAGNÉSIUM.....	603

OXYDE DE MAGNÉSIUM (Magnésie).....	605
Usages.....	606
SELS DE MAGNÉSIE.....	606
Caractères distinctifs.....	606
Dosage.....	608
Séparation de la magnésie et de la baryte.....	610
Séparation de la magnésie et de la strontiane.....	610
Séparation de la magnésie et de la chaux.....	611
Séparation de la baryte, de la strontiane, de la magnésie et de la chaux.....	611
Séparation de la potasse, de la soude, de la lithine et de la magnésie.....	611
Séparation de la magnésie, de la baryte, de la strontiane, de la chaux, de la potasse, de la soude et de la lithine.....	613
CHLORURE DE MAGNÉSIUM.....	613
BROMURE DE MAGNÉSIUM.....	614
IODURE DE MAGNÉSIUM.....	614
FLUORURE DE MAGNÉSIUM.....	614
HYDROFLUOBORATE DE MAGNÉSIE.....	614
HYDROFLUOSILICATE DE MAGNÉSIE.....	615
SULFURE DE MAGNÉSIUM.....	615
CYANURE DE MAGNÉSIUM.....	615
SULFOCYANURE DE MAGNÉSIE.....	615
MELLONURE DE MAGNÉSIUM.....	616
SULFOCARBONATE DE MAGNÉSIE.....	616
SULFOTELLURATE DE MAGNÉSIE.....	616
SULFARSÉNIATE DE MAGNÉSIE.....	616
AZOTATE DE MAGNÉSIE.....	616
CHLORATE DE MAGNÉSIE.....	617
PERCHLORATE DE MAGNÉSIE.....	617
HYPOCHLORITE DE MAGNÉSIE.....	617
BROMATE DE MAGNÉSIE.....	617
IODATE DE MAGNÉSIE.....	617
SULFATE DE MAGNÉSIE.....	617
État naturel.....	618
Préparation.....	619
SULFITE DE MAGNÉSIE.....	619
HYPOSULFATE DE MAGNÉSIE.....	620
HYPOSULFITE DE MAGNÉSIE.....	620
SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIE.....	620
SÉLÉNITES DE MAGNÉSIE.....	620
TELLURATE DE MAGNÉSIE.....	620
TELLURITE DE MAGNÉSIE.....	620
CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE.....	621,
CARBONATE DE MAGNÉSIE BASIQUE.....	622
DOLOMIE.....	623
RHODIZONATE DE MAGNÉSIE.....	624
CROCONATE DE MAGNÉSIE.....	624
MELLITATE DE MAGNÉSIE.....	624
PHOSPHATES DE MAGNÉSIE.....	624
État naturel.....	625
PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.....	625
État naturel.....	626
PHOSPHITE DE MAGNÉSIE.....	626
HYPHOPHOSPHITE DE MAGNÉSIE.....	626
ARSÉNIATES DE MAGNÉSIE.....	626
ARSÉNIATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.....	626

ARSÉNITE DE MAGNÉSIE	627
BORATES DE MAGNÉSIE	627
SILICATES DE MAGNÉSIE	627
ALUMINIUM	630
Historique	630
Propriétés	630
Extraction de l'aluminium	635
Extraction par le sodium et le chlorure d'aluminium	635
Extraction par la pile	636
Extraction par le sodium et la cryolithe	637
Extraction industrielle de l'aluminium	637
OXYDE D'ALUMINIUM (Alumine)	641
Alumine anhydre	641
État naturel	642
Préparation	644
Hydrate d'alumine	647
État naturel	648
ALUMINE BIHYDRATÉE ALLOTROPIQUE	648
ALUMINATE DE POTASSE	649
ALUMINATE DE SOUDE	650
ALUMINATE DE CHAUX	650
ALUMINATE DE MAGNÉSIE	650
SELS D'ALUMINE	651
Caractères distinctifs	651
Dosage	652
Séparation de l'alumine et de la magnésie	653
Séparation de l'alumine et de la chaux	654
Séparation de l'alumine, de la magnésie et de la chaux	655
Séparation de l'alumine et de la strontiane	655
Séparation de l'alumine et de la baryte	655
Séparation de l'alumine, de la lithine, de la soude et de la potasse	656
Séparation de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins	656
CHLORURE D'ALUMINIUM	656
Préparation	657
CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM	660
BROMURE D'ALUMINIUM	661
IODURE D'ALUMINIUM	661
FLUORURE D'ALUMINIUM	662
Préparation	663
FLUORURE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM	664
FLUORURE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM	664
FLUORURE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM	665
Autres fluorures doubles	665
HYDROFLUORATE D'ALUMINE	665
HYDROFLUOSILICATE D'ALUMINE	665
SULFURE D'ALUMINIUM	665
PHOSPHURE D'ALUMINIUM	666
CYANURE D'ALUMINIUM	666
SULFOCYANURE D'ALUMINIUM	666
AZOTATE D'ALUMINE	666
PERCHLORATE D'ALUMINE	666
CHLORATE D'ALUMINE	666
BROMATE D'ALUMINE	666
IODATE D'ALUMINE	667
SULFATES D'ALUMINE	667

SULFATE NEUTRE D'ALUMINE	667
SULFATES D'ALUMINE BASIQUES	668
ALUNS	668
ALUN DE POTASSE	669
État naturel et extraction de l'alun	671
Fabrication de l'alun au moyen des schistes alumineux	672
Fabrication de l'alun au moyen des argiles	674
Usages	674
ALUN BASIQUE	674
ALUN DE SOUDE	675
ALUN D'AMMONIAQUE	675
SULFATE D'ALUMINE ET DE MAGNÉSIE	676
SULFITE D'ALUMINE	676
HYPOSULFATE D'ALUMINE	676
SÉLÉNIATE D'ALUMINE	676
SÉLÉNITES D'ALUMINE	676
TELLURATE D'ALUMINE	677
TELLURITE D'ALUMINE	677
PHOSPHATES D'ALUMINE	677
PHOSPHATE D'ALUMINE ET DE LITHINE	678
PHOSPHATE D'ALUMINE ET D'AMMONIAQUE	679
PHOSPHATE DE MAGNÉSIE ET D'ALUMINE	679
PHOSPHITE D'ALUMINE	679
HYPHOSPHITE D'ALUMINE	680
ARSÉNIATE D'ALUMINE	680
CARBONATE D'ALUMINE	680
MELLITATE D'ALUMINE	680
RHODIZONATE D'ALUMINE	680
CROCONATE D'ALUMINE	680
BORATE D'ALUMINE	680
SILICATES D'ALUMINE	680
FELDSPATHS	681
ORTHOSE	682
KAOLINS	683
ARGILES	684
MARNES	686
OCRES	686
TERRE A FOULON	687
GLUCINIUM	688
Historique	688
Propriétés	688
Préparation	689
OXYDE DE GLUCINIUM (Glucine)	689
Préparation	691
SELS DE GLUCINE	693
Dosage	693
Séparation de la glucine et de l'alumine	693
Séparation de la glucine et de la magnésie	695
Séparation de la glucine, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des oxydes alcalins	695
CHLORURE DE GLUCINIUM	695
Préparation	696
BROMURE DE GLUCINIUM	696
IODURE DE GLUCINIUM	697
FLUORURE DE GLUCINIUM	697

FLUORURE DE GLUCINIUM ET DE POTASSIUM.....	697
HYDROFLUOSILICATE DE GLUCINE.....	697
SULFURE DE GLUCINIUM.....	697
PHOSPHURE DE GLUCINIUM.....	698
AZOTATE DE GLUCINE.....	698
SULFATE DE GLUCINE.....	698
SULFATE DE GLUCINE ET DE POTASSE.....	699
SULFITE DE GLUCINE.....	699
SÉLÉNITES DE GLUCINE.....	699
TELLURITE DE GLUCINE.....	699
TELLURATE DE GLUCINE.....	699
PHOSPHATES DE GLUCINE.....	700
PHOSPHITE DE GLUCINE.....	700
HYPOPHOSPHITE DE GLUCINE.....	700
ARSÉNIATES DE GLUCINE.....	700
CARBONATE DE GLUCINE.....	700
RHODIZONATE DE GLUCINE.....	701
CROCONATE DE GLUCINE.....	701
SILICATE DE GLUCINE.....	701
SILICATES DOUBLES DE GLUCINE ET D'ALUMINE.....	701
Émeraude.....	702
Euclase.....	703
ALUMINATE DE GLUCINE.....	704
ZIRCONIUM	705
Historique.....	705
Propriétés.....	705
Préparation.....	705
OXYDE DE ZIRCONIUM (Zircon).....	706
Propriétés.....	707
Préparation.....	707
SELS DE ZIRCONE.....	709
Caractères distinctifs.....	709
Dosage.....	710
Séparation de la zircon et de la glucine.....	711
Séparation de la zircon et de l'alumine.....	711
Séparation de la zircon et de la magnésie.....	711
Séparation de la zircon et des oxydes alcalino-terreux.....	711
Séparation de la zircon et des oxydes alcalins.....	712
CHLORURE DE ZIRCONIUM.....	712
BROMURE DE ZIRCONIUM.....	712
FLUORURE DE ZIRCONIUM.....	712
Fluozirconates	713
Fluozirconates de potasse	713
Autres fluozirconates	714
HYDROFLUOSILICATE DE ZIRCONE.....	714
SULFURE DE ZIRCONIUM.....	714
CARBURE DE ZIRCONIUM.....	715
AZOTATE DE ZIRCONE.....	715
SULFATES DE ZIRCONE.....	715
SULFITE DE ZIRCONE.....	716
PHOSPHATE DE ZIRCONE.....	716
CARBONATE DE ZIRCONE.....	716
SILICATES DE ZIRCONE.....	717
Zircon	717
Malakon	719

THORIUM	721
OXYDE DE THORIUM (Thorine)	721
Préparation.....	722
SELS DE THORINE	722
Caractères distinctifs.....	722
Dosage.....	723
Séparation de la thorine et de la zirconne.....	724
Séparation de la thorine, de la glucine et de l'alumine.....	724
Séparation de la thorine et de la magnésie.....	724
Séparation de la thorine, de la chaux, de la strontiane, de la baryte, de la lithine, de la soude et de la potasse.....	724
CHLORURE DE THORIUM	724
CHLORURE DE THORIUM ET DE POTASSIUM	725
BROMURE DE THORIUM	725
FLUORURE DE THORIUM	725
SULFURE DE THORIUM	725
PHOSPHURE DE THORIUM	726
SULFATE DE THORINE	726
AZOTATE DE THORINE	727
AZOTATE DE THORINE ET DE POTASSE	727
PHOSPHATE DE THORINE	727
BORATE DE THORINE	727
CARBONATE DE THORINE	727
YTTORIUM	728
OXYDE D'YTTORIUM (Yttria)	728
SELS D'YTTRIA	729
Caractères distinctifs.....	729
Dosage.....	729
Séparation de l'yttria et de la thorine.....	731
Séparation de l'yttria et de la zirconne.....	731
Séparation de l'yttria et de la glucine.....	731
Séparation de l'yttria et de l'alumine.....	733
Séparation de l'yttria et de la magnésie.....	734
Séparation de l'yttria, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des oxydes alcalins.....	734
CHLORURE D'YTTORIUM	734
AZOTATE D'YTTRIA	734
SULFATE D'YTTRIA	734
Séparation de l'yttria, du terbium et de l'erbium.....	734
TERBIUM	736
OXYDE DE TERBIUM (Terbine)	736
ERBIUM	736
OXYDE D'ERBIUM (Erbine)	736
CÉRIUM	737
PROTOXYDE DE CÉRIUM	737
SESQUIOXYDE DE CÉRIUM	738
OXYDE CÉROSO-CÉRIQUE	739
Caractères des sels de protoxyde de cérium.....	740
Caractères des sels d'oxyde céroso-cérique.....	740
Dosage des oxydes du cérium.....	741
Séparation des oxydes du cérium, de l'yttria et des bases qui accompagnent l'yttria.....	742
Séparation des oxydes du cérium et de la zirconne.....	744
Séparation des oxydes du cérium et de la thorine.....	744
Séparation des oxydes du cérium et de la glucine.....	744

Séparation des oxydes du cérium et de l'alumine.....	744
Séparation des oxydes du cérium et de la magnésie.....	744
Séparation des oxydes du cérium et des oxydes alcalino-terreux.....	744
Séparation des oxydes du cérium et des oxydes alcalins.....	745
Séparation du protoxyde de cérium et de l'oxyde céroso-cérique.....	745
PROTOCHLORURE DE CÉRIUM.....	745
PROTOBROMURE DE CÉRIUM.....	746
PROTOFLUORURE DE CÉRIUM.....	746
PROTOSULFURE DE CÉRIUM.....	746
CARBURE DE CÉRIUM.....	747
AZOTATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.....	747
AZOTATE CÉROSO-CÉRIQUE.....	747
SULFATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.....	747
SULFATÉS CÉROSO-CÉRIQUES.....	748
SÉLÉNITES DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.....	748
SÉLÉNITES CÉROSO-CÉRIQUES.....	749
PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.....	749
ARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.....	749
CARBONATE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.....	749
CARBONATE CÉROSO-CÉRIQUE.....	749
LANTHANE.....	749
OXYDE DE LANTHANE.....	749
SELS DE LANTHANE.....	750
Dosage.....	751
Séparation de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cérium.....	751
Séparation de l'oxyde de lanthane et de l'yttria.....	753
CHLORURE DE LANTHANE.....	753
CARBURE DE LANTHANE.....	753
SULFURE DE LANTHANE.....	753
AZOTATE DE LANTHANE.....	754
SULFATE DE LANTHANE.....	754
PHOSPHATE DE LANTHANE.....	754
CARBONATE DE LANTHANE.....	754
DIDYME.....	754
OXYDE DE DIDYME.....	755
PEROXYDE DE DIDYME.....	755
SELS D'OXYDE DE DIDYME.....	756
Caractères distinctifs.....	756
Dosage.....	757
Séparation de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane.....	757
Séparation de l'oxyde de didyme et des oxydes du cérium.....	757
Séparation de l'oxyde de didyme, de l'oxyde d'yttria et des autres oxydes.....	758
SULFURE DE DIDYME.....	758
CHLORURE DE DIDYME.....	759
AZOTATE DE DIDYME.....	759
SULFATE DE DIDYME.....	759
SULFATE DE DIDYME ET D'AMMONIAQUE.....	760
SULFATE DE DIDYME ET DE SOUDE.....	760
SULFATE DE DIDYME ET DE POTASSE.....	760
SULFITE DE DIDYME.....	760
PHOSPHATE DE DIDYME.....	761
ARSÉNIATE DE DIDYME.....	761
CARBONATE DE DIDYME.....	761
PIERRES A BATIR.....	762
MORTIERS.....	764

MORTIERS A CHAUX NON HYDRAULIQUE OU MORTIERS ORDINAIRES	764
CHAUX HYDRAULIQUES.....	765
Théorie du durcissement de la chaux hydraulique	766
CIMENT ROMAIN.....	768
CHAUX HYDRAULIQUES ARTIFICIELLES	769
MORTIERS HYDRAULIQUES.....	769
TRAVAUX DE MM. RIVOT ET CHATONEY.....	771
De l'analyse des matériaux hydrauliques.....	771
Analyse des calcaires argileux ou siliceux	771
Opérations préliminaires.....	771
Analyse proprement dite.....	772
Calcaires ne contenant pas de matières organiques.....	774
Calcaires renfermant des matières organiques.....	775
Analyse des chaux hydrauliques et ciments	776
Analyse des ciments et des mortiers immergés depuis un certain temps.....	778
Dosage de l'eau.....	782
Dosage du sulfate de chaux, de la chaux soluble et des sels alcalins.....	782
Dosage de l'alumine, de la silice et de la chaux combinées.....	783
Dosage de la magnésie et de l'oxyde de fer.....	783
Analyse des pouzzolanes.....	784
Considérations théoriques sur le rôle de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie dans les matériaux hydrauliques et sur les réactions chimiques qui précèdent et suivent la prise des mortiers.....	786
Silice, alumine, chaux.....	786
Action de la chaux par voie humide sur les argiles	786
1 ^{er} cas. Calcaires siliceux	787
2 ^e cas. Calcaires argileux.....	788
Cuisson lente.....	789
1 ^o Avec les calcaires peu argileux.....	789
2 ^o Avec les calcaires très-argileux.....	790
Cuisson à température élevée.....	790
1 ^o Pour les calcaires peu argileux.....	790
2 ^o Pour les calcaires contenant beaucoup d'argile	790
Action de l'eau.....	791
3 ^e cas. Ciments	793
Action des sels des gaz contenus dans l'eau de mer.....	797
1 ^{re} Période	797
2 ^e Période	799
1 ^{er} cas.....	800
2 ^e cas.....	801
Hydratation du silicate de chaux.....	804
Hydratation de la chaux libre dans le cas d'une chaux non éteinte en poudre d'avance, suivie bientôt de sa dissolution partielle, de sa combinaison lente avec l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré et de son action sur les sels de magnésie	804
Résumé.....	811
TRAVAUX RÉCENTS DE M. VICAT.....	815
Rôle de l'acide carbonique dans les mortiers et autres composés hydrauliques où la chaux intervient.....	816
Effet d'une dissolution étendue de sulfate de magnésie sur les mortiers réduits en poudre impalpable.....	817
Action de l'acide carbonique et de l'eau sur les ciments mis en œuvre.....	818
Effet d'une dissolution étendue de sulfate de magnésie sur les ciments.....	820
Études sur les gangues à pouzzolanes et chaux grasses.....	820
Effet de l'eau pure sur les gangues à pouzzolanes et chaux grasses porphyrisées..	822

Effet d'une dissolution étendue de sulfate de magnésie sur les gangues pouzzolaniques à chaux porphyrisée.....	823
Action de l'acide carbonique sur les gangues à pouzzolanes et chaux grasses.....	823
Action de l'eau de mer sur les matériaux hydrauliques.....	825
Observations qui ont conduit au nouveau mode d'essai employé dans le laboratoire.....	828
Marche à suivre dans l'application du nouveau procédé.....	829
Déductions qui résultent des travaux récents de M. Vicat.....	831
Analyses de différents matériaux hydrauliques.....	835
CIMENTS DITS PORTLAND.....	837
BÉTONS.....	841
MASTICS.....	841
MASTICS S'APPLIQUANT A FROID.....	841
MASTICS S'APPLIQUANT PAR FUSION.....	842
SILICATISATION.....	843
POTERIES.....	847
GÉNÉRALITÉS.....	847
PRÉPARATION DES PATES.....	847
Lavage.....	848
Broyage.....	848
Dosage des matériaux.....	848
Mélange intime des matières.....	849
Ressuage ou raffermissement des pâtes.....	849
Pétrissage.....	849
Pourriture des pâtes.....	850
FAÇONNAGE.....	850
VERNIS.....	851
CUISSON DES PATES.....	852
DÉCORATION DES POTERIES.....	855
DIFFÉRENTES ESPÈCES DE POTERIES.....	858
TERRES CUITES.....	858
BRIQUES.....	858
TUILES, CARREAUX, ETC.....	859
TUYAUX.....	860
CARREAUX INCRUSTÉS.....	860
CREUSETS.....	861
ALCARAZZAS.....	862
POTERIES COMMUNES.....	862
FAIENCE COMMUNE OU ITALIENNE, A COUVERTE OPAQUE.....	863
FAIENCE FINE OU ANGLAISE, A COUVERTE TRANSPARENTE.....	863
GRÈS.....	864
PORCELAINE DURE OU CHINOISE.....	865
PORCELAINE TENDRE.....	867
PORCELAINE TENDRE FRANÇAISE (VIEUX SÈVRES).....	867
PORCELAINE DE TOURNAY, SAINT-AMANT.....	868
PORCELAINE TENDRE ANGLAISE.....	868
BOUTONS EN PATE CÉRAMIQUE.....	868
VERRE.....	871
Propriétés générales.....	871
Dévitrification.....	874
Action de l'eau sur le verre.....	879
Composition des principales espèces de verre.....	881
Analyse du verre.....	882
Fabrication du verre.....	885

Gravure sur verre.....	886
VERRE DE BOHÈME.....	887
CROWN-GLASS.....	892
VERRE A VITRES.....	893
VERRE A GLACES.....	894
VERRE A BOUTEILLES.....	896
VERRE A PIVETTES.....	897
CRISTAL.....	897
VERRES COLORÉS.....	901
VERRE D'ALBATRE.....	903
ÉMAIL.....	904
VERRE CRAQUELÉ.....	905
VERRE DE VENISE. — VERRES FILIGRANÉS.....	905
MILLEFIORI.....	906
FLINT-GLASS.....	906
STRASS INCOLORE.....	906
STRASS COLORÉS.....	907
VERRES DURS A BASE D'ALUMINE.....	907
AVENTURINE.....	908
HYALITHE.....	909
PEINTURE SUR VERRE.....	909
PRODUCTION ARTIFICIELLE DES MINÉRAUX.....	910
Historique.....	910
MÉTHODES D'EBELMEN.....	917
Crystallisation par dissolution (voie sèche).....	917
Précipitation par voie sèche.....	921
MÉTHODES DE M. DAUBRÉE.....	921
Décomposition des chlorures par l'eau à une température élevée.....	921
Réaction des chlorures en vapeurs sur les bases qui entrent dans la composition des roches.....	923
Production des silicates anhydres et cristallisés par l'action de l'eau suréchauffée..	924
MÉTHODE DE M. DE SÉNARMONT.....	927
Métaux natifs.....	932
Arsenic natif.....	933
Oxydes.....	934
Quartz.....	934
Fer oligiste.....	935
Carbonates.....	936
Magnésie carbonatée.....	937
Fer carbonaté.....	937
Manganèse carbonatée.....	938
Cobalt carbonaté.....	938
Nickel carbonaté.....	938
Zinc carbonaté.....	938
Malachite.....	939
Sulfates.....	939
Baryte sulfatée.....	940
Fluorures.....	940
Chaux fluatée.....	940
Sulfures.....	940
Réalgar.....	941
Antimoine sulfuré.....	942
Antimoine oxysulfuré.....	942
Bismuth sulfuré.....	942
Pyrite.....	942

Manganèse sulfuré.....	943
Hauérite.....	943
Cobalt sulfuré.....	943
Nickel sulfuré.....	943
Blende.....	944
Cuivre sulfuré.....	944
Pyrite cuivreuse.....	944
Arséniosulfure et antimoniosulfure.....	946
Mispickel.....	946
Argent rouge.....	947
Argent rouge arsenical.....	947
Argent rouge antimonial.....	948
MÉTHODE DE DUROCHER.....	949
Production de sulfures métalliques et autres composés par des courants de vapeurs.....	949
MÉTHODE DE M. FREMY.....	951
Production des sulfures par l'action du sulfure de carbone sur les oxydes à une température élevée.....	951
MÉTHODES DE MM. H. DEVILLE ET H. CARON.....	953
Reproduction des apatites et des wagnérites par la fusion des phosphates dans les chlorures à une température rouge.....	953
Réaction mutuelle des fluorures métalliques volatils et des composés oxygénés fixes et volatils.....	955
MÉTHODE DE MM. DEVILLE ET TROOST.....	958
Reproduction des sulfures métalliques de la nature par la réaction d'un courant très-lent d'hydrogène sur les sulfures amorphes.....	958
MÉTHODES DE M. H. DEVILLE.....	960
Action d'un courant très-lent d'acide chlorhydrique sur les oxydes métalliques.....	960
Réaction du fluorure de silicium sur les oxydes.....	961
MÉTHODES DE M. H. DEBRAY.....	966
Réaction des carbonates métalliques sur les dissolutions d'acide phosphorique et d'acide arsénique.....	966
Production de quelques oxydes cristallisés par la calcination à une haute température d'un mélange de sulfates métalliques et de sulfates alcalins.....	967
MÉTHODES ÉLECTRO-CHIMIQUES DE M. BECQUEBEL.....	968
Composés insolubles cristallisés obtenus au moyen d'actions lentes, dans lesquelles l'électricité joue ordinairement le principal rôle.....	968
Des protoxydes, protochlorures métalliques, chlorures basiques cristallisés.....	970
Des chlorures, iodures, bromures, cyanures, sulfures, etc., doubles.....	971
Formation de divers composés insolubles cristallisés en vertu d'actions lentes produites au contact de substances minérales et de dissolutions salines.....	973
Des actions lentes sous les influences combinées de la chaleur et de la pression.....	976
FORMATION CONTEMPORAINE DES ZÉOLITHES RECONNUE PAR M. DAUBRÉE.....	984
TABLEAU DES MINÉRAUX REPRODUITS ARTIFICIELLEMENT PAR VOIE SÈCHE OU PAR VOIE HUMIDE.....	988
TABLE DES MATIÈRES.....	1015

FIN DE LA TABLE DU SECOND VOLUME.



00033519

