



**BIBLIOTECA CENTRALA
A
UNIVERSITATII
DIN
BUCUREŞTI**

No. Curent 29998 Format II
No. Inventar Anul
Secția Raftul

~~4444~~

53205

Dr ACHALME

DIRECTEUR DE LABORATOIRE A L'ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES

Les Edifices physico-chimiques

TOME III

LA MOLÉCULE MINÉRALE

DESSINS A LA PLUME DE
M. RAOUL LECLERC, ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DES BEAUX-ARTS



PAYOT, PARIS

LES ÉDIFICES PHYSICO-CHIMIQUES

TOME III

LA MOLÉCULE MINÉRALE



1947

LES ÉDIFICES PHYSICO-CHIMIQUES

Dans cette œuvre, absolument originale et nouvelle, l'auteur, partant de quelques postulats très accessibles, cherche à pénétrer la structure intime du monde extérieur et à en donner une représentation concrète, permettant une explication rationnelle des phénomènes chimiques et biologiques.

Cette série comprendra sept volumes qui paraîtront dans un court délai :

- Tome I. — L'ATOME. SA STRUCTURE, SA FORME (*Paru*).
- Tome II. — LA MOLÉCULE. ÉQUILIBRES ET RÉACTIONS CHIMIQUES (*Paru*).
- Tome III. — LA MOLÉCULE MINÉRALE. (*Paru*).
- Tome IV. — LA MOLÉCULE ORGANIQUE. .
- Tome V. — LA MOLÉCULE VIVANTE.
- Tome VI. — LES ÉTRES VIVANTS.
- Tome VII. — L'HOMME.

~~Inv. 1.28.527~~
Inv. 29998

D^r ACHALME

DIRECTEUR DE LABORATOIRE A L'ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES

LES ÉDIFICES PHYSICO-CHIMIQUES

TOME III

342.713

LA MOLÉCULE
MINÉRALE

AVEC DES DESSINS A LA PLUME DE

M. RAOUL LECLERC

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DES BEAUX-ARTS DE PARIS



PAYOT, PARIS
106, BOULEVARD ST-GERMAIN

1924

Tous droits réservés.

BIBLIOTECĂ CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCHARESTI

DATA

1956

29998

:

1961

L

B.C.U. Bucuresti



C32667

RC 394106

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

Copyright 1924, by Payot, Paris.

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION A L'ÉTUDE DES ESPÈCES CHIMIQUES

Avant d'entrer dans l'étude systématique des espèces chimiques, nous devons chercher à résumer brièvement l'ensemble des notions que nous avons développées au cours des deux premiers volumes de cet ouvrage.

Parmi ces notions, les unes sont classiques depuis long-temps ; d'autres ne le sont devenues que depuis peu ; d'autres, enfin, restent encore à l'état d'hypothèses personnelles, soumises à l'épreuve des faits.

I

L'ATOME

L'existence des électrons, c'est-à-dire des unités objectives d'électricité négative, comme composants universels de la matière, peut être considérée maintenant comme un fait définitivement acquis à la science.

La répartition dans la matière de ce que l'on nomme l'électricité positive est un peu moins nettement établie,

et l'idée a priori de la constitution purement électrique de la matière n'a pas peu contribué à retarder la connaissance objective de cet élément primordial en concentrant l'attention des savants sur la poursuite d'une abstraction plutôt que sur la recherche d'un objet réel.

Je crois avoir été le premier à identifier l'unité d'électricité positive avec l'ion positif d'hydrogène. Bien que rien ne soit plus désagréable — pour l'auteur comme pour le lecteur — que les réclamations de priorité, cette notion a assez d'importance, nous semble-t-il, pour que son historique soit fixé d'une manière définitive.

Or, dans la plupart des ouvrages modernes, on attribue son acquisition à Rutherford dont les travaux sur la question ont commencé en 1914¹.

Nous croyons abréger cette discussion en nous bornant à citer la phrase suivante que l'on trouvera page 62 dans *Électronique et Biologie*, paru en 1912 : « Nous connaissons bien les éléments négatifs qui ne sont autres que les électrons ou atomes d'électricité libre. La nature des masses positives est moins certaine. Néanmoins tous les faits connus sont conciliables avec l'hypothèse suivant laquelle il existe une unité d'électricité positive qui est l'atome matériel d'hydrogène. Cette unité d'électricité positive serait donc en même temps l'unité de matière... »

Il est donc bien établi que la matière — dans le sens large du mot — est un agrégat d'unités concrètes ; les unes

1. Citons, par exemple, Lepape (*La discontinuité et l'unité de la matière*, page 28) : L'atome d'électricité positive s'identifie très vraisemblablement, suivant l'hypothèse hardie que Sir E. Rutherford a émise en 1914, avec le noyau atomique de l'hydrogène.

transportent l'électricité négative et on les nomme électrons ; les autres, d'une masse gravifique beaucoup plus grande, servent de support à l'électricité positive et correspondent à ce qu'en chimie on connaît sous le nom d'ion positif d'hydrogène, H^+ . Pour la facilité du langage, nous avons désigné ce dernier élément sous le nom d'unité de matière.

II

Malgré quelques divergences, de forme plutôt que de fond, la théorie atomique peut être considérée comme universellement admise et l'expérimentation a montré la multiplicité des éléments primordiaux — les atomes — dont sont composées les espèces chimiques.

Sauf celui de l'hydrogène, l'atome de chaque élément — c'est-à-dire la plus petite quantité de cet élément pouvant entrer dans une combinaison — *est donc constitué lui-même par un agrégat d'unités de matière et d'électrons.*

La force qui les unit est l'attraction électrostatique à laquelle s'ajoute sans doute, suivant notre hypothèse, entre les unités de matière un certain degré d'attraction, dont le mode de propagation diffère de celui qui régit la répulsion électrostatique.

Pour connaître dans son détail la structure intime de chaque espèce atomique et s'en former une idée objective, il faut déterminer : 1^o *le nombre des unités de matière entrant dans la constitution de l'atome* ; 2^o *le nombre d'électrons* ; 3^o *leur mode de juxtaposition dans l'espace, c'est-à-dire la forme de l'atome.*

On est maintenant à peu près d'accord sur le nombre d'unités de matière c'est-à-dire d'ions H^+ , composant les atomes de chaque élément. Ce nombre est égal à celui que des merveilles de précision expérimentale avaient déterminé sous le nom de poids atomique; ce nombre exprime la masse relative des atomes par rapport à l'un d'eux, l'atome d'oxygène, qui lui-même pèse environ 16 fois plus que l'atome d'hydrogène.

Nous espérons ne pas avoir été étranger à l'affirmation de cette notion capitale. Donnant une forme nouvelle à la règle de Prout, que les recherches de Stas avait battue en brèche, nous avons cherché à établir, d'après des calculs de probabilité, que les poids atomiques de tous les éléments avaient comme commune mesure l'unité, c'est-à-dire étaient les multiples entiers du poids atomique de l'hydrogène. Notre foi dans les arguments que nous invoquions était telle que nous n'hésitions pas à attribuer certaines décimales, inexplicables par des erreurs d'expérience, à un mélange de corps, doués de propriétés voisines sinon identiques malgré une différence dans leurs poids atomiques. Nous avons formulé cette hypothèse dès 1912 à propos du chlore, bien avant que la découverte des *corps isotopes* qui se sont multipliés depuis, soit venue lui apporter une vérification inattendue.

III

La même unanimité ne règne pas encore en ce qui concerne le nombre des électrons.

Les physiciens ont introduit dans la science le postulat

de l'atome électriquement neutre. Cette notion ne repose sur aucun fait expérimental, ni sur aucune déduction logique; elle ne nous semble pas répondre à la réalité. Pour nous, au contraire, *les atomes possèdent toujours une charge positive* et ce qu'on nomme leur valence, c'est-à-dire leur capacité de combinaison avec un nombre déterminé d'autres atomes univalents, est mesurée par l'excédent des charges élémentaires positives sur les charges élémentaires négatives intraatomiques. En somme, pour les premiers, l'atome est un agrégat de charges élémentaires positives et négatives en équilibre électrostatique; pour nous, cet équilibre est incomplet et *il reste toujours un excédent de charges positives*.

Le nombre d'électrons entrant dans la constitution d'un atome doit, de toutes manières, être déduit du nombre des unités positives. Pour les partisans de l'atome neutre, les électrons sont forcément en nombre suffisant pour neutraliser électriquement les charges élémentaires positives qui correspondent — nous l'avons vu plus haut, — aux unités de matière. Si l'on admet qu'unités de matière et électrons possèdent des charges égales et de signe contraire, le calcul est simple: le nombre des électrons est égal au nombre des unités de matière, c'est-à-dire au poids atomique.

Mais des recherches expérimentales ont permis de déterminer avec une précision suffisante le nombre réel des électrons et il se trouve que le chiffre obtenu est *voisin de la moitié du poids atomique*. Dans ces conditions, pour sauver la théorie, on a admis: 1^o que tous les électrons intraatomiques ne prennent pas part aux phéno-

mènes physiques qui permettent ce dénombrement, 2° que le nombre de ceux qui sont décelables par les méthodes expérimentales employées est représenté par le rang qu'occupe l'élément considéré dans la série de Mendeléeff, rang que l'on désigne sous le nom de *nombre atomique*, 3° que le nombre total des électrons étant égal au poids atomique par suite de la neutralité de l'atome et de l'identité dans la valeur numérique des charges positives et négatives, le nombre des électrons dissimulés est représenté par la différence entre le poids et le nombre atomiques.

Évidemment, ces propositions n'ont de valeur que si, au postulat de l'atome neutre, on ajoute le postulat de l'identité dans la valeur quantitative des charges. Or, *nous ne connaissons aucune mesure qui permette d'affirmer cette identité*. Tous les faits expérimentaux peuvent s'expliquer facilement *si l'on attribue à l'électron une valeur absolue, double de celle de l'unité de matière*. Certains faits, tels que la perte simultanée de la double charge positive des rayons α , ne peuvent même, à notre avis, s'expliquer autrement.

Si l'on admet cette valeur double de la charge de l'électron, plus n'est besoin de décrire des électrons décelables et des électrons dissimulés ; le nombre d'électrons intra-atomiques correspond à celui qui a été indiqué par les méthodes expérimentales directes et est *voisin* de la moitié du poids atomique. Il faut, en effet, tenir compte de ce que, d'après notre hypothèse, l'atome possède un excédent de charges positives et qu'ainsi on doit déduire de cette moitié, la moitié de cet excédent. Nous avons indiqué plus

haut et croyons avoir établi dans le premier volume de cet ouvrage que le nombre des unités de matière en excès dans l'atome correspond à la valence maxima de l'élément considéré. Le chiffre qui représente le nombre des éléments intraatomiques est donc exprimé par *la moitié du poids atomique, moins la moitié de la valence maxima* c'est-à-dire par la formule $\frac{1}{2} A - \frac{1}{2} V$ ou $\frac{A - V}{2}$. Il est intéressant de constater que l'on obtient ainsi un accord suffisant avec le nombre atomique qui prend ainsi une valeur à la fois concrète et rationnelle,

IV

Cette divergence d'idées entre les idées classiques et les nôtres devient encore plus sensible lorsqu'il s'agit d'attribuer une forme à cet agrégat d'électrons et d'ions H^+ .

Dans un supplément au deuxième volume de cet ouvrage, nous avons fait assez longuement le procès de l'atome système planétaire pour ne pas avoir à y revenir ici. A cette conception, *soi-disant dynamique*, mais qui a pour base l'existence d'un *noyau éminemment statique*, dans lequel se trouveraient concentrées toutes les masses positives unies à un nombre très arbitraire d'électrons indécelables par tout mode expérimental, nous avons opposé un modèle, bien antérieurement décrit, qui comporte *un élément statique*, constitué par la fixité relative de chaque unité par rapport aux autres, et *un élément dynamique*, correspondant aux oscillations des électrons et des unités de matière autour de leurs positions fixes.

Pour déterminer la forme géométrique des atomes, nous manquons évidemment de données aussi solides que celles sur lesquelles nous avons fondé nos hypothèses précédentes. Nous devons même avouer que, primitive-ment, nous n'avions conçu nos modèles atomiques que dans un but pédagogique ; nous espérions mieux fixer les idées des commençants en leur fournissant des images qui leur représentent d'une manière concrète les principales propriétés des éléments : poids atomique, valence, volume relatif et principalement les affinités qui existent entre certains d'entre eux et permettent de les grouper en familles naturelles.

Cette notion *de familles naturelles de corps simples* est de la plus haute importance pratique, et il est intéressant de connaître que des groupements de cet ordre avaient pu être effectués avant même que Béguyer de Chancourtois ait signalé la coïncidence périodique de cette analogie de propriétés si l'on range les divers éléments suivant l'ordre des poids atomiques croissants. Le mérite de Mendeléeff fut d'avoir développé l'idée esquissée par le chimiste français et de lui avoir donné la forme d'une table à double entrée, exprimant la loi périodique qui porte son nom. Cette table a été souvent remaniée en raison d'invraisemblances chimiques vraiment excessives ; mais la découverte d'éléments nouveaux, qu'elle avait permis de prévoir, en font toutefois une base des plus précieuses pour le groupement des éléments.

La loi périodique ne doit pas néanmoins faire négliger une autre donnée sur laquelle nous avons cru utile d'at-tirer l'attention. Les poids atomiques des éléments d'une

même famille présentent des écarts qui sont à peu près constants pour toutes les familles naturelles. Ainsi le premier ou les deux premiers écarts sont exprimés par le nombre 16 ; ensuite nous relevons un écart de 44 à 48 ; enfin le poids atomique du dernier élément de la famille excède de 88 le poids de l'élément précédent. Ces rapports numériques sont fort suggestifs et nous ont fourni un élément important pour la construction rationnelle de nos modèles d'atomes.

Le tableau (v. page 16), établi suivant le principe émis par Béguyer de Chancourtois, met en évidence d'une part la loi périodique et le groupement en familles naturelles, d'autre part la quasi-constance des écarts entre les poids atomiques des éléments appartenant à une même famille. Enfin il montre les affinités qui existent entre plusieurs familles par suite de la constance de l'écart entre les poids atomiques des éléments de même rang. Par exemple, les métaux alcalinoterreux correspondent aux corps de la famille de l'oxygène en y ajoutant le nombre 8 ; le poids atomique des métaux alcalins peut être obtenu en ajoutant 3 au poids atomique des gaz rares, etc. Nous pouvons ainsi réunir les familles en groupes naturels et c'est après ce travail préparatoire que nous avons pu aborder l'étude morphologique des atomes.

La fécondité des études stéréochimiques, pourtant pratiquement limitées aux composés du carbone, nous a encouragé dans cette voie. Néanmoins, dès les premiers pas, nous fûmes arrêté lorsque nous voulûmes généraliser les notions classiques, acquises à la suite des travaux de Lebel et de Vant'hof. Si l'on admet avec eux que les

valences sont dirigées suivant les sommets d'un polyèdre, c'est-à-dire que, pratiquement, les corps s'unissent entre eux par leurs angles solides, nous ne pouvons concevoir des corps géométriques possédant moins de sommets qu'un tétraèdre, c'est-à-dire ayant un, deux, trois sommets correspondant aux éléments uni, bi, trivalents. D'autre part, si nous voulons réaliser de tels édifices, nous ne pouvons pas ne pas être frappés de leur fragilité. Nous sommes donc amené, par un raisonnement des plus simples, à supposer que les atomes s'assemblent par *juxtaposition de certaines de leurs faces* et que l'analogie de la configuration de ces faces que nous désignerons sous le nom de surfaces de combinaison est un des caractères spécifiques des atomes appartenant à une même famille.

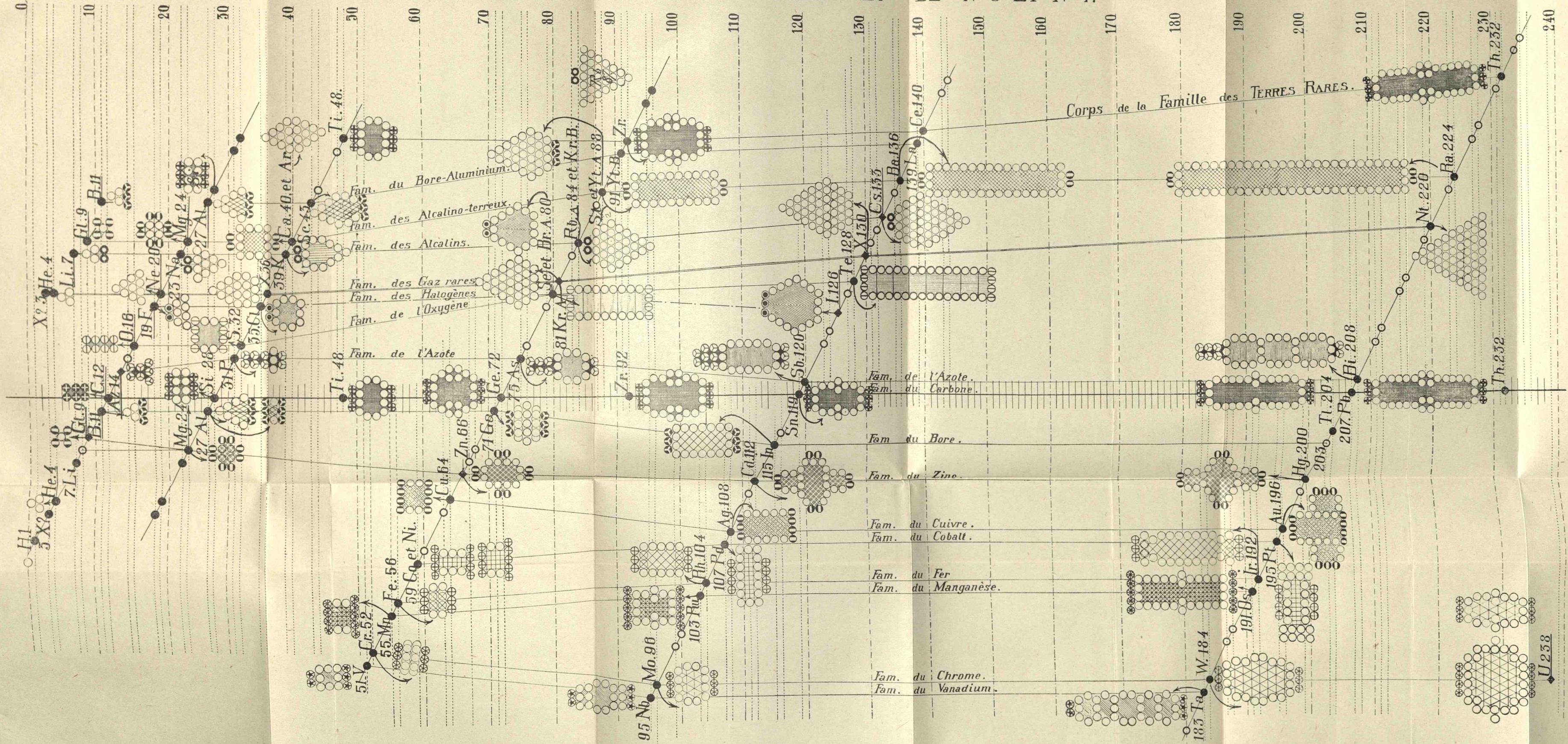
La forme de l'unité de matière s'impose à l'esprit. Par suite de l'absence de toute cause d'asymétrie, nous pouvons représenter l'atome d'hydrogène par une sphère, impénétrable et pesante. Quant à l'électron, tout indique ses rapports étroits avec l'éther ambiant. Pour des raisons que nous développerons plus tard, nous le considérons comme un tourbillon d'éther, ayant ainsi un sens gyrateur, c'est-à-dire, un pôle nord et un pôle sud.

Telles sont les bases rationnelles qui nous ont permis de construire des modèles atomiques, d'un maniement facile, évoquant d'une manière concrète l'ensemble des caractères que l'expérience permet d'attribuer à chaque élément. Nous renvoyons pour les détails à la seconde partie de notre premier volume.

Les modèles que nous avons établis d'après ces données, n'ont pas la prétention d'être imposés comme des dogmes.

TABLEAU DES CORPS SIMPLES

DÉMONSTRATION DES LOIS D'ÉCART, DE PÉRIODICITÉ ET DE $N+3$ ET $N+4$.



On ne saurait toutefois leur refuser une valeur représentative et pédagogique. Ils méritent peut-être une confiance plus grande encore : car leur utilisation nous a permis de prévoir un certain nombre de faits, ultérieurement vérifiés. Citons, entre autres exemples, la détermination d'un corps X 36 appartenant à la famille des gaz rares et très proche parent de l'argon. Ce corps a été découvert depuis et décrit comme un isotope de l'argon.

Aussi des esprits de parti pris peuvent taxer nos modèles de fantaisistes, tout en décrivant pour leur compte le nombre d'électrons distribués dans les différents niveaux (?) de couches (?) dont ils considèrent comme négligeables de démontrer la réalité, ce dernier mot n'ayant pas de sens pour eux. Nous nous contenterons de leur opposer leurs principes en matière de vérité scientifique et de leur poser la question suivante : *Les modèles planétaires sont-ils plus commodes que les nôtres pour représenter et expliquer les phénomènes chimiques ?* Nous fiant à leur impartialité, nous attendrons patiemment leur réponse.

V

LA MOLÉCULE

32667

Nous voilà donc munis d'un certain nombre de notions objectives sur les atomes des éléments chimiques. *La chimie proprement dite a surtout pour but l'étude des molécules.* Nous ne saurons trop insister sur l'importance de la notion moléculaire qui est totalement sacrifiée à la

Dr ACHALME, III.

2



notion atomique dans les recherches et même le langage des physiciens.

La molécule est la plus petite quantité d'un corps pouvant exister à l'état libre. Par définition, elle est électriquement neutre, puisque toutes les fois qu'on se trouve en présence d'une parcelle de matière électrisée, on lui donne les noms d'ion, positif (cation) ou négatif (anion) suivant sa charge. Si l'on brise une molécule, on obtient dans certains cas d'autres molécules neutres (dissociation) ; mais, le plus souvent, cette rupture donne naissance à des fragments porteurs de charges complémentaires dont la réunion sous l'influence de l'attraction électrostatique peut reconstituer la molécule primitive, ou, en s'unissant à d'autres ions de charge inverse, former des molécules nouvelles.

Pour les partisans de l'atome neutre, ces phénomènes sont totalement incompréhensibles. En partant des atomes neutres, la construction de la molécule la plussimple, celle de l'hydrogène, est une impossibilité logique : car on se demanderait en vain quelle est la cause réelle de la réunion des deux atomes neutres qui la composent et quelle est la force les maintenant unis assez solidement pour que *la rupture de la molécule soit le facteur le plus important de la résistance chimique*. D'autre part, si l'on brise une molécule d'hydrogène, les deux fragments sont électrisés ; le fait est constant et incontesté. On est donc obligé d'admettre que le lien unissant les deux atomes, c'est-à-dire le lien moléculaire, est plus résistant que le lien qui unit au noyau atomique le seul électron gravitant autour de lui, c'est-à-dire que le lien atomique. Dans ces conditions, la notion d'atome disparaît complètement.

VI

Frappé de l'absurdité des résultats — seul criterium de la valeur d'un postulat — auxquels conduit la notion de l'atome neutre, nous avons émis, dès 1911, une théorie moléculaire personnelle qui nous a toujours satisfait dans nos recherches et a été toujours pour nous un guide fidèle et précieux.

Notre hypothèse a, du moins, le mérite de la simplicité. Nous avons admis plus haut que les atomes des divers éléments possèdent une charge positive et que cette charge est égale à la valence maxima de l'élément considéré. Pour rétablir la neutralité moléculaire, il suffit d'ajouter aux atomes positifs un nombre d'électrons égal à la moitié des valences en présence dans les atomes formant la molécule.

Parmi ces électrons moléculaires, les uns peuvent neutraliser deux charges appartenant au même atome; ce sont les électrons extraatomiques. Mais le plus souvent les valences neutralisées par un même électron appartiennent à deux atomes différents, ce sont les électrons interatomiques qui unissent les uns aux autres les atomes d'une même molécule et constituent ainsi d'une manière concrète les liens moléculaires.

Cette manière de représenter les phénomènes a, pour les chimistes, l'avantage de les fixer définitivement sur la notion de *valence*. Cette notion capitale avait été ébranlée par l'étude approfondie des phénomènes moléculaires. L'existence même de certains corps semblait incompatible avec la fixité de la valence. Un des exemples

les plus typiques est celui de l'oxyde de carbone. Puisqu'il s'agit d'un gaz, on est bien certain de son poids moléculaire : 28, et l'on sait ainsi que sa molécule est formée par l'union d'un atome de carbone, élément quadrivalent avec un atome d'oxygène, élément bivalent. On a donc voulu expliquer la formation de cette molécule soit par la diatomicité possible du carbone, soit par la tétratomicité de l'oxygène. Ces deux hypothèses sont aussi peu satisfaisantes l'une que l'autre; car toute la chimie organique est fondée sur la quadrivalence du carbone, et la partie la plus importante de la chimie minérale, l'étude des corps oxygénés, s'écroulerait si l'on contestait la bivalence de l'oxygène.

Le problème est d'autant plus troublant que certains éléments de la famille de l'azote sont tantôt trivalents, tantôt quintivalents; que la molécule d'acide fluorhydrique F^2H^2 ne saurait s'expliquer par l'univalence constante des halogènes, etc. De même, certaines associations atomiques, formées par la juxtaposition de deux atomes du même élément, présentent des valences nettement différentes. Ainsi, le groupe Fe^2 est quadrivalent dans toute une série de composés et sextivalent dans une autre.

Il est certain que ces faits bien établis devaient amener à admettre l'existence de valences variables. Mais la pente est glissante lorsqu'il s'agit de définir une abstraction sans base concrète et la notion de valence s'estompa progressivement. Le dernier coup lui fut porté par la théorie de l'atome, système planétaire,

Il sembla tout naturel à ses partisans, plus physiciens que chimistes, que leur système puisse perdre ou acquérir

un, deux, trois, quatre électrons satellites et devenir ainsi un ion positif ou négatif uni, bi, tri ou quadrivalent. La notion de valence disparaît ainsi, en même temps, du reste, que la notion d'atome. Cet édifice, particulièrement solide, puisque les forces dont nous pouvons disposer dans nos laboratoires n'ont aucune prise sur lui, devient un agrégat tellement instable que, sauf cas exceptionnels (gaz rares, vapeurs des métaux de la famille du zinc), *on ne peut jamais le rencontrer intact dans les réactions*. La simple solution d'un sel détermine la rupture de la molécule en donnant naissance à un atome métallique possédant une charge positive, et un atome métalloïdique ou un radical d'acide présentant une charge négative. *L'atome neutre, c'est-à-dire sans valence chimique, est une création purement spéculative, n'ayant aucune existence concrète et ne pouvant servir de fondement à la construction d'une chimie rationnelle.*

VII

Nos convictions sur ce point sont radicalement opposées à ces dogmes qu'un groupe de physiciens voudrait imposer aux chimistes. Pour nous, l'atome est un agrégat éminemment stable. Les manifestations de son instabilité relative, lorsqu'il atteint un certain volume limite, sont, suffisamment violentes, dans les explosions radioactives, pour rendre invraisemblable que l'acquisition ou la perte d'un ou plusieurs électrons puisse être considérée comme un phénomène négligeable.

Mais si l'atome est un être concret stable; *ses propriétés doivent être également stables*. La valence ou mieux l'atomaticité de chaque élément, résultant de la constitution même de l'atome, est donc fixe. Si, dans les phénomènes chimiques, elle peut sembler variable, il ne s'agit là que de la *valence apparente et non de la valence réelle*. Cette divergence doit disparaître par une analyse concrète des équilibres et des réactions chimiques.

L'explication en devient lumineusement simple si l'on adopte l'hypothèse des *électrons extra et interatomiques*. Toutes les difficultés, toutes les invraisemblances des valences variables disparaissent aussitôt.

Un électron accolé à un atome neutralise deux de ses valences et la structure de l'oxyde de carbone devient immédiatement logique. L'atome de carbone reste quadri-valent : il échange deux de ses valences avec l'atome d'oxygène bivalent au moyen de deux électrons interatomiques et les deux autres valences sont saturées par un électron extraatomique.

Les propriétés un peu paradoxales des atomes appartenant à la famille des halogènes deviennent facilement explicables. Leur valence réelle est 3; mais deux de ces valences sont habituellement neutralisées par un électron extraatomique et l'atome fonctionne alors comme univalent. Toutefois, les deux autres valences peuvent entrer en action et produire la fixation d'atomes sur une autre surface de combinaison par l'insertion de deux électrons interatomiques. De cette manière, on conçoit facilement que la molécule d'acide chlorhydrique soit ClH , $|\text{Cl}-\text{H}$, et la molécule d'acide fluorhydrique F^2H^2 , $\text{H}-\text{F}=\text{F}-\text{H}$.

La valence variable des groupes atomiques tels que Fe^2 , Mn^2 , Cr^2 , etc., s'explique d'une manière parfaitement logique par l'hypothèse des électrons interatomiques. On sait, par l'histoire de la chimie organique, qu'un atome de carbone peut échanger avec un autre atome de carbone, une valence dans les composés saturés, deux dans les composés éthyléniques, trois dans les composés acétyléniques. Il est donc parfaitement admissible que des atomes métalliques puissent être unis par un nombre variable d'électrons interatomiques. Fe^2 peut donc être formé de deux atomes quadrivalents de fer, unis par deux électrons et être quadrivalent $= \text{Fe} = \text{Fe} =$ ou par un seul et être sexvalent $= \text{Fe} = \text{Fe} = =$. Il en est ainsi des autres atomes métalliques qui peuvent donner des séries complètes de composés.

VIII

Ainsi que nous l'avons montré dès 1911, *l'hypothèse des électrons interatomiques donne des phénomènes d'électrolyse une explication concrète*. On peut se représenter un conducteur métallique comme un réservoir d'électrons. Au pôle négatif, les électrons s'accumulent en excès ; ils sont raréfiés au pôle positif. Les ions positifs, se rendant au pôle négatif, y cueillent, pour ainsi dire, le nombre d'électrons nécessaires à la constitution d'une molécule neutre. Les ions négatifs, au contraire, cèdent au pôle positif leurs électrons en excès, d'où les remaniements moléculaires qui se produisent fréquemment à l'anode

(V. vol. II, fig. 5 à 15). Cette explication, si simple et si objective des phénomènes électrolytiques est un des meilleurs arguments en faveur de la *réalité* des électrons interatomiques.

Il en est de même des phénomènes catalytiques qui perdent leur caractère mystérieux si l'on n'y voit que l'apport ou le retrait d'électrons interatomiques sous l'action de certains corps dits catalyseurs, ces derniers empruntant ensuite au milieu ambiant les éléments nécessaires au rétablissement de leur neutralité électrique. Les actions catalytiques sont donc des réactions chimiques dans lesquelles il y a entre le catalyseur et le catalysé échange non d'atomes mais seulement d'électrons interatomiques. Cet échange peut se faire en deux temps avec la production d'un corps intermédiaire, mais ce n'est pas là une nécessité.

Les phénomènes de catalyse lumineuse sont de même clairement expliqués par le départ d'un électron interatomique, provoqué par la résonance de vibrations lumineuses possédant une période déterminée.

La division des molécules en fermées, continues et diffuses (Vol. II, chap. III) vient apporter à la compréhension de ces phénomènes un élément nouveau. Nous verrons plus tard (Vol. V) quel secours apporte cette notion à la solution de problèmes compliqués tel que la structure des colloïdes.

Nous ne saurions insister ici sur le rôle des électrons interatomiques dans l'explication concrète de certaines propriétés physiques des molécules (réfraction moléculaire, capacité calorifique, etc.). La loi de Dulong et

Petit, les différentes lois qui régissent les équilibres et les réactions chimiques deviennent plus facilement accessibles, si l'on cherche à réaliser objectivement les phénomènes dont l'étude est l'objet de la statique et de la dynamique chimique.

Le problème de la constitution de la matière est, en effet, loin d'être entièrement contenu dans l'étroit horizon de la structure atomique et les possibilités pratiques ne consistent pas seulement dans la libération des forces intraatomiques que tous les articles de vulgarisation ont évaluées en chiffres impressionnants.

La connaissance de la nature réelle des liens interatomiques est au moins d'une aussi grande importance. *Toute la chimie n'est que remaniement de molécules c'est-à-dire changements dans les liaisons entre atomes.* Déterminer la nature concrète de ces liens, c'est faire passer la chimie de la phase empirique à la phase rationnelle.

IX

LES ESPÈCES CHIMIQUES

La meilleure définition de l'espèce chimique a été, croyons-nous, donnée par Chevreul qui écrivait en 1823 : « *Dans les corps composés, l'espèce est une collection d'êtres identiques par la nature, la proportion et l'arrangement des éléments.* »

Étudions les trois termes de cette définition : la nature des éléments est déterminée par les espèces atomiques

entrant dans la composition de la molécule. Chaque atome conserve dans la molécule ses propriétés propres qu'on nomme propriétés atomiques. Il en résulte pour la molécule un certain nombre de caractères spécifiques. Aux familles naturelles d'atomes, correspondent des familles naturelles de molécules et c'est dans la nature même des éléments, comme nous allons le voir, que l'on peut trouver la meilleure base pour la classification des molécules.

La proportion des éléments correspond au nombre relatif d'atomes appartenant à chacune des espèces atomiques réunies dans l'édifice moléculaire. Lorsque les mêmes atomes se combinent en nombres différents, conformément à la loi des proportions multiples, les divers corps composés ainsi formés, constituent des groupes naturels auxquels correspond, surtout en chimie minérale, une certaine analogie de propriétés (acides du soufre, oxydes d'un même métal, etc.). Toutefois, les composés du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote sont si nombreux que leur étude particulière constitue une branche entière de la chimie, la chimie organique, dans laquelle l'analyse élémentaire qui détermine cette proportion serait un guide peu sûr dans la classification des innombrables composés de ces quatre éléments. Comme nous l'avons vu en étudiant l'isomérie, c'est alors l'arrangement relatif des atomes qui domine les caractères de l'espèce chimique.

Il est vraiment remarquable que Chevreul ait donné une telle importance à la notion d'arrangement des éléments à une époque où l'isomérie naissait à peine dans la science. On voit, en effet, apparaître pour la première

fois chez un chimiste, la préoccupation de la morphologie de la molécule qui commençait à intéresser les cristallographes et qui représente le problème capital, encore incomplètement résolu, de la science chimique.

X

On ne saurait trop insister sur la valeur de cet axiome chimique : « *Les molécules de corps composés d'éléments, dont la nature, la proportion et l'arrangement sont identiques, présentent la même forme.* » La morphologie de la molécule est donc un des caractères les plus importants d'une espèce chimique.

La foi accordée par Pasteur à cette proposition a été la cause efficiente d'une de ses plus belles découvertes, celle de la dyssymétrie moléculaire et de l'existence d'un acide tartrique droit et d'un acide tartrique gauche. On peut donc la considérer comme un guide sûr dans la détermination de la morphologie moléculaire.

Pour des esprits peu avertis, la cristallographie semblerait pouvoir nous renseigner directement sur la forme de la molécule. Néanmoins, si l'on cherche à réaliser, on voit qu'elle ne peut fournir que des indications indirectes. La forme d'un cristal obéit à la loi de Curie et n'a d'autre fin que de réunir *le plus grand nombre possible de molécules dans le plus petit espace possible*. Évidemment la forme de la molécule est un facteur important dans la détermination de la forme du cristal; mais une analogie entre une forme et l'autre n'est nullement nécessaire.

Nous renverrons à la comparaison de la caisse destinée à renfermer un grand nombre d'objets identiques. La forme la plus avantageuse de la caisse ne sera pas nécessairement celle d'un des objets qu'elle est destinée à contenir.

Toutefois, certains phénomènes cristallographiques peuvent être d'un certain intérêt dans la détermination des formes relatives de deux espèces distinctes. Deux molécules formées d'éléments de forme ou de volume voisins, en même nombre et arrangés de même manière, pourront cristalliser ensemble et présenter des caractères *d'isomorphisme*. Néanmoins, il ne faut pas demander à cette notion plus qu'elle ne peut donner. Par exemple, de l'isomorphisme des permanganates et des perchlorates, on est en droit de déduire que l'arrangement des quatre atomes d'oxygène qui entrent dans la composition moléculaire de ces deux espèces chimiques est assez analogue pour contrebalancer la différence de forme entre l'atome de chlore et celui de manganèse; mais, en fait, elle n'autorise nullement à créer, pour les besoins de la théorie, entre le chlore et le manganèse, un lien de parenté qui ne se manifeste par aucun autre phénomène.

Si l'isomorphisme rapproche des molécules de forme analogue, bien que formées d'éléments différents, le *dimorphisme*, au contraire, sépare des molécules que leur composition élémentaire pourrait faire supposer identiques. La rigidité des systèmes cristallins semble éléver une barrière entre deux espèces chimiques cristallisant dans des systèmes différents; on pourrait donc croire à des différences profondes entre deux carbonates de chaux naturels, tels que la calcite et l'arragonite qui sont les

types habituellement cités de corps dimorphes. Si l'on va au fond des choses, on voit que cette opinion serait fort exagérée. Comme le fait remarquer Pasteur, il s'agit là de cas limites et les angles des cristaux sont très voisins les uns des autres. Comme dans la plupart des phénomènes naturels, il existe une transition insensible entre les deux formes et la scission entre les systèmes cristallins n'est pas aussi nette que le voudraient certains esprits géométriques. L'existence de l'isodimorphisme, signalée par Laurent, peut être invoquée à l'appui de cette opinion.

Pour expliquer le dimorphisme, il peut donc suffire d'une très légère modification dans l'arrangement respectif des atomes, comme nous l'avons signalé à propos des différentes formes du carbonate de chaux et de l'isométrie dans la chimie minérale. Certains cas peuvent même s'expliquer par les conditions dans laquelle a eu lieu la cristallisation. L'augmentation d'une dimension de la molécule par rapport aux autres peut, en effet, résulter de l'action de la chaleur, par exemple, et donner naissance à un édifice cristallin qui peut devenir instable et tendre à se transformer en un autre lorsque les conditions de température se trouvent modifiées.

En somme, les phénomènes d'isomorphisme se présentent dans les molécules presque identiques; et il suffit de différences morphologiques très faibles pour provoquer le dimorphisme. Les études cristallographiques peuvent donc nous éclairer sur la morphologie relative des molécules, mais ne nous donne aucun renseignement direct sur leur forme réelle.

La *polarisation rotatoire*, lorsqu'elle est une propriété

moléculaire, c'est-à-dire lorsqu'elle est observée sur un corps dissous ou à l'état de vapeur, peut nous donner une indication précieuse sur la forme générale de la molécule. Elle correspond, comme l'a montré Pasteur, à un mouvement de torsion de la molécule sur elle-même, mouvement de torsion pouvant s'exercer de gauche à droite ou de droite à gauche et donner naissance à deux molécules, l'une lévogyre, l'autre dextrogyre; ces deux molécules sont symétriques à ce point de vue, mais identiques en ce qui concerne les autres propriétés.

XI

Les autres caractères spécifiques des molécules sont les uns chimiques, les autres physiques.

Les caractères chimiques, c'est-à-dire la manière dont se comporte une molécule dans les réactions chimiques, sont fonctions de deux facteurs principaux. Le premier consiste dans *la composition élémentaire de la molécule*; chaque atome, ou chaque groupe d'atomes présente des affinités propres qu'il manifeste dès que la rupture des liens intramoléculaires lui permet de les mettre en action pour la recherche d'un nouvel équilibre.

Mais le facteur principal est *la solidité même des liens interatomiques*. Cette solidité peut être étudiée dans sa valeur absolue: la molécule est en effet plus ou moins active chimiquement, suivant que sa rupture est plus ou moins facile. *La résistance chimique*, comme nous l'avons montré, consiste, en effet, principalement dans l'effort néces-

saire à la rupture des liens interatomiques qui unissent les atomes des molécules en présence.

Dans les molécules compliquées, l'étude de la solidité relative des diverses liaisons interatomiques ne présente pas moins d'importance. La molécule présente, en effet, *des points de moindre résistance*, qui peuvent varier suivant la nature des facteurs mis en jeu : ce sont là les points de rupture possibles de la molécule; et tout l'art du chimiste, principalement en chimie organique, consiste à rompre en un point déterminé plusieurs molécules d'espèces différentes et à en souder les fragments de manière à obtenir un nouvel édifice moléculaire, possédant les caractères spécifiques recherchés.

Pour être bien définies dans leurs constantes, les *propriétés physiques* des molécules n'en restent pas moins plus obscures dans leur déterminisme. Les conditions de leurs changements d'états (point de fusion, tension de vapeur, etc.) sont en rapport avec des forces de cohésion sur lesquelles nous ne possédons encore aucune donnée concrète. Les propriétés optiques (couleur, réfraction moléculaire, action polarisatrice), les propriétés organo-leptiques (odeur, saveur), la susceptibilité magnétique sont également des caractères identiques pour tous les corps appartenant à une même espèce moléculaire.

XII

Nous sommes ainsi amené à rechercher quel est le support *réel* de ces propriétés. Quelque minime que soit,

à l'échelle humaine, la portion d'espace occupé par l'atome et la molécule, on doit chercher à se représenter la structure de cet espace. Or l'image qui s'impose est celle d'un milieu continu, entourant de toutes parts des éléments discontinus : unités de matière et électrons.

Ce milieu continu ne saurait être autre que l'éther physique que les relativistes eux-mêmes, après l'avoir supprimé d'un trait de plume, se sont vus obligés de rétablir dans toutes ses prérogatives.

Mais les unités de matière — peut-être — et les électrons — certainement — agissent sur cet éther, considéré non comme une abstraction mais comme une substance et le modifie de telle façon que l'éther intraatomique et l'éther intramoléculaire sont sensiblement différents de l'éther interstellaire.

Il existe donc *un milieu atomique*, spécifique de chaque espèce atomique, et *un milieu moléculaire*, spécifique de chaque espèce moléculaire. Ce dernier est fonction d'abord de l'intégration des milieux atomiques, présents dans la molécule, puis des modifications dues à la présence, l'orientation, l'état de tension et de vibration, des électrons interatomiques qui unissent les atomes.

En dernière analyse, les caractères spécifiques des corps chimiques sont donc déterminés par l'état particulier de l'éther présent dans l'espace occupé par l'atome ou la molécule. La notion d'espèces atomiques ou moléculaires correspond à la constance de propriétés, due à la permanence du milieu continu. On peut donc dire — et nous verrons en biologie l'importance de cette proposition qui semble ici un truisme — qu'un atome ou une molécule

n'appartient pas à telle espèce parce qu'il possède telle ou telle propriété, mais qu'il possède telle ou telle propriété parce qu'il appartient à telle espèce.

XIII

Après avoir défini ce que nous entendons par espèce chimique, nous devons rechercher la méthode la plus claire pour la classification et l'étude des différentes espèces.

Nous croyons d'abord utile de maintenir la division pédagogique en chimie minérale et chimie organique. Toutefois, contrairement aux idées de Langmuir, nous ne croyons nullement à une différence fondamentale dans la structure des molécules appartenant respectivement à ces deux grandes divisions. Mais le développement énorme de la chimie organique, ses méthodes, les caractères et la solidité de certains groupements atomiques, que l'on a décrits sous le nom de fonctions organiques, nécessitent une étude particulière : les espèces chimiques qui en font l'objet sont à la fois simples par le petit nombre d'espèces atomiques entrant dans leur composition et compliquées par le nombre total d'atomes réunis le plus souvent dans une seule molécule.

Nous n'avons, du reste, nullement la prétention d'écrire ici un traité de chimie minérale suivi d'un traité de chimie organique. Ce serait, en effet, d'une témérité ridicule, que d'entreprendre la réunion en quelques pages des innombrables faits particuliers qui constituent

l'essence même des sciences chimiques. Notre ambition est plus modeste. Fidèle au titre général de notre ouvrage, nous chercherons surtout à *figurer une série de cadres* dans lesquels puissent venir prendre place, en un ordre logique, les molécules et les réactions chimiques qui s'imposent à l'attention des étudiants et des spécialistes.

Dans ce premier volume, consacré à l'étude des molécules minérales, nous avons eu surtout la clarté pour but et c'est pourquoi nous avons groupé les espèces suivant la complication croissante de leur molécule.

Dans chacun des chapitres, nous avons réuni en familles naturelles les molécules en nous basant sur la parenté qui caractérise les différentes familles atomiques. On se trouve ainsi en présence d'une table à double entrée dans laquelle une des divisions correspond à l'anion du corps, c'est-à-dire au fragment de molécule entraînant avec lui l'électron interatomique, et l'autre au cation c'est-à-dire au reste de la molécule.

XIV

Mais, nous dira-t-on, cette méthode d'exposition est empruntée aux sciences naturelles et la chimie est une science physique. Nous avouons de suite ne pas comprendre cette objection. L'étude de la nature est une ; la vérité scientifique est une ; ce sont les savants, et non la science, qui ont introduit, pour leur commodité, des méthodes différentes.

Si l'étude des lois chimiques s'apparente à la discipline

des sciences physiques, la systématique des faits particuliers et principalement le classement des espèces chimiques entrent plutôt dans le cadre des sciences naturelles.

Pour parvenir à la connaissance du monde extérieur, but ultime des sciences physiques et naturelles, on doit tendre, en effet, à faire converger les méthodes et non à en aggraver les divergences. Or deux disciplines dominent actuellement la recherche : l'une voit le progrès dans des abstractions successives, permettant l'intervention de l'analyse mathématique dans tous les phénomènes ; elle prétend à la rigueur absolue et, sûre de son appareil de transformation, elle ne se préoccupe pas toujours suffisamment de la qualité des matières premières qu'elle emploie.

L'autre, au contraire, s'attache à rester le plus possible en contact avec les faits. Plus confiante dans la rigueur des expériences que dans celle des calculs, elle cherche à se représenter d'une manière toujours plus concrète, l'ensemble des phénomènes connus et à supprimer le plus grand nombre possible d'intermédiaires — fussent les mots et les formules — entre la connaissance et l'objet.

Ces deux disciplines ne correspondent pas à deux attitudes, mais à deux psychismes différents. Vouloir soumettre à l'abstraction un cerveau dans lequel les images des objets dominent les images de mots et de symboles, vouloir imposer la représentation concrète des objets à un cerveau héréditairement enclin à l'abstraction, ce n'est pas former des esprits, mais les déformer.

Prétendre qu'une des deux disciplines est supérieure à

l'autre serait manifester un orgueil absolument anti-scientifique. L'une et l'autre ont formé des esprits supérieurs tels que Lamarck, Faraday, Pasteur, d'une part, Maxwell, Henri Poincaré, de l'autre.

Le thermodynamisme qui représente en chimie l'une de ces tendances parviendra-t-il plus vite à la vérité que l'atomisme qui représente l'autre? Je l'ignore : mais je sais bien que le problème de la constitution du monde extérieur ne sera complètement résolu que lorsque thermodynamistes et atomistes seront d'accord.

CHAPITRE PREMIER

LES HYDRURES

L'hydrogène et l'oxygène sont les agents chimiques à la fois les plus actifs et les plus répandus. Le premier est le type du corps simple électro-positif ; nous commencerons donc cette étude des molécules chimiques par celle des composés que forme l'hydrogène avec un autre corps simple.

Etat naturel.

La plus grande partie de l'hydrogène combiné l'est sous forme d'eau qui constitue bien entendu l'hydrure binaire le plus important et le plus répandu. Il existe néanmoins dans la nature quelques autres composés binaires de l'hydrogène. En dehors des carbures d'hydrogène qui peuvent se rencontrer à l'état gazeux sous forme de méthane, d'éthane, à l'état liquide ou solide formant les pétroles, les bitumes, etc., on trouve surtout les hydrures gazeux, à l'état naturel. Les acides halogénés chlorhydrique, bromhydrique, exceptionnellement fluorhydrique et plus rarement encore iodhydrique et sulfhydrique ont été signalés dans les fumerolles volcaniques. L'acide sulphydrique se dégage également des sources

sulfureuses. L'ammoniac se trouve en quantité minime dans l'atmosphère par suite de sa formation sous l'action de phénomènes électriques ou au cours de fermentations organiques, dans certaines eaux minérales, certains bitumes, ainsi que dans la terre arable. La décomposition des matières organiques peut également former des carbures d'hydrogène, de l'acide sulfhydrique et du phosphure d'hydrogène gazeux (feux follets). L'instabilité des hydrures métalliques fait que l'on n'en rencontre pas à l'état naturel.

Préparation.

Les hydrures peuvent se préparer :

1^o *En partant de deux corps simples.* Tel est le cas des halogènes : le fluor se combine à l'hydrogène à toutes

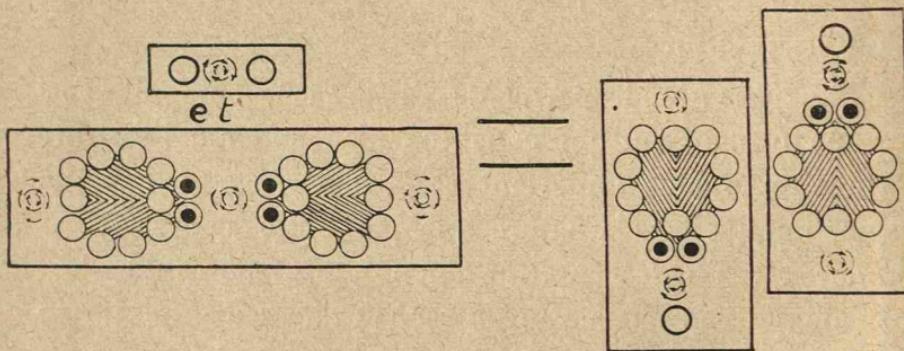


Fig. 1. — Formation de l'acide chlorhydrique par la combinaison de l'hydrogène et du chlore. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$.

températures ; le chlore à la température ordinaire sous l'influence de la lumière (fig. 1.) ; le brome au rouge ; la vapeur d'iode donne aux diverses températures des réactions d'équilibre par suite de la dissociation d'une partie de l'acide iodhydrique formé.

La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène commence à 180° (fig. 2) mais augmente rapidement de vitesse avec la température et devient explosive entre 550° et

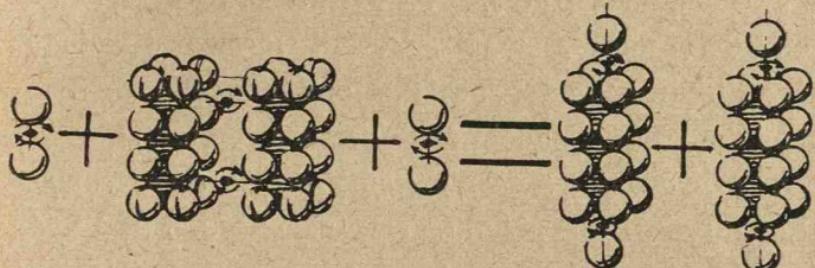


Fig. 2. — Formation de l'eau par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. $O^2 + 2H^2 = 2H^2O$.

800° . On obtient la formation d'acide sulfhydrique ou sélénhydrique à partir de 250° , de l'acide tellurhydrique à partir de 400° , etc. La production de carbures d'hydrogène commence à 1200° . L'étincelle ou l'effluve électrique sont nécessaires pour amener la combinaison directe de l'azote et de l'hydrogène (formation d'azote actif?).

Les métaux alcalins forment à chaud (350° à 450°) des

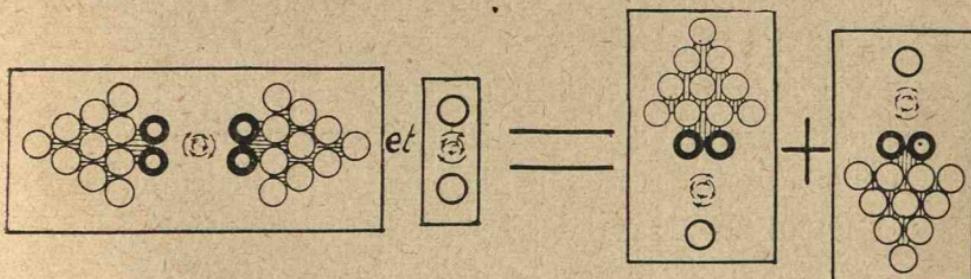


Fig. 3. — Formation de l'hydrure de sodium par la combinaison directe du sodium et de l'hydrogène. $Na^2 + H^2 = 2NaH$.

hydrures de formule MH (fig. 3). On obtient un peu plus difficilement des hydrures alcalino-terreux, MH^2 , en

partant du calcium, des amalgames de strontium et de baryum. L'hydrure de thorium, ThH^+ , de zirconium, Zr^2H^+ , peuvent également être obtenus directement. D'autres métaux Mg, Al, Fe, Rh, Cu, Ag, et surtout ceux de la famille Co, Ni, Pd, Pt, forment directement avec l'hydrogène des combinaisons mal définies (hydrogène occlus sur lequel nous aurons à revenir).

2^o *Par action d'un corps simple sur un corps composé.* On peut ainsi obtenir de l'eau par l'action de l'hydro-

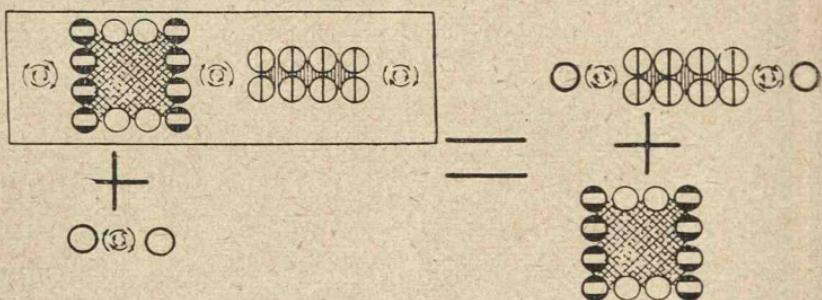


Fig. 4. — Formation de l'eau par la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène. $\text{CuO} + \text{H}^2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$.

gène sur un oxyde (Cu, Fe, etc.) (fig. 4) ou de l'oxygène sur un hydrure.

3^o *Par la décomposition directe d'un corps composé.* Comme exemple de cette méthode, citons la décomposition de certains sels ammoniacaux par la chaleur et la décomposition de certains hydrates d'oxydes ou de sels.

4^o *Par la réaction mutuelle des deux composés.*

Dans ce cas l'eau est le fournisseur habituel d'hydrogène. Son action suffit souvent. C'est ainsi que de nombreux carbures sont décomposés par l'eau en donnant de l'acétylène (fig. 5), de l'éthylène ou du méthane ; dans

les mêmes conditions, certains azotures donnent de l'ammoniaque (Mg, Ca, etc.); certains phosphures (Ca) produisent de l'hydrogène phosphoré; certains sulfures (Mg, Al) de l'hydrogène sulfuré. Les composés halogénés des métalloïdes (B, Si, Ti, P, S, Se, Te) se décomposent également au contact de l'eau en formant des hydracides. C'est sur cette réaction qu'est basée la préparation des acides bromhydrique et iodhydrique à l'aide du phosphore, et la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique par le chlorure de magnésium et la vapeur d'eau (fig. 6).

Parfois la combinaison a besoin de l'intervention d'un acide dont la présence augmente l'ionisation du milieu déterminé. L'on obtient ainsi par la formation de l'hydrogène à l'état naissant, le siliciure d'hydrogène, l'hydro-

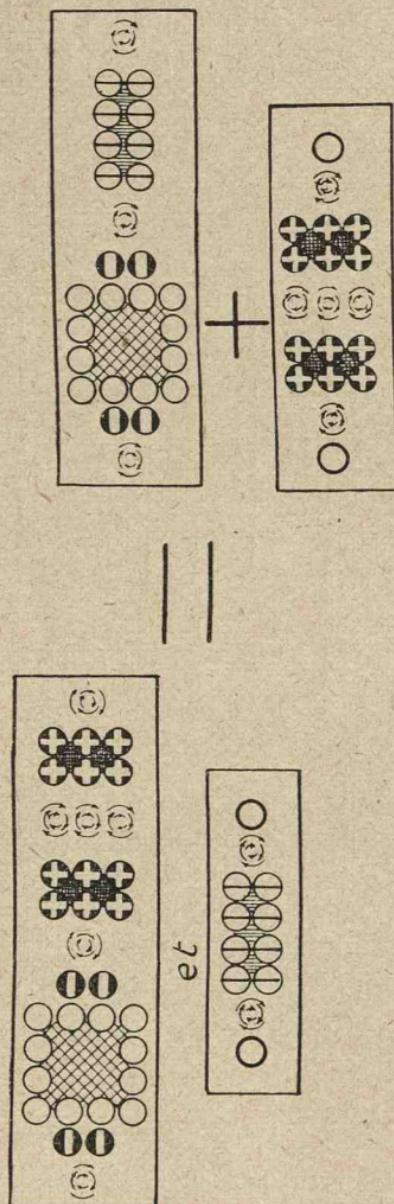


Fig. 5. — Préparation de l'acétylène par l'action de l'eau sur le carbure de calcium.
 $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2$.

gène arsénien (appareil de Marsh), les acides sulfhydrique (fig. 7), sélénhydrique, tellurhydrique.

Les composés hydrogénés basiques (ammoniaque,

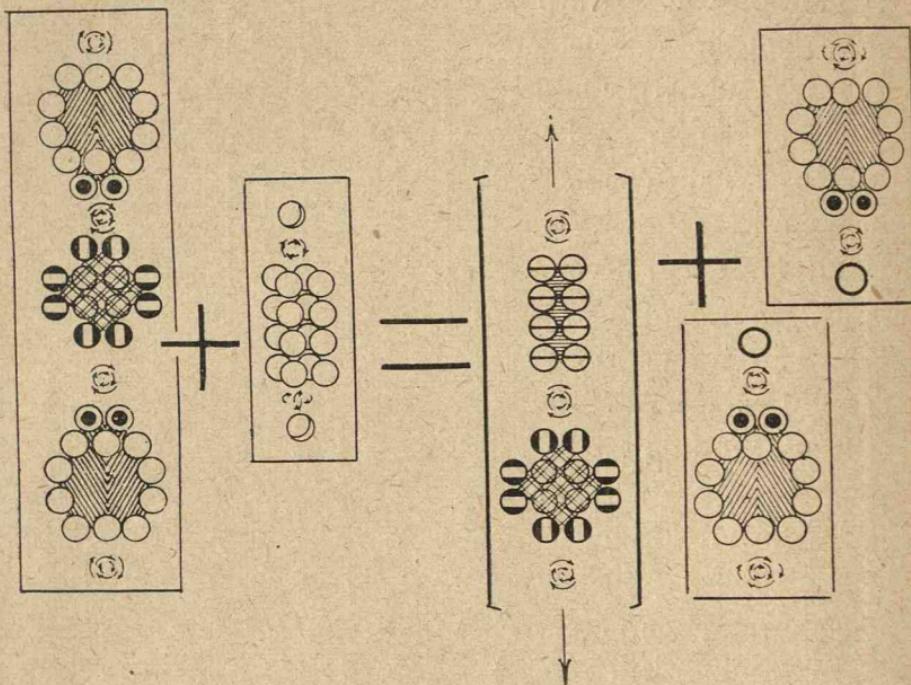


Fig. 6. — Préparation de l'acide chlorhydrique par l'action de l'eau sur le chlorure de magnésium. $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$.

hydrazine, etc.) sont obtenus par le déplacement de leurs combinaisons à l'aide d'une base fixe (CaOH, KOH, NaOH, etc.) (fig. 8).

Systématique des hydrures.

Ces composés peuvent se diviser en trois groupes bien distincts : les hydrures acides, les hydrures neutres, et les hydrures métalliques.

Le premier groupe est formé par les agrégats molécul

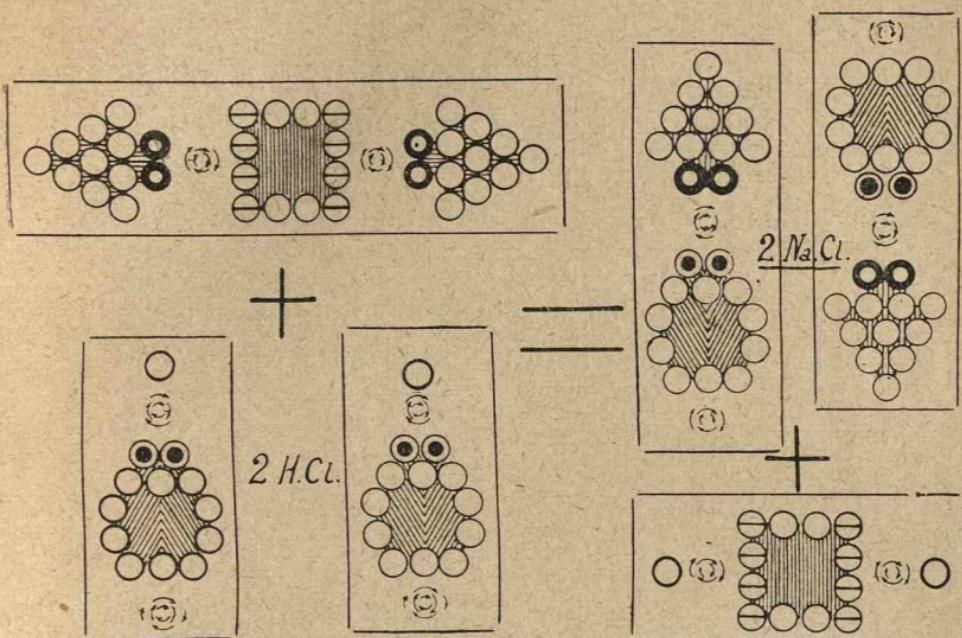


Fig. 7. — Préparation de l'acide sulfhydrique par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de sodium. $\text{Na}^2\text{S} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SH}^2 + \text{NaCl}$.

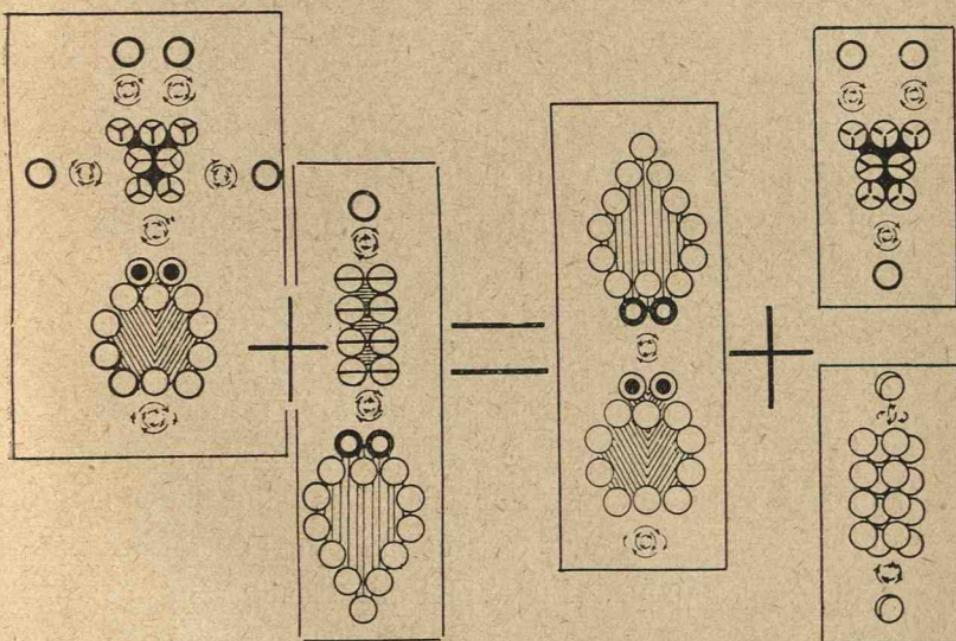


Fig. 8. — Préparation de l'ammoniaque par l'action de la potasse sur le chlorure d'ammonium. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.

liaires dont l'hydrogène se détache facilement à l'état d'ion positif sous les influences ionisantes et principalement la dissolution. Il s'agit donc d'acides où du moins d'hydracides suivant la définition que nous en avons donnée (vol. II. chap. VIII).

La famille la plus simple des hydracides est constituée par les corps que l'hydrogène forme avec *les haloïdes* :

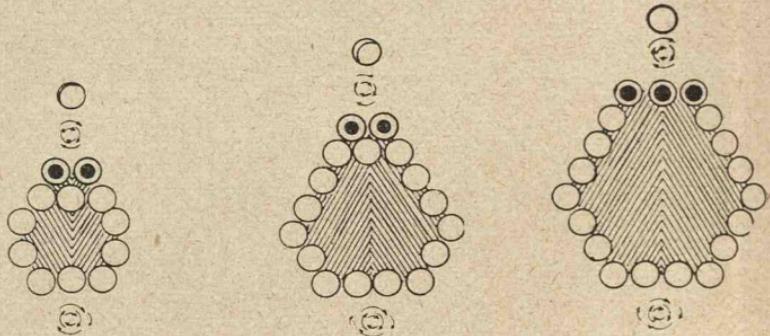


Fig. 9. — Acide chlorhydrique. ClH.

Fig. 10. — Acide bromhydrique. BrH.

Fig. 11. — Acide iodhydrique. IH.

F, Cl, Br, I. Ce sont des gaz incolores, à odeur piquante, très solubles dans l'eau et donnant des solutions fortement ionisées, ce qui les range dans la catégorie des acides forts.

La molécule des acides chlorhydrique (fig. 9), bromhydrique (fig. 10), iodhydrique (fig. 11) est biatomique, les valences secondaires des haloïdes restant inactives. La molécule de l'acide fluorhydrique est un peu plus compliquée (fig. 12). En effet, le fluor a une tendance à échanger ses deux valences secondaires et l'on a une molécule tétratomique, H^2F^2 , ainsi que l'établissent d'abord la densité du gaz, ensuite la production facile d'acides complexes tels que l'acide hydrofluosilicique.

Les acides que forme l'hydrogène avec *les corps de la famille de l'oxygène*, sont au contraire des acides très faibles, dont les solutions sont très faiblement ionisées. En effet, le premier

A. fluorhydrique

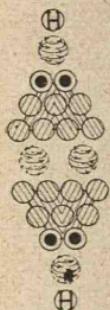


Fig. 12. — Acide fluorhydrique.
 H^2F .



Fig. 13. — Eau.
 H_2O .

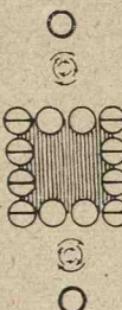


Fig. 14. — Acide sulfhydrique.
 H_2S .

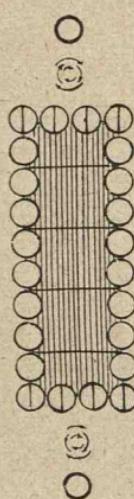


Fig. 15. — Acide selenhydrique.
 H_2Se .

corps de la série, l'eau (*fig. 13*), est nécessairement amphotère par définition, puisque la rupture de sa molécule donne forcément des ions H^+ et OH^- caractéristiques des acides et des bases. Les autres acides (sulfhydrique (*fig. 14*), selenhydrique (*fig. 15*), tellurhydrique) sont des gaz solubles, incolores, à odeur fétide, de formule H^2M .

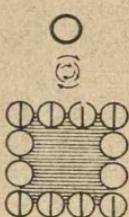
Ces composés ne sont toutefois pas les seuls qui donnent en se combinant l'hydrogène et les corps de cette famille. Au lieu de ne renfermer qu'un atome d'un de ces derniers corps simples, la molécule peut en renfermer plusieurs comme c'est le cas pour l'eau oxygénée H^2O_2



Fig. 16.
Eau oxygénée.
 H_2O_2 .

(fig. 16), et le persulfure d'hydrogène H^2S^3 (fig. 17), dont la structure devient ainsi facile à comprendre. Ce sont des corps liquides, instables surtout en présence des ions OH^- . Les ions H^+ leur donnent au contraire de la stabilité.

Ces corps qui n'ont aucune tendance à former des ions H^+ forment une transition naturelle



avec les hydrures du second groupe qui, sauf l'ammoniac et l'acide azothydrique sont caractérisés par la neutralité de leur molécule.

Les corps de la famille de l'azote donnent

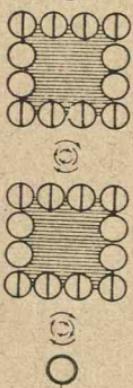


Fig. 17. — Persulfure d'hydrogène. H^2S^3 .



Fig. 18. — Ammoniac. AzH^3 .



Fig. 19. — Phosphure d'hydrogène. PH^3 .



Fig. 20. — Hydrazine. Az^2H^4 .

des composés de plus en plus instables à mesure que le poids atomique s'élève ; la limite de cette instabilité est atteinte après l'hydrure d'antimoine ; on ne connaît pas l'hydrure de bismuth. Ces composés ont pour formule MH^3 , M^2H^4 , M^3H^2 . Les premiers, c'est-à-dire ceux en MH^3 sont des corps gazeux, incolores, à odeur d'autant

plus forte que le poids atomique est moindre. Ce sont l'ammoniac (*fig. 18*) et les phosphure (*fig. 19*), arséniure et antimonniure d'hydrogène gazeux.

Le premier seul est soluble dans l'eau ou plutôt se combine avec l'eau pour donner un hydrate basique ; les autres sont insolubles ou à peu près.

Les corps de formule M^2H^4 ne sont connus que pour les deux premiers éléments : Az^2H^4 , ou hydrazine (*fig. 20*), corps très important en chimie organique, et le phosphure d'hydrogène liquide spontanément inflammable.

Les composés M^3H^2 sont au contraire solides et stables. On peut en outre facilement concevoir des hydrures d'un ordre plus élevé par suite de l'interposition entre les deux H terminaux d'un nombre plus considérable de molécules du corps M.

Le composé H^2Az^4 est inconnu, mais il est remplacé dans la série par un composé singulier formé par l'union d'un atome d'hydrogène à trois atomes d'azote. Ces derniers forment un radical se comportant comme un atome halogène ; le corps instable ainsi formé s'ionise fortement et a reçu le nom d'acide azothydrique ou hydrazoïque (*fig. 21*).

Les corps quadrivalents de la famille du carbone forment avec l'hydrogène des corps d'une importance capitale.

Nous développerons longuement, dans le quatrième volume de cet ouvrage, la constitution des carbures d'hydrogène qui constituent pour ainsi dire l'ossature de toute la chimie organique.

Nous ne citerons donc ici que les carbures les plus simples dont l'étude peut avoir un intérêt comme type en chimie minérale.

C'est d'abord le méthane CH^+ (*fig. 22*), dans lequel toutes les valences du carbone sont saturées par l'hydro-



Fig. 21. — Acide azothydrique.
 Az^3H .

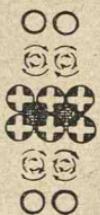


Fig. 22.
Méthane.
 CH^+ .

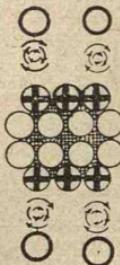


Fig. 23. — Siliciure d'hydrogène gazeux.
 SiH^4 .

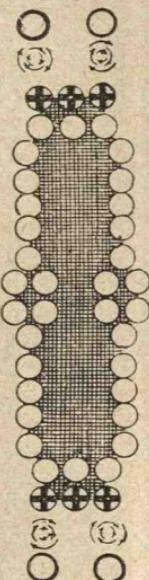


Fig. 24. — Hydrure de thorium.
 ThH^4 .

gène. A ce type appartiennent le siliciure d'hydrogène gazeux SiH^4 (*fig. 23*) et l'hydrure gazeux de germanium. Ces gaz sont combustibles. L'hydrure de thorium ThH^4 , (*fig. 24*), corps solide, se décompose avec explosion quand on le chauffe au contact de l'air.

Dans les corps suivants, le carbone échange avec un atome de carbone une de ses valences, les autres étant saturées par de l'hydrogène.

Dans l'éthane C^2H^6 (*fig. 25*), un électron interatomique unit les deux atomes de carbone. Il en est de même dans le siliciure d'hydrogène liquide (*fig. 26*).

Dans l'éthylène, l'union des deux atomes de carbone

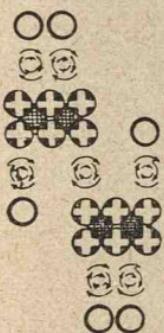


Fig. 25. — Éthane.
 C^2H^6 .

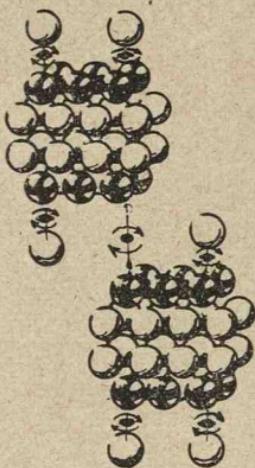


Fig. 26. — Siliciure
d'hydrogène liquide.
 Si^2H^6 .

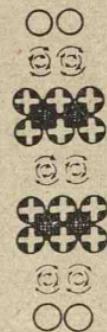


Fig. 27. — Éthylène.
 C^2H^4 .

est obtenue par deux électrons interatomiques (*fig. 27*). L'hydrure de zirconium (*fig. 28*) semble posséder une constitution semblable.

Enfin, dans l'acétylène (*fig. 29*), trois électrons unissent les deux atomes de carbone et il ne reste qu'une valence pour l'hydrogène. Il n'existe pas de corps analogues à l'acétylène parmi les autres éléments de la famille du carbone, à cause de la forte asymétrie que cette structure produirait. Néanmoins, cette triple liaison possède un intérêt, au point de vue de la chimie minérale, dans la structure moléculaire des carbures métalliques. Nous verrons, en effet, que, dans certains cas, l'oxygène

peut être remplacé par un radical bivalent formé de deux atomes de carbone.

Parmi les corps de *la famille du bore*, le bore seul donne un composé BH^3 (fig. 30).

Avec les autres corps l'hydrogène forme des combinai-

sons moins stables. Les *éléments métalliques*, en effet, présentent pour lui peu d'affinité, les uns en raison de leur masse, les autres en raison de la disposition de leur surface de combinaison.

Toutefois, parmi les hydrures métalliques, quelques-uns sont parfaitement définis ; ce sont les hydrures alcalins et alcalino-terreux.

Les *hydrures alcalins* sont des corps

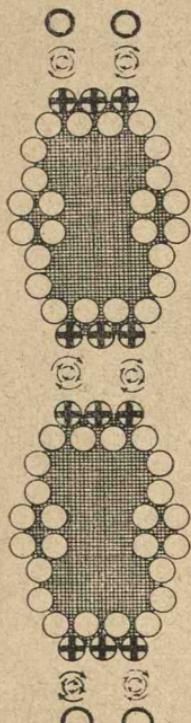


Fig. 28.
Hydrure
de zirconium.
 Zr_2H_4 .



Fig. 29.
Acétylène.
 C_2H_2 .

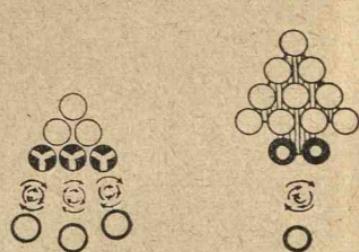


Fig. 30.
Hydrure de bore.
 BH_3 .

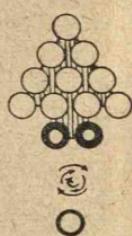


Fig. 31.
Hydrure
de sodium.
 NaH .

solides, cristallisant en aiguilles blanches que l'on peut obtenir en chauffant le métal dans une atmosphère d'hydrogène (fig. 31). Ces corps sont très instables. Ils brûlent dans le fluor, le chlore, la vapeur de brome. L'oxygène, l'eau, les oxydants, le soufre les décomposent ;

l'acide sulfureux produit une réaction violente avec formation d'hydrosulfite ($S^2O^4M^2$) ; la présence d'une très faible quantité d'eau et d'acide carbonique donne naissance à des formiates.

Les hydrures de calcium (*fig. 32*), de strontium, de baryum sont blanches et amorphes ; plus stables, ils sont néanmoins violemment décomposés par l'eau.

Enfin, avec certains métaux, en tête desquels il faut placer le palladium, le nickel, le platine, etc., l'hydrogène donne des composés qui semblent être de véritables alliages. L'hydrogène ainsi allié, occlus suivant le vocable habituel, présente une activité chimique spéciale. Ce que nous avons appris des électrons interatomiques nous semble indiquer que les atomes d'hydrogène, se dégageant de ces alliages, doivent en sortir, non sous la forme de molécules, mais sous la forme d'ions et présentent ainsi une activité chimique plus grande.

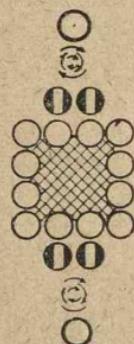


Fig. 32.
Hydrure
de calcium.
 CaH_2 .

CHAPITRE II

LES OXYDES ET LEURS HYDRATES

Les corps oxydés forment, à l'état pur ou sous forme de combinaisons, la plus grande partie de l'écorce terrestre. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, mais plus encore de l'eau contenant de l'oxygène en dissolution, les corps simples, les sulfures, les carbures, les siliciures, les phosphures, les arséniures, etc., sont décomposés en donnant des oxydes ou des combinaisons d'oxydes. Aussi la proportion des corps oxygénés diminue-t-elle dans l'épaisseur de l'écorce terrestre à mesure que l'on descend au-dessous du niveau des eaux circulantes et doit-elle être encore plus réduite en se rapprochant du noyau central. Pour la commodité de la description, nous étudierons à propos de chaque famille les oxydes qui se rencontrent dans la nature.

Préparation.

On peut préparer artificiellement les oxydes.

1° *En partant de l'oxygène et d'un corps simple.*

Un grand nombre d'éléments sont susceptibles de se combiner directement avec l'oxygène de l'air et mieux encore avec l'oxygène pur, la pression propre de l'oxy-

gène (concentration) jouant un rôle important dans son activité.

Quelques-uns y brûlent avec une flamme d'autant plus éclairante que l'oxyde formé est moins fusible (magnésium, fer). Tels sont l'hydrogène (*fig. 2*), le soufre, le sélénium, le tellure, le carbone (*fig. 33*), le silicium, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, les métaux alcalins (*fig. 34*) et alcalino-terreux, le zinc, le cadmium, le fer, le cobalt, le nickel, le manganèse, le bore.

L'état de division dans lequel se trouve le corps simple, favorise sa combinaison avec l'oxygène. Ainsi le fer, le nickel, le cobalt, l'antimoine très divisés s'enflamment dans l'air à la température ordinaire (métaux pyrophoriques).

D'autres métaux, sans toutefois brûler au sens propre du mot, sont portés à l'incandescence comme l'aluminium.

L'étain, le plomb, le cuivre, le mercure se combinent à chaud avec l'oxygène mais sans grand dégagement de chaleur.

L'argent forme avec l'oxygène un équilibre intéressant au point de vue théorique ; car son oxyde se dissociant à

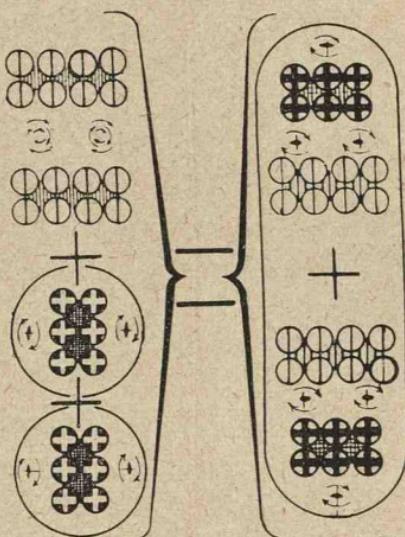


Fig. 33. — Préparation de l'oxyde de carbone par la combinaison du carbone et de l'oxygène. $2C + O_2 = 2CO$.

une température inférieure à celle à laquelle l'argent et l'oxygène se combinent, on ne peut obtenir directement l'oxyde d'argent qu'à l'aide d'oxygène sous pression.

Un équilibre analogue est obtenu avec l'iridium à 1 000°

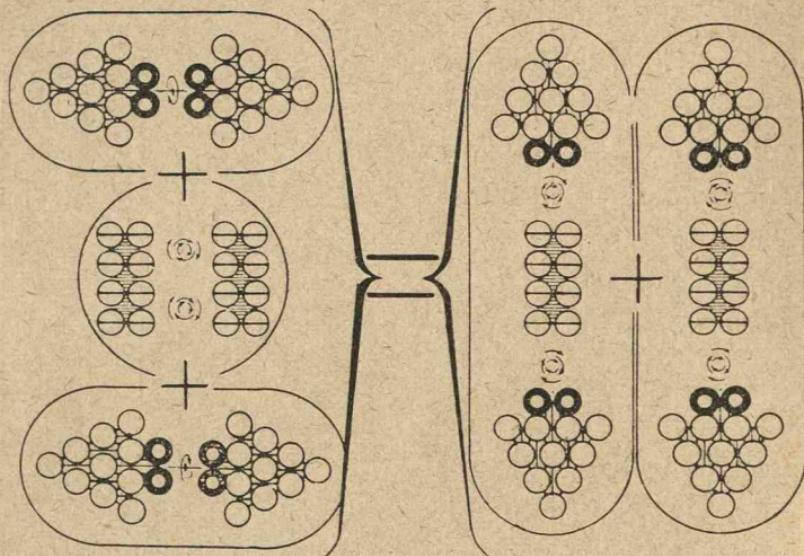


Fig. 34. — Préparation de l'oxyde de sodium par la combustion du sodium dans l'oxygène. $2\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$.

à la pression ordinaire de l'oxygène dans l'air. On n'a pas pu oxyder directement l'or, le palladium, le platine, bien qu'en ce qui concerne ces deux derniers métaux, on ait invoqué la formation d'un oxyde instable pour expliquer leur action catalytique oxydante.

Certaines conditions favorisent la fixation de l'atome d'oxygène. Ainsi l'ozone O^3 , en raison de la facile rupture de sa molécule est beaucoup plus actif que l'oxygène et, lorsqu'il est humide, oxyde directement tous les corps sauf le platine (fig. 35).

L'action de l'étincelle électrique ou de l'effluve rend possible la combinaison directe de l'oxygène et de l'azote, et cette réaction est devenue le point de départ d'industries ayant la plus haute importance économique en permettant la fixation de l'azote atmosphérique sous une

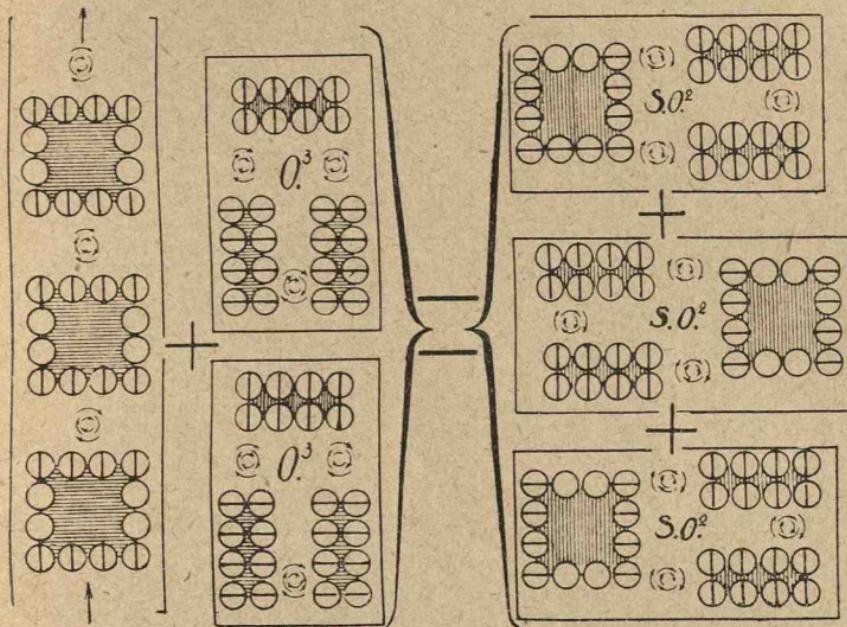


Fig. 35. — Formation de l'anhydride sulfureux par l'action de l'ozone sur le soufre. $3S + 2O^3 = 3SO^2$.

forme directement utilisable par les végétaux. Toutefois il ne semble pas que la production d'ozone soit la cause ou du moins la cause unique de cette combinaison. La formation d'un état allotropique de l'azote (azote actif de Strutt) en semble être la condition au moins complémentaire.

2^o Par l'action de l'oxygène sur un corps composé.

Toutes les combustions, sauf celles des corps simples, rentrent dans cette catégorie de faits. Les plus courantes,

celles des composés organiques (fig. 36), ont pour résultat la formation d'eau et d'oxydes du carbone (CO , CO^2). On obtient, en effet, le plus souvent la formation de deux oxydes.

Cette combustion peut se faire spontanément dans cer-

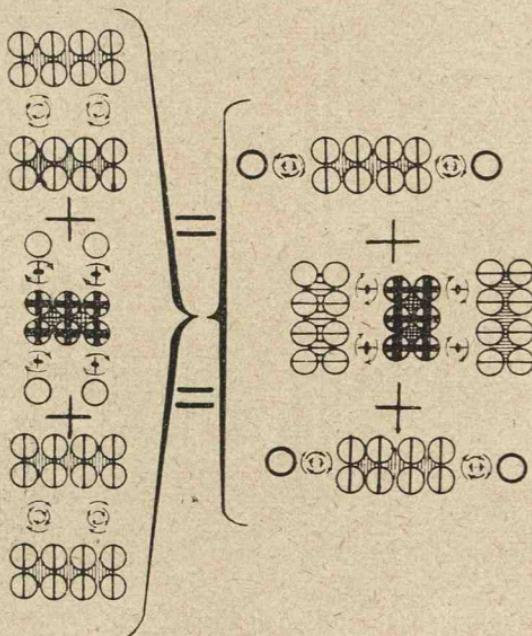


Fig. 36. — Formation d'eau et d'acide carbonique par la combustion du méthane. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

tains cas. Par exemple le phosphure d'hydrogène gazeux, PH_3 , le siliciure d'hydrogène SiH_4 (fig. 37), le zinc-éthyle, les phosphines, le cacodyle, etc., s'enflamme au contact de l'air. Dans la plupart des autres cas, la réaction doit être mise en train, par une première élévation de température (allumage).

Cette action de l'oxygène de l'air sur les composés non oxygénés est mise à profit dans la métallurgie, la réduc-

tion ultérieure des oxydes par le charbon étant une des méthodes industrielles les plus employées pour l'extra-
ction des métaux.

Les sulfures, sulfoarséniures, arséniures naturels sont grillés dans des fours spéciaux. Sous l'influence de l'oxy-

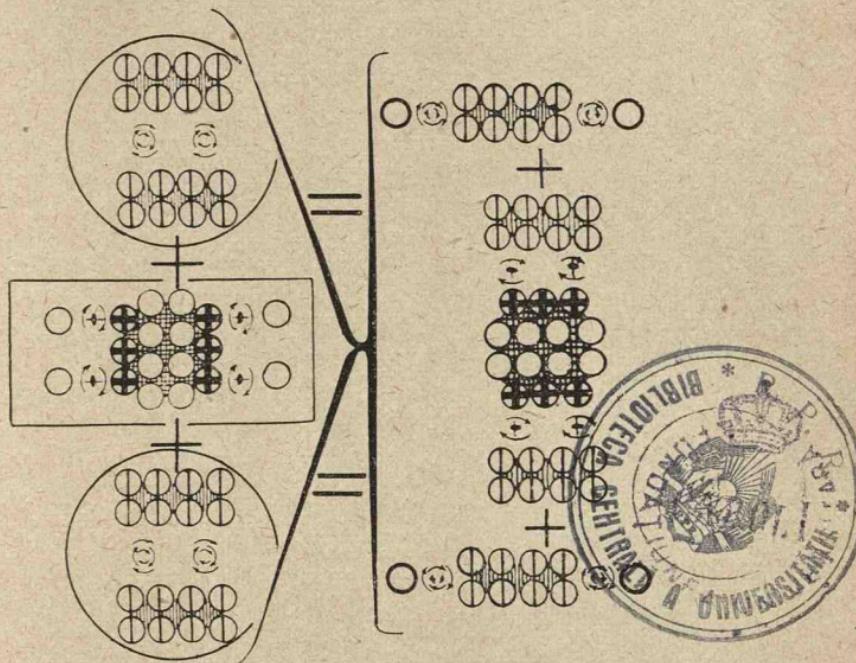


Fig. 37. — Formation d'eau et de silice par la combustion spontanée du siliciure d'hydrogène. $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

gène de l'air, il se produit une réaction qui amène la formation d'une part d'un acide oxygéné (acide sulfureux des pyrites et des blendes (fig. 38), acide arsénieux du mispickel, etc.), et d'autre part d'un composé oxygéné (sulfate de plomb par grillage de la galène) ou d'un oxyde métallique (Zn, Fe, Co, Mn, etc.).

3° On peut rapprocher de cette réaction, *l'obtention de deux oxydes par la dissociation d'un sel oxygéné*.

Les carbonates représentent le type le meilleur des sels dissociables avec formation d'oxydes.

Ce mode de préparation est d'un usage fréquent dans

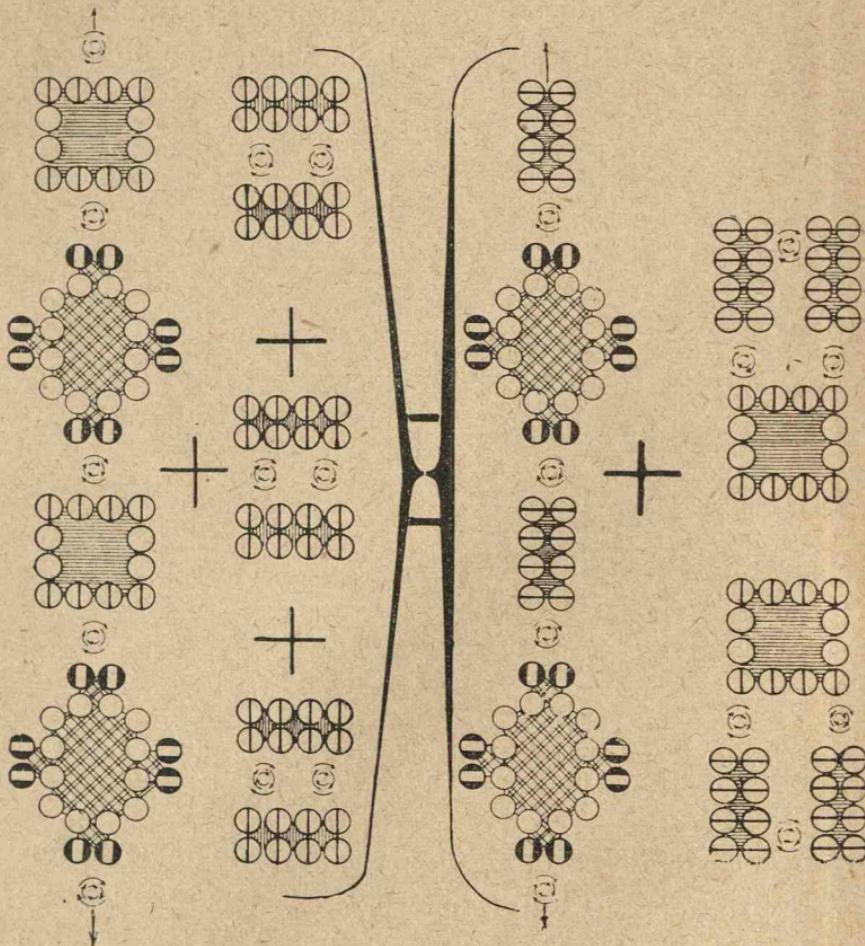


Fig. 38. — Formation d'oxyde de zinc et d'anhydride sulfureux dans le grillage des blendes. $2\text{ZnS} + 3\text{O}^2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}^2$.

l'industrie où l'on utilise les carbonates naturels (chaux (fig. 39), strontiane, baryte, zinc, fer, manganèse, etc.). L'acide carbonique se dégage en laissant l'oxyde.

La calcination des azotates est également employée pour l'obtention des oxydes purs en raison de la facile purification des azotates.

Les azotates alcalins et l'azotate d'argent seuls demandent

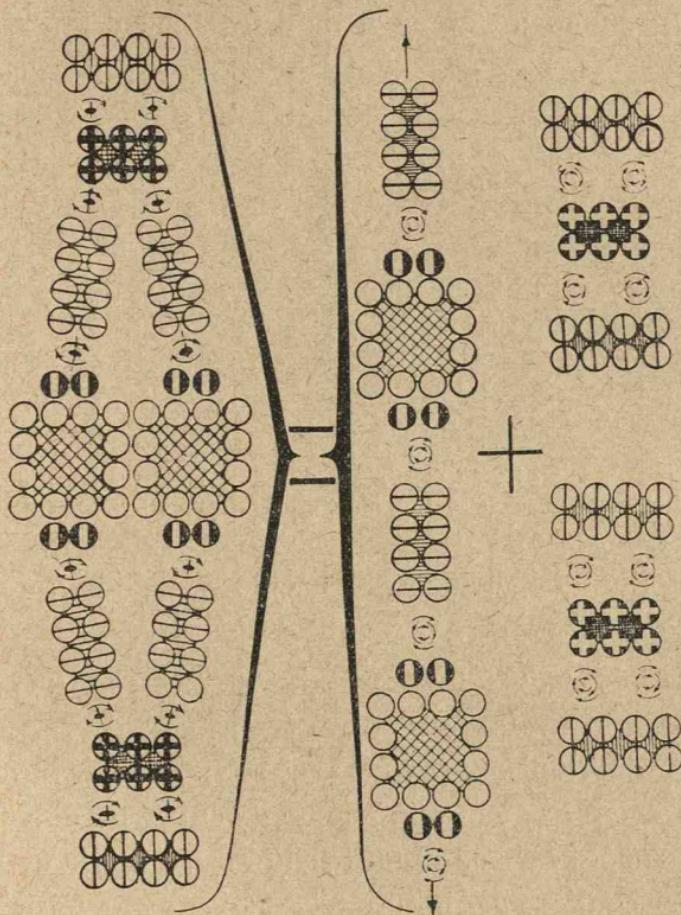


Fig. 39. — Préparation de l'oxyde de calcium (chaux vive) par dissociation du carbonate de chaux. $2\text{CaCO}_3 = 2\text{CaO} + 2\text{CO}_2$.

dent une température trop élevée pour que ce mode de préparation soit d'un emploi pratique. Cette calcination des azotates est parfois employée dans l'industrie (baryte caustique du nitrate de baryum).

Enfin les sulfates eux-mêmes bien que plus stables, peuvent se dissocier à haute température. La préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen est fondée sur la dissociation du sulfate de fer.

D'une manière générale, la calcination des sels orga-

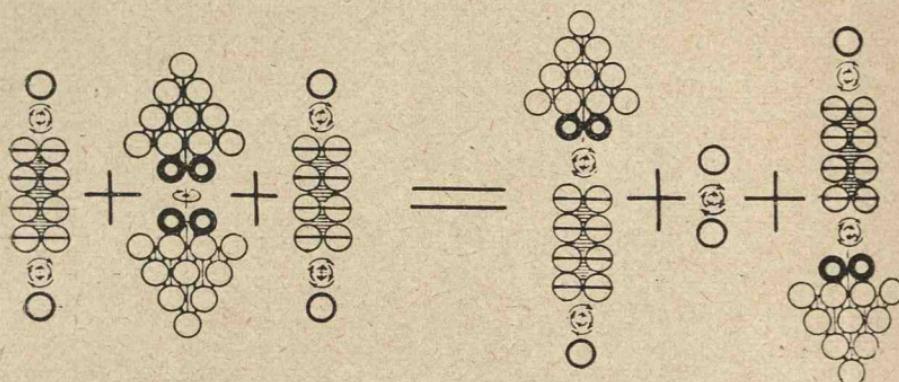


Fig. 40. — Préparation de la soude par l'action de l'eau sur le sodium métallique. $\text{Na}^2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$.

niques donne également de l'acide carbonique, de l'eau et un oxyde.

4° *Par l'action d'un agent oxydant sur un corps simple.*

L'eau, surtout en mélange avec l'oxygène (air humide), est un agent oxydant extrêmement actif. On connaît son action sur les métaux dont il hâte l'oxydation, surtout si le métal contient des impuretés, pouvant former avec lui un couple électrique (fer et nickel, par exemple).

La classification des métaux, due à Thénard, est basée uniquement sur la facilité avec laquelle ils sont oxydés par l'eau.

1° Métaux décomposant l'eau à la température ordinaire : Li, Na (fig. 40), K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba.

2^o Métaux ne commençant à décomposer l'eau que vers 100° : Cl, Al, Zr, Th, Yt, Ce, Mn.

3^o Métaux décomposant l'eau au rouge ou en présence des acides : Fa, Ni, Co, Zn, Cd, Cr, V.

4^o Métaux décomposant l'eau à température élevée mais non en présence des acides : Ti, Sn, Nb, Sb, Mo, W, Ur, Os.

5^o Métaux décomposant l'eau faiblement à température élevée : Bi, Cu, Pb.

6^o Métaux ne décomposant l'eau à aucune température : Hg, Ag, Au, Rh, Ir, Pd, Pt.

Le bioxyde d'hydrogène, eau oxygénée (H^2O^2) est un oxydant beaucoup plus énergique que l'eau et donne des oxydes d'un ordre plus élevé.

On emploie également un grand nombre d'autres oxydants. Ce sont surtout des sels d'acides oxygénés instables. Les composés oxygénés des halogènes sont des oxydants très actifs. L'industrie du blanchiment par les hypochlorites est basée sur leur action. Il en est de même des hypobromites. Les chlorates, à chaud et à sec, sont des agents puissants d'oxydation, leur dissociation formant de l'oxygène à l'état naissant.

Parmi les composés oxygénés de l'azote, l'acide azotique est le plus employé. Il cède en effet facilement de l'oxygène en se transformant en bioxyde d'azote.

D'autres composés métalliques très oxygénés peuvent être employés comme oxydants. En chimie organique, on utilise surtout dans ce but l'acide chromique et le permanganate de potasse ; mais tout oxyde instable peut être regardé comme un oxydant. Les bioxydes instables sont

particulièrement actifs (oxydes alcalins, oxyde de zinc). Il en est de même des oxydes basiques solubles en raison de l'action oxydante de l'ion OH^- .

5° *Par double décomposition.*

L'eau décompose un grand nombre de corps et son action se traduit par la formation d'un oxyde.

Le type de cette réaction est la décomposition du carbure de calcium pour la préparation de l'acétylène avec formation de chaux (fig. 6).

Certains azotures, phosphures, borures sont également décomposables par l'eau ; mais il se produit souvent des réactions secondaires (hypophosphites).

Les halogénures des métalloïdes sont le plus souvent décomposés par l'eau en donnant un mélange d'hydracide et d'oxacide.

Enfin, on peut préparer un grand nombre d'oxydes, par leur déplacement à l'état gazeux ou solide sous l'influence d'autres corps, l'oxyde formé sortant du système en réaction.

Ainsi, l'anhydride carbonique gazeux se produit toutes les fois que l'on décompose un carbonate par un acide quelconque (hydracide ou oxacide).

Les acides insolubles ou peu solubles peuvent être précipités de leurs solutions alcalines par un acide soluble donnant un sel soluble.

On peut également obtenir des acides en solution par l'action, sur une solution d'un de leurs sels, d'un acide donnant avec la base de ce sel un composé insoluble. Ainsi un acide donnant un sel soluble de baryum, de calcium, de plomb, pourra être préparé par la précipitation de la

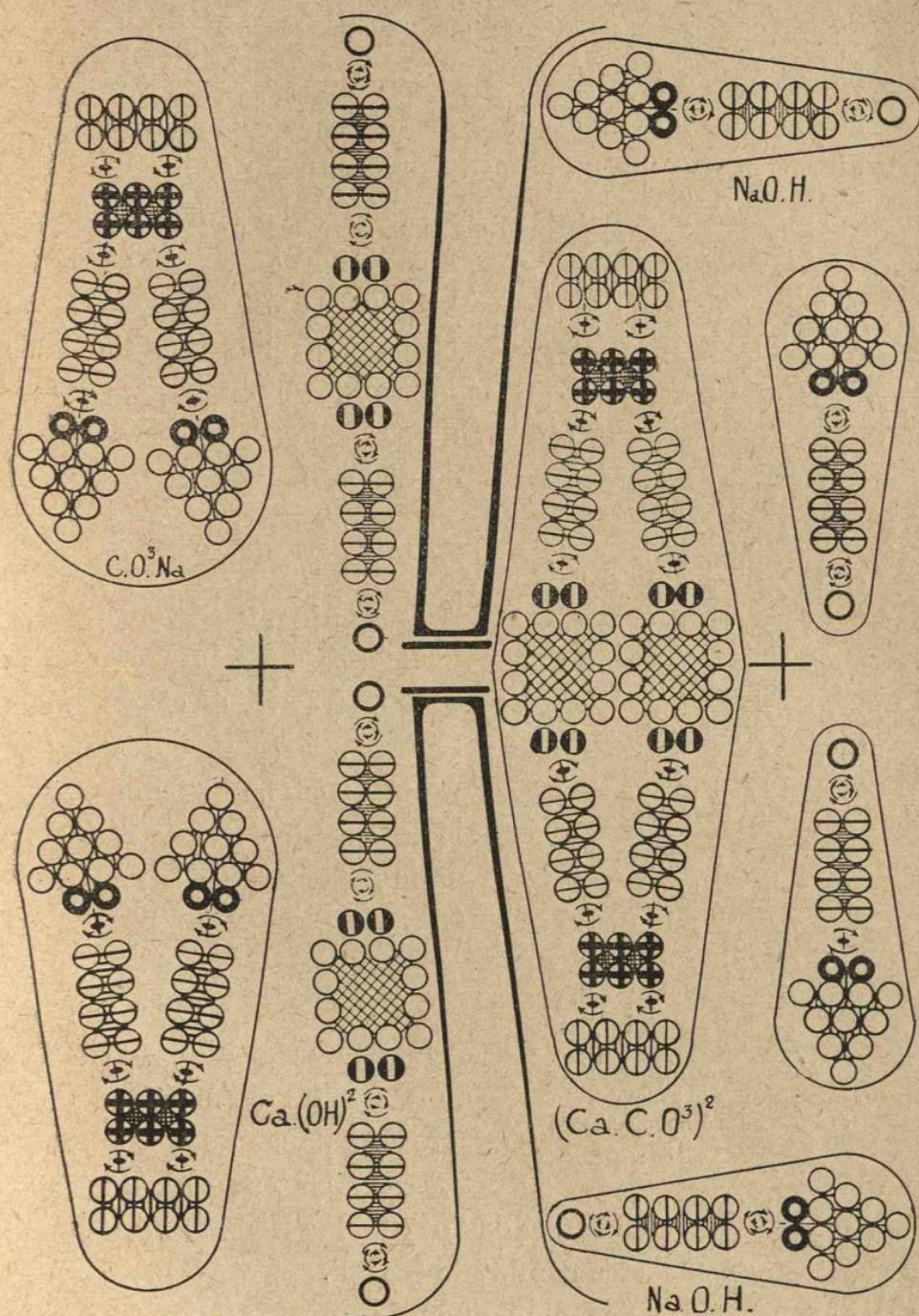


Fig. 41. — Préparation de la soude par l'action de la chaux éteinte sur le carbonate de soude. $2\text{CO}_3\text{Na}^2 + 2\text{Ca}(\text{OH})^2 = 4\text{NaOH} + 2\text{CaCO}_3$.

base sous l'action de l'acide sulfurique (sulfate de baryum), de l'acide phosphorique (phosphate de chaux), de l'hydrogène sulfuré (sulfure de plomb).

Il en est de même pour les oxydes basiques. Tous ceux

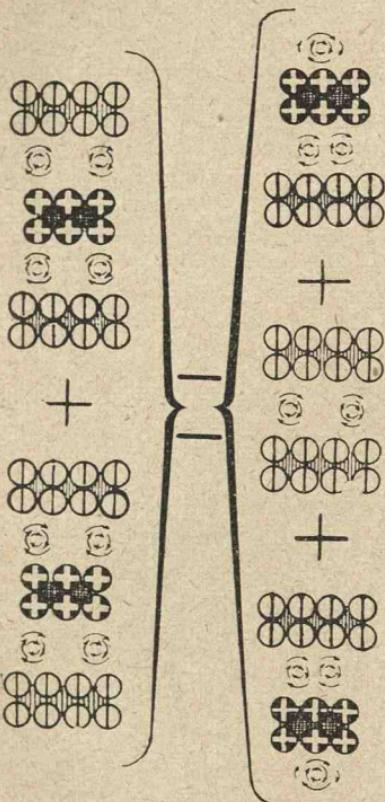


Fig. 42. — Formation de l'acide carbonique par la combustion de l'oxyde de carbone. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

supérieur : la combustion de l'oxyde de carbone (fig. 42) peut être considérée comme le type de ces réactions.

La transformation d'un oxyde en un autre peut être obtenue de diverses manières.

qui donnent des hydrates insolubles sont précipités par les oxydes solubles ou l'ammoniaque (sauf redissolution du précipité dans un excès de réactif).

Inversement, on peut chercher à former un sel insoluble pour extraire ensuite l'oxyde basique soluble. C'est sur une réaction de cet ordre (action de la chaux éteinte sur un carbonate), qu'est fondée la préparation industrielle de la potasse et de la soude (fig. 41).

Oxydes de divers degrés.

Le chauffage d'un oxyde au contact de l'oxygène a souvent pour effet de le transformer en un oxyde

Le chauffage d'un peroxyde dans un courant de gaz, inerte ou réducteur, a pour effet de lui faire perdre de l'oxygène ; il en est de même du contact avec des corps oxydables.

Parfois le peroxyde est assez instable pour que la simple

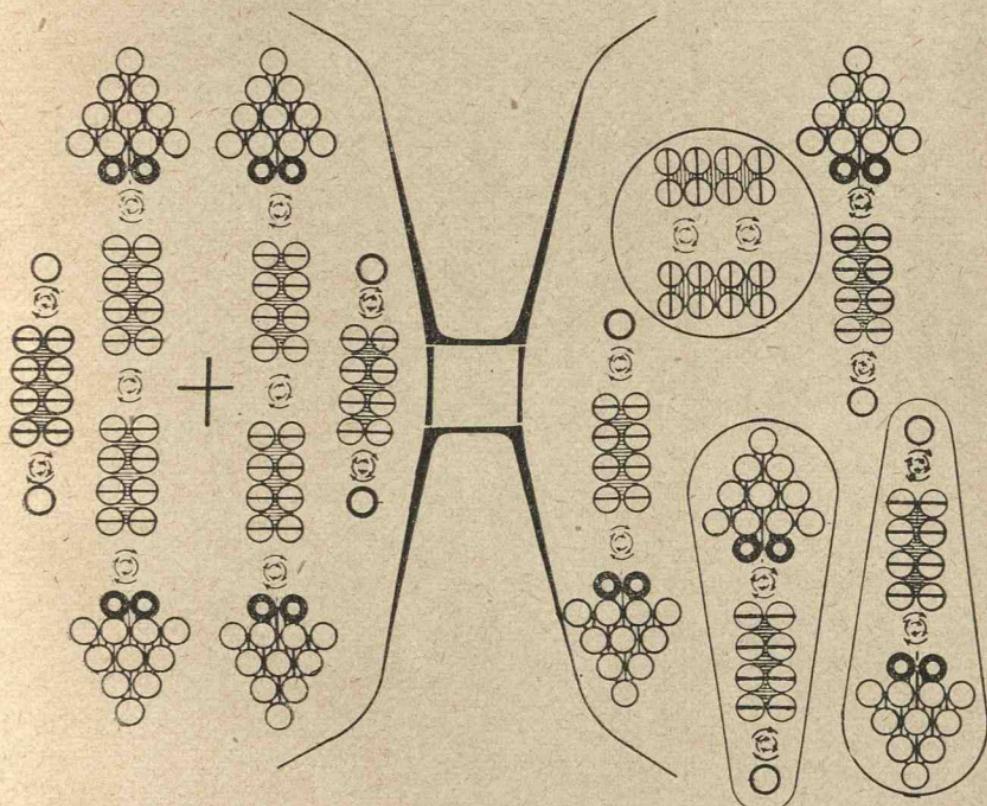


Fig. 43. — Formation de la soude par l'action de l'eau sur le bioxyde de sodium. $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2$.

solution dans l'eau donne naissance à un dégagement d'oxygène et à la production d'un oxyde inférieur (oxylithe) (fig. 43).

Le chauffage au contact de l'air peut donner des réactions dans les deux sens. L'industrie du bioxyde de ba-

ryum est basée sur la peroxydation de la baryte caustique chauffée au contact de l'air à 500°. A 800°, le bioxyde de baryum est dissocié à son tour en dégageant l'oxygène

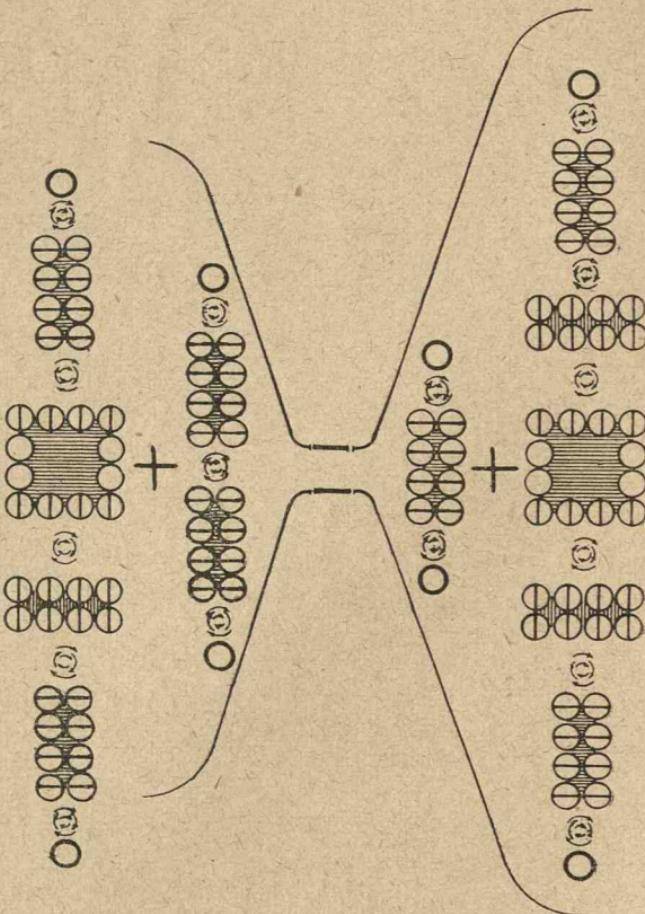


Fig. 44. — Transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique sous l'action de l'eau oxygénée. $\text{SO}^3\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}^2 = \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

absorbé. Il est également décomposé par l'eau acidulée qu'il transforme en eau oxygénée.

L'eau oxygénée elle-même peroxyde un grand nombre d'oxydes métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux,

magnésium, zinc, cadmium, cuivre, titane, étain, plomb, molybdène, tungstène, etc.). Elle transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique (*fig. 44*), etc.

Dans quelques cas, néanmoins, le bioxyde d'hydrogène agissant sur un peroxyde, en dégage de l'oxygène et donne de l'eau et un oxyde inférieur (acide permanganique).

Etude systématique des oxydes.

Tous les corps simples, sauf le fluor, forment avec l'oxygène des combinaisons, le plus souvent multiples. Le plus grand nombre de ces oxydes est susceptible de s'unir à l'eau pour donner des hydrates.

Parmi ces derniers, les uns, en s'ionisant, voient leurs molécules se briser au niveau de H^+ , mettant ainsi en liberté des ions H^+ . Ces corps correspondent donc à notre définition des acides. Les oxydes qui les produisent par hydratation portent le nom d'anhydrides (v. volume II).

La molécule des autres, au contraire, se rompt au niveau de l'insertion de l'oxhydrile OH et donne naissance à des ions négatifs OH^- : ce sont les oxydes basiques.

Pour la facilité de la description, nous étudierons d'abord les deux catégories extrêmes, c'est-à-dire les familles de corps qui ne forment avec l'oxygène que des anhydrides ou des oxydes basiques. Nous examinerons ensuite les familles naturelles dans lesquelles les oxydes peuvent se comporter comme des anhydrides ou comme des bases.

I^o FAMILLES DE CORPS SIMPLES NE FORMANT QUE DES ANHYDRIDES AVEC L'OXYGÈNE.

Famille de l'oxygène.

Les autres corps de la famille de l'oxygène, soufre, sélénium, tellure, se combinent avec lui pour former des anhydrides dont l'hydratation engendre un certain nombre de corps à réaction acide accentuée.

Le soufre principalement présente une série très complète. Ce sont les anhydrides SO (inconnu à l'état libre), S^4O^5 , S^3O^5 , S^2O^3 , SO^2 (fig. 45), S^2O^3 , SO^3 (fig. 46), S^2O^7 .

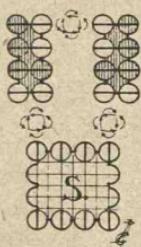


Fig. 45.
Anhydride sulfureux.
 SO_2 .

Suivant le point d'hydratation, SO peut donner l'acide thiosulfurique ou hyposulfureux $\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ (fig. 47) ou l'acide penta-thionique $\text{S}^5\text{O}^6\text{H}^2$ (fig. 48), de formule $\text{S}^n\text{O}^{n+1}\text{H}^2$. S^4O^5 forme l'acide tétrathionique $\text{S}^4\text{O}^6\text{H}^2$ (fig. 49); S^3O^5 , l'acide trithionique $\text{S}^3\text{O}^6\text{H}^2$ (fig. 50); S^2O^3 , l'acide hydrosulfureux $\text{S}^2\text{O}^4\text{H}^2$ (fig. 51); S^2O^5 , l'acide dithionique $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$ (fig. 52).

L'anhydride sulfureux SO^2 est un gaz suffocant qui se forme par la combustion directe du soufre dans l'oxygène. La forme de sa molécule présente quelque analogie avec celle de la molécule d'ozone; il est assez stable, mais se peroxyde néanmoins avec assez de facilité. Cette dernière réaction est la base de l'industrie de l'acide sulfurique que l'on a, non sans raison, qualifié de pain de l'industrie chimique.

L'hydratation de l'anhydride sulfureux semble pouvoir

s'effectuer de deux manières en donnant naissance à deux isomères, dont l'existence est mise hors de doute par l'étude des composés organiques sulfonés. Tantôt en effet la combinaison avec le radical alcoolique se fait directement avec l'atome de soufre. Cette forme dérive de l'acide sulfonique $\text{H}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ (fig. 54). Tantôt, au contraire, cette combinaison s'effectue par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. C'est l'acide sulfureux proprement dit $\text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ (fig. 53).

Deux molécules d'anhydride sulfureux peuvent s'unir à elles-mêmes, donnant naissance, en s'unissant à une molécule d'eau, à l'acide méta ou pyrosulfureux $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $\text{S}^2\text{O}^5\text{H}^2$.

Une oxydation plus élevée du soufre correspond à l'anhydride SO^3 , qui suivant le point d'hydratation de sa molécule donne naissance à l'acide pyrosulfurique (acide fumant de Nordhausen) $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ ou à l'acide sulfurique, le plus important des acides industriels (fig. 55). La faculté

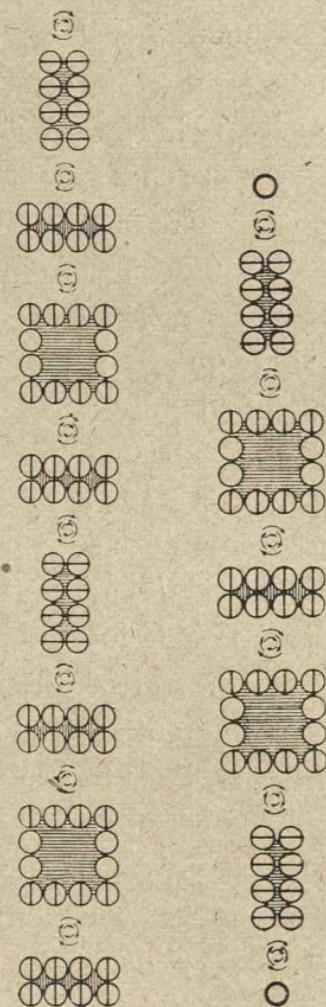


Fig. 46.
Anhydride
sulfurique.
 SO^3 .

Fig. 47.
Acide hypo-
sulfureux.
 $\text{S}^2\text{O}^5\text{H}^2$.

d'oxydation du soufre ne semble s'épuiser qu'avec l'anhydride persulfurique S^2O^7 , formant par hydratation l'acide persulfurique, $S^2O^8H^2$ (*fig. 56*), ou plutôt avec l'anhydride inconnu SO^+ , donnant naissance à l'acide monopersulfurique SO^3H^2 (*fig. 57*).

Cette richesse de combinaison ne se retrouve pas au même degré chez les autres corps de la famille : le sélénium et le tellure. On connaît néanmoins un acide sélénieux, SeO^3H^2 , un acide sélénique SeO^4H^2 et un acide persélénique $S^2O^8H^2$, correspondant aux anhydrides SeO^2 , SeO^3 , Se^2O^7 .

Alors que SeO est inconnu, on peut obtenir le protoxyde de tellure, TeO . Il n'a toutefois aucune tendance à donner un hydrate. En revanche, il existe un acide tellureux, TeO^3H^2 , et un acide tellurique, TeO^4H^2 , dus à l'hydratation des anhydrides TeO^2 et TeO^3 .

Sauf SO^2 qui est gazeux, les autres anhydrides se présentent sous la forme de solides cristallisables. Parmi ces derniers, seul SO^3 est stable. Tous sont très avides d'eau, et la série entière des acides du soufre est constituée par des liquides très solubles dans l'eau, incolores (sauf l'acide hydrosulfureux, très instable, dont la solution est jaune), et présentant des caractères acides très marqués, dus à leur facile ionisation. Les composés du sélénium sont solides et incolores ; ceux du tellure solides et colorés.

Ces oxydes sont représentés dans la nature par l'acide sulfureux qui se dégage en abondance des volcans, l'acide sulfurique que l'on trouve en petite quantité dans les cours d'eau avoisinant les volcans, et la tellurite, oxyde de tellure TeO^2 , que l'on rencontre en petites masses à la surface du tellure natif.

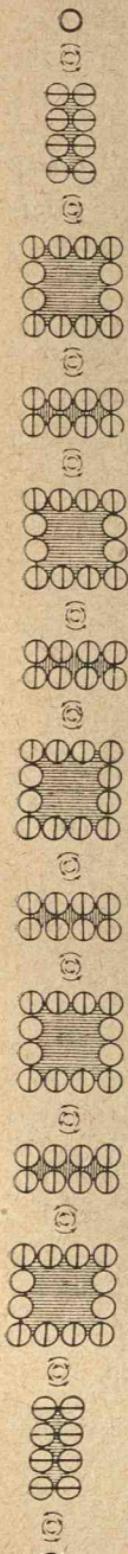


Fig. 48. — Acide pentathionique. S₃O₆H₂.

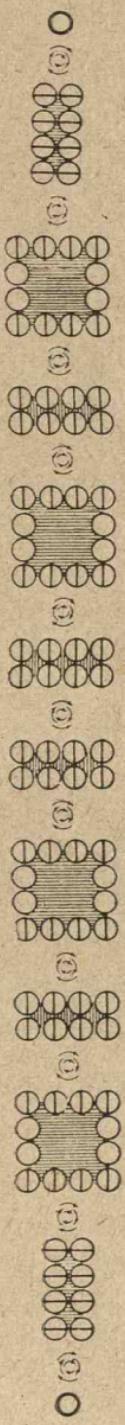


Fig. 49. — Acide tétrathionique. S₄O₆H₂.

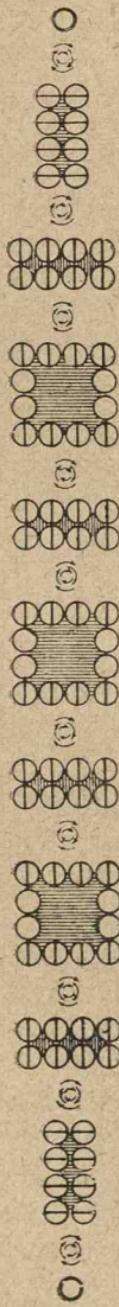


Fig. 50. — Acide trithionique. S₃O₆H₂.

Famille des halogènes.

Alors que les principaux acides de la famille du soufre

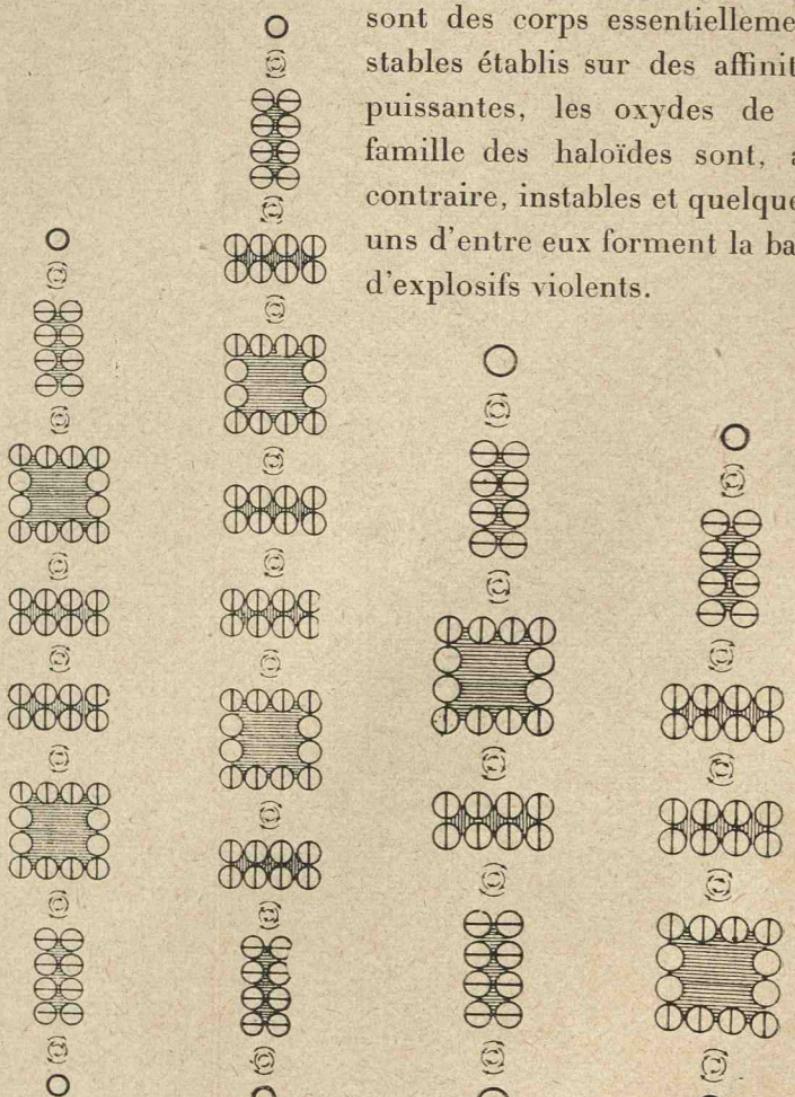


Fig. 51.
Acide hydro-
sulfureux.
 $\text{S}^2\text{O}^4\text{H}^2$.

Fig. 52.
Acide
dithionique.
 $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$.

Fig. 53.
Acide
sulfureux.
 SO^3H^2 .

Fig. 54.
Acide
sulfonique.
 SO^3H^2 .

sont des corps essentiellement stables établis sur des affinités puissantes, les oxydes de la famille des haloïdes sont, au contraire, instables et quelques-uns d'entre eux forment la base d'explosifs violents.

Le premier corps de la famille, le fluor, ne s'unit pas directement à l'oxygène. C'est le seul élément qui ne forme point d'oxyde.

Le chlore, au contraire, donne naissance à une nombreuse série d'anhydrides et d'acides ; c'est d'abord Cl^2O (fig. 58) qui, par hydratation forme l'acide hypochloreux (fig. 58^{bis}), oxydant énergique et point de départ des chlorures décolorants ; puis Cl^2O^3 (fig. 59), corps dont l'existence a été mise en doute et dans lequel les deux valences secondaires du chlore semblent saturées par un atome d'oxygène, et qui, par hydratation, donne l'acide chloreux, ClO^2H (fig. 60).

Le bioxyde de chlore Cl^2O^4 (fig. 61) ou ClO^2 est un corps étrange qui, à haute température, doit donner forcément naissance à un gaz ionisé et qui, par hydratation, produit un mélange d'acide chloreux ClO^2H et d'acide chlorique ClO^3H (fig. 62).

L'anhydride Cl^2O^5 (inconnu) forme par sa combinaison avec H^2O , deux molécules d'acide chlorique

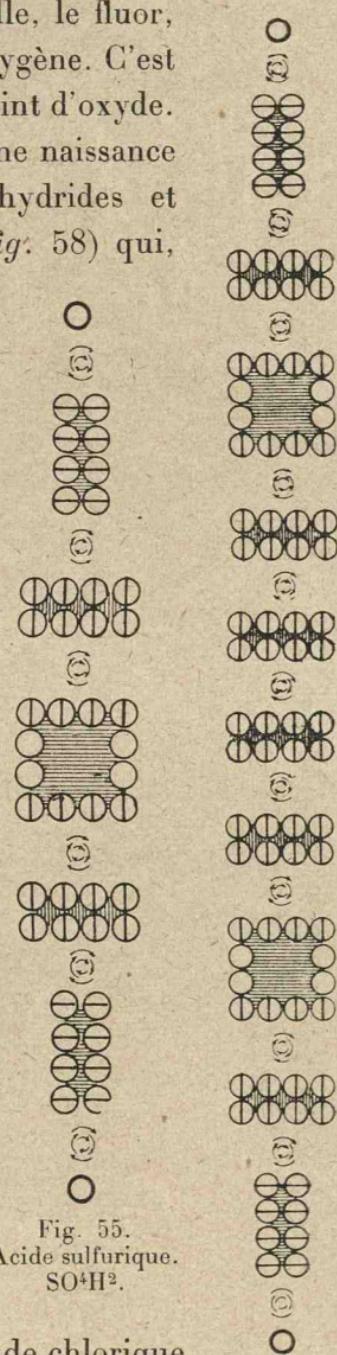


Fig. 55.
Acide sulfurique.
 SO^4H^2 .

Fig. 56. — Acide persulfurique. $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$.

ClO^3H , corps instable dont les sels sont employés comme explosifs.

L'anhydride perchlorique Cl^2O^7 (fig. 63) et l'acide perchlorique ClO^4H (fig. 64), qu'il forme par hydratation, sont doués de propriétés oxydantes énergiques.

○ Parmi les oxydes du brome, on n'a jamais
◎ isolé les anhydrides, et l'on ne connaît que

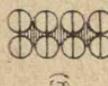
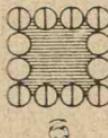
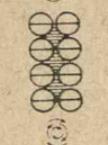


Fig. 57.
Acide monopersulfurique.
 SO_5H_2 .

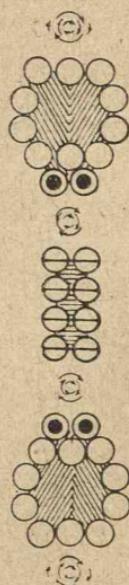


Fig. 58.
Anhydride
hypochloreux.
 Cl_2O .

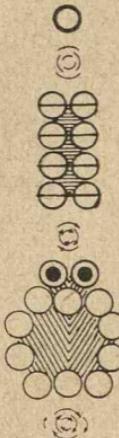
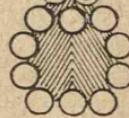
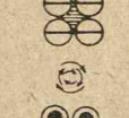
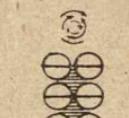
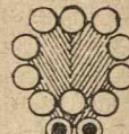
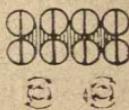


Fig. 58bis.
Acide
hypochloreux.
 ClOH .



l'acide hypobromeux BrOH et l'acide bromique BrO^3H . La série iodée est plus riche. Parmi les anhydrides,

ce sont les anhydrides iodéux I_2O^3 , hypo-iodique I_2O^4 et iodique I_2O^5 . Les hydrates connus sont les acides hypoiodéux IOH ,

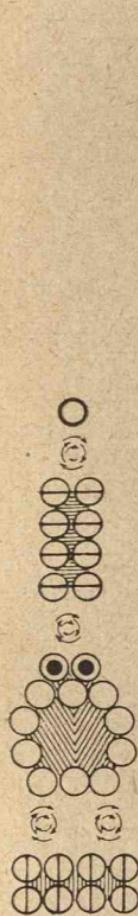


Fig. 60.
Acide
chloreux.
 ClO_2H .

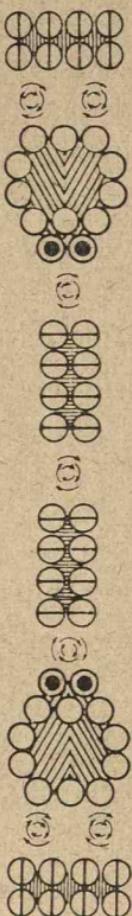


Fig. 61.
Bioxyde
de chlore.
 ClO_2O^4 .

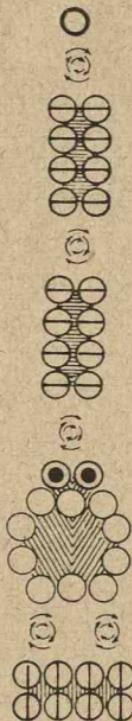


Fig. 62.
Acide
chlorique.
 ClO_3H .

iodique IO^3H , et périodique. La structure de ce dernier corps a été assez discutée. La formule habituelle IO^6H^5 semble devoir être simplifiée en $IO^4H + 2H_2O$.

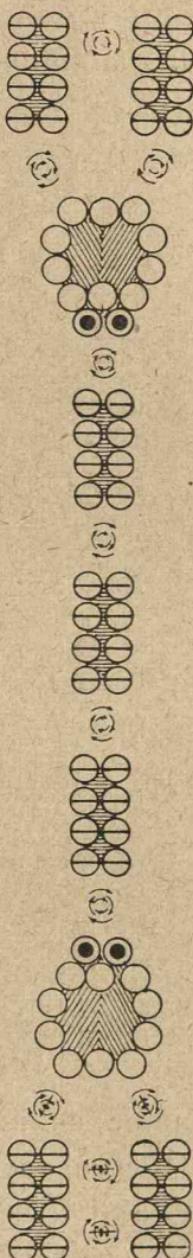
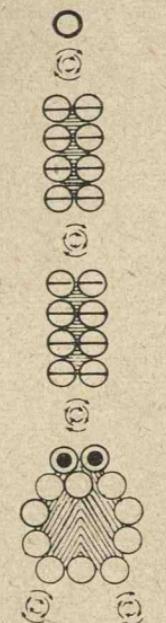


Fig. 63.
Anhydride
perchlorique.
 ClO_3O^5 .

En raison de l'univalence habituelle des corps de cette famille, leurs oxydes sont des types de molécules fermées. Les anhydrides du chlore sont ou gazeux ou liquides (Cl^2O^7). Ceux de l'iode sont des corps pulvérulents jaunes ($\text{I}^2\text{O}^3, \text{I}^2\text{O}^4$) ou incolores (I^2O^5).



Les acides sont incolores, très solubles. La plupart ne sont connus qu'en solution incolore plus ou moins concentrée. Seuls, les acides iodique et periodique ont été obtenus sous forme de cristaux incolores. En raison de leur instabilité, aucun des oxydes de la famille des halogènes n'existe à l'état naturel.

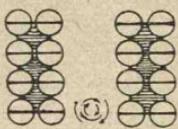


Fig. 64.
Acide
perchlorique.
 ClO_4H .

2^o FAMILLES DE CORPS SIMPLES NE FORMANT AVEC L'OXYGÈNE QUE DES OXYDES BASIQUES.

I. Métaux alcalins.

La famille naturelle qui donne le plus nettement des oxydes à hydrates basiques est celle des métaux alcalins.

Le sodium, type le plus répandu de la famille, donne la série la plus étendue d'oxydes.

C'est d'abord l'oxyde anhydre Na^2O (fig. 65), qui, par son hydratation donne la soude caustique NaOH (fig. 66) dont la facile ionisation donne Na^+ et OH^- .

De même qu'industriellement, on a recours à l'acide sulfurique ou à l'acide chlorhydrique lorsqu'on veut

utiliser les propriétés chimiques des ions H^+ , de même c'est à la soude que l'on s'adresse lorsqu'on veut faire intervenir les ions OH^- .

Des composés beaucoup plus fragiles et présentant une instabilité de plus en plus grande, pouvant les faire utiliser comme oxydants, prennent naissance sous l'influence d'oxydations énergiques et principalement sous l'action du peroxyde d'hydrogène H^2O^2 ou eau oxygénée qui forme pour ainsi dire le premier

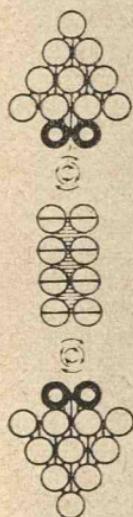


Fig. 65.
Protoxyde
de sodium.
 Na^2O .

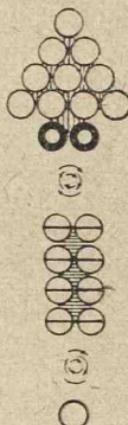


Fig. 66.
Soude.
 $NaOH$.

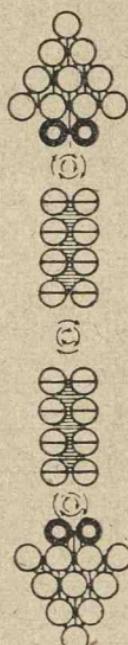


Fig. 67.
Bioxyde
de sodium.
 Na^2O^2 .

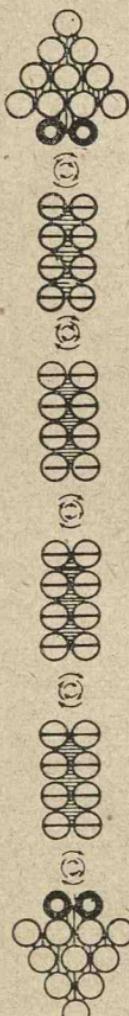


Fig. 68.
Tétoxyde
de sodium.
 Na^2O^4 .

type de la série. Ce sont par ordre d'importance Na^2O^2 (fig. 67), Na^2O^3 , Na^2O^4 (fig. 68). Le premier seul est utilisé dans l'industrie du blanchiment sous le nom de

bioxyde de sodium. Il donne un hydrate basique de formule NaO^2H .

La série des composés oxygénés des autres métaux alcalins est un peu moins complète.



Fig. 69.
Lithine.
 LiOH .

Pour le lithium, on connaît Li^2O , LiOH (*fig. 69*), et Li^2O^2 .

Le potassium, en dehors de la potasse caustique KOH , dont l'importance industrielle le dispute à celle de la soude, forme les oxydes K^2O , K^2O^2 , dont l'existence n'est pas certaine et K^2O^4 , relativement plus stable que son homologue du sodium.

Les oxydes anhydres du rubidium sont peu connus. On hésite sur la formule, Rb^2O ou Rb^2O^2 , que l'on doit attribuer aux corps obtenus. D'autre part, on connaît bien l'hydrate de protoxyde RbOH qui fonctionne comme une base énergique.

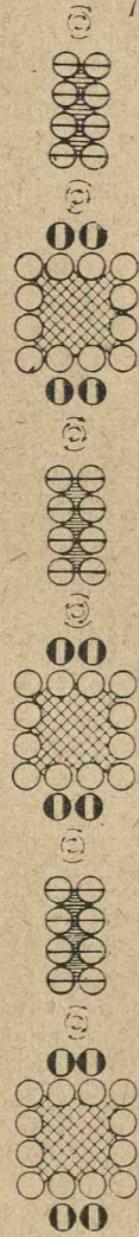
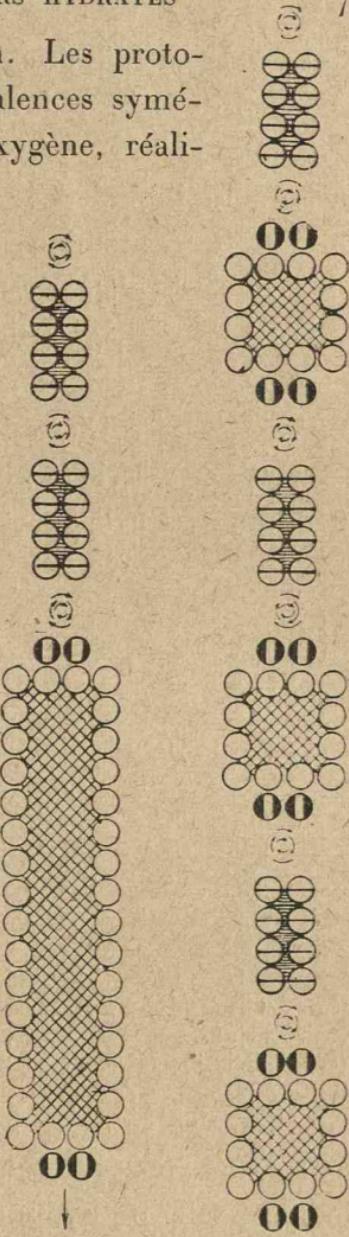
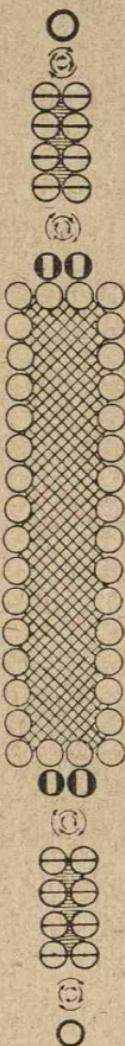
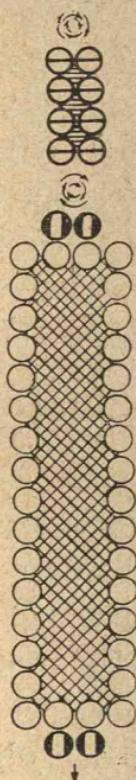
Le césium donne un oxyde Cs^2O et un hydrate Cs^2OH bien définis.

Tous ces oxydes sont des corps solides, amorphes, blancs, très avides d'eau. Les hydrates sont d'une transparence laiteuse, déliquescents, très solubles et ont peu de tendance à cristalliser. Seule, la lithine présente ces caractères à un degré beaucoup moindre et forme une transition avec les oxydes alcalino-terreux, ce qui peut s'expliquer par la forme moins anfractueuse de sa molécule. En raison de leurs affinités puissantes, aucun de ces oxydes ne se rencontre dans la nature.

II. Métaux alcalino-terreux.

Les oxydes des métaux alcalino-terreux présentent une

grande régularité de formation. Les protoxydes, par l'union des deux valences symétriques du métal à celles de l'oxygène, réalisent des types parfaits de molécules continues. La chaîne peut être interrompue par un



corps monovalent, l'hydrogène dans l'espèce, et donner

ainsi naissance à des hydrates basiques dans lesquels OH^- se détache plus ou moins facilement sous forme d'ions.

La solubilité de ces hydrates augmente avec le poids atomique depuis l'insolubilité presque complète des hydrates de glucinium et de magnésium jusqu'à la solubilité relativement considérable de la baryte caustique.

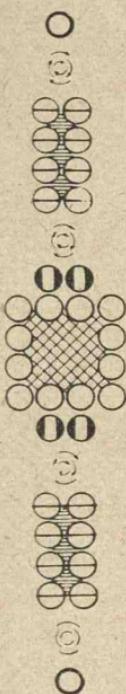


Fig. 74.
Hydrate
de calcium
(chaux éteinte).
 $\text{Ca}(\text{OH})^2$.

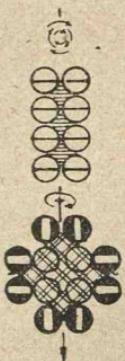


Fig. 75.
Magnésie.
Oxyde
de magnésium.
 MgO .

C'est, du reste, le baryum qui fournit la série la plus complète des oxydes. On connaît en effet le protoxyde BaO (fig. 70), donnant par hydratation la baryte caustique $\text{Ba}(\text{OH})^2$ (fig. 71), le bioxyde BaO^2 (fig. 72) qui présente une importance industrielle considérable: car il constitue la matière première pour la fabrication de l'eau oxygénée.

On n'est, au contraire, pas certain de l'existence d'oxydes supérieurs du glucinium, du magnésium, du

calcium et du strontium. On ne connaît bien que la glucine anhydre GlO ou hydratée $\text{Gl}(\text{OH})^2$, la magnésie anhydre MgO (fig. 75), ou hydratée $\text{Mg}(\text{OH})^2$, la chaux vive CaO (fig. 73), ou éteinte (hydratée) $\text{Ca}(\text{OH})^2$ (fig. 74), la strontiane anhydre SrO , ou caustique $\text{Sr}(\text{OH})^2$. Il est inutile d'insister sur l'énorme importance économique

de la chaux dans les constructions, l'industrie et l'agriculture.

Tous ces oxydes constituent ce que, dans l'ancienne chimie, on nommait des terres. Ce sont des corps solides, d'un blanc plus ou moins grisâtre, très peu fusibles, ayant une tension de vapeur presque nulle aux températures usuelles. Ces corps conduisent mieux l'électricité à chaud qu'à froid (lampe Nernst) et n'ont que peu de tendance à prendre des formes cristallines. Ce sont des types excellents de molécules continues.

Leur activité chimique est telle qu'on ne les rencontre habituellement dans la nature que sous forme de combinaison. Seuls, le protoxyde de magnésie (Périclase) ou son hydrate (Brucite) existent à l'état de minéraux naturels.

Famille du zinc.

Les corps bivalents de la famille du zinc forment des oxydes très analogues à ceux des métaux alcalino-terreux. Nous connaissons, du reste, la parenté de ces deux familles qui se raccordent au magnésium, point de bifurcation.

Le corps le plus important de la série est le protoxyde de zinc ZnO (fig. 76), très employé en pharmacie et en peinture industrielle où il tend de plus en plus à se substituer à la céruse en raison de son inaltérabilité et de son innocuité. Sa formation constitue une étape essentielle dans la métallurgie du zinc.

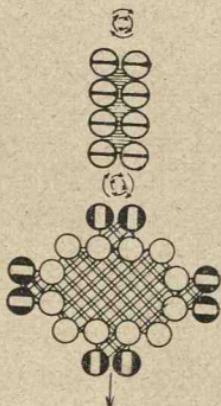


Fig. 76.
Oxyde de zinc. ZnO .

On connaît également son hydrate $Zn(OH)^2$ et une série de peroxydes Zn^3O^6 , Zn^4O^7 , ZnO^2 . Ce dernier est employé en pharmacie sous le nom d'ectogan.

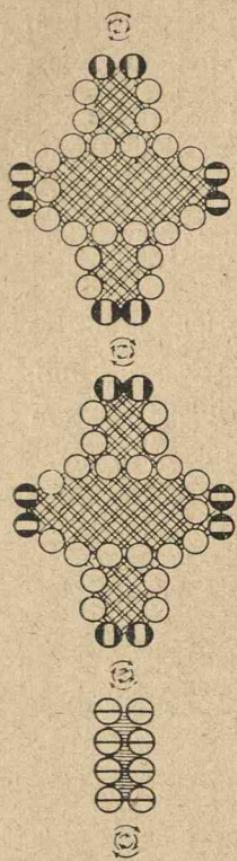


Fig. 77.
Sous-oxyde
de cadmium. Cd^2O .

Le cadmium forme un protoxyde CdO , un hydrate de protoxyde $Cd(OH)^2$, un bioxyde CdO^2 et un hydrate de bioxyde $Cd^2O^2(OH)^2$. Mais, alors que tous les métaux précédents donnent des composés comprenant un nombre d'atomes d'oxygène égal au moins à la demi-somme des valences métalliques, le cadmium forme des sous-oxydes dans lesquels le métal échange avec lui-même un certain nombre de valences. Ce sont Cd^4O , Cd^2O (fig. 77), Cd^3O^2 dont la structure est d'une figuration facile.

Le dernier corps de la série, le mercure, se combine à l'oxygène pour former deux oxydes: l'oxyde mercureux Hg^2O , homologue de Cd^2O et l'oxyde mercurique HgO qui est l'oxyde normal de la série. Le premier seul semble donner un hydrate. L'hydrate mercurique n'a jamais pu être obtenu.

Les oxydes de la famille du zinc sont des corps solides, insolubles (sauf HgO qui est légèrement soluble), infusibles et se rapprochent donc ainsi des terres fixes des alcalino-terreux, en présentant toutefois une tendance un peu plus marquée à la cristallisation. Leur coloration présente une particularité intéressante: l'oxyde

de zinc est blanc à froid mais jaune à chaud ; l'oxyde de cadmium varie du jaune au brun noir suivant la température de sa préparation ; HgO est jaune s'il est préparé à froid et rouge s'il provient de la calcination du nitrate. On a beaucoup disserté sur l'existence de ces deux formes

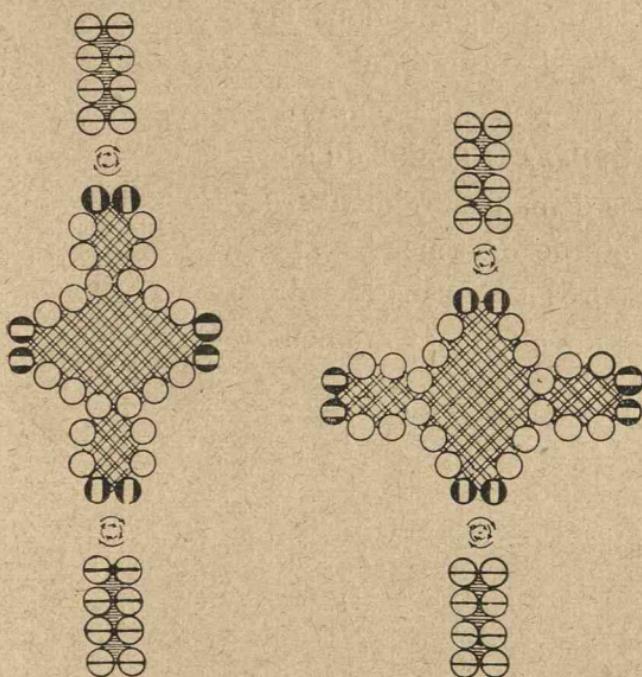


Fig. 78 et 79. — Deux formes de l'oxyde de mercure. HgO .

que l'on a considérées comme isomères ou comme identiques (Ostwald). La forme que nous attribuons à ces atomes rend compte de ce dimorphisme (*fig. 78 et 79*). Leur symétrie permet à l'oxygène de se combiner suivant deux axes différents et l'on comprend que les deux corps obtenus présentent des différences dans leurs caractères physiques tout en restant chimiquement identiques.

La zincite (ZnO), l'hydrozincite et l'oxyde de cadmium

sont les seuls oxydes de cette famille que l'on trouve à l'état naturel.

Famille du cuivre.

L'échange de valences entre deux atomes d'un même métal, échange signalé dans les sous-oxydes de cadmium et de mercure, se rencontre plus fréquemment dans la famille du cuivre. On se demande vraiment par quel besoin de déformer les faits pour les faire entrer dans le cadre des idées on a pu, un moment,

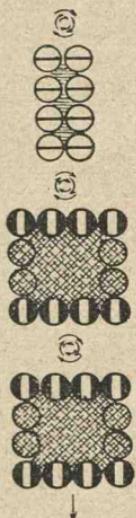


Fig. 80.
Protoxyde
de cuivre
(cuprite). Cu_2O .

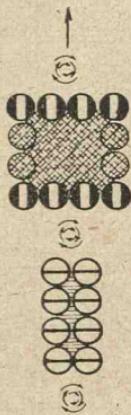


Fig. 81.
Bioxyde de cuivre
(malachite).
 CuO .

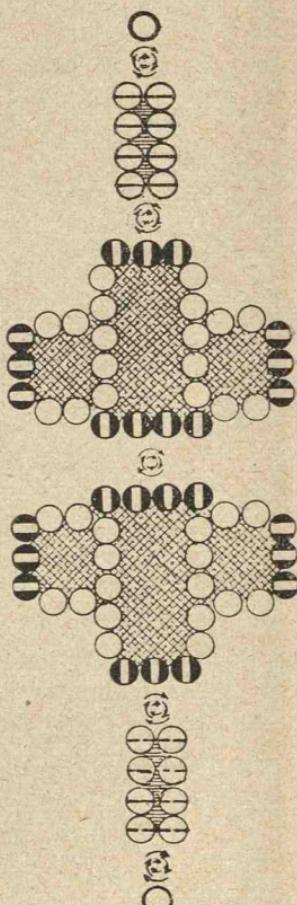


Fig. 82.
Hydrate d'oxyde aureux.
 $\text{Au}_2(\text{OH})_2$.

placer le cuivre dans la famille des métaux alcalins. Que

signifie-t-il également de dire que la molécule de cuivre peut être divalente au même titre que l'atome? Pourquoi se payer de mots lorsqu'il est si simple de trouver une explication objective. L'atome de cuivre divalent peut échanger avec d'autres atomes de cuivre une valence ou même les deux. Et l'on peut ainsi facilement figurer Cu^4O , Cu^2O et son hydrate $\text{Cu}^2(\text{OH})^2$, CuO qui suivant le point d'interruption de la chaîne, donne l'hydrate $\text{Cu}(\text{OH})^2$ ou l'hydrate tétracuivrique $\text{Cu}^4\text{O}^3(\text{OH})^2$. Un degré encore plus grand d'oxydation donne les corps instables, CuO^3H^2 et $\text{Cu}^2\text{O}^5\text{H}^2$, dont le dernier peut dans quelques cas se comporter comme un acide, H^2 pouvant être remplacé par un atome bivalent de calcium. Ces corps sont les hydrates d'un bioxyde inconnu, CuO^2 .

L'argent donne une série beaucoup moins complète. Au fond, seul l'oxyde Ag^2O , homologue de l'oxyde de cuivre Cu^2O , est bien connu. Son hydrate, $\text{Ag}^2(\text{OH})^2$, n'a pas une existence bien définie bien que l'on ait voulu y voir un homologue de la soude et de la potasse afin de faire entrer l'argent dans la famille des métaux alcalins! La réalité de Ag^4O , homologue du sous-oxyde de cuivre, et de AgO , homologue de l'oxyde cuivrique, semble mieux établie.

L'or présente une particularité facilement explicable par la forme de son atome. Les deux valences échangées entre les deux atomes métalliques le rapprochent de l'argent dans certains cas; mais sa forme lui impose la mise en jeu de deux valences secondaires en cas de combinaison avec un nombre plus grand d'atomes métalloïdiques. C'est ainsi que l'on obtient d'une part l'oxyde

aureux Au^2O et son hydrate $\text{Au}^2(\text{OH})^2$ (fig. 82) et l'oxyde aurique Au^3O^3 et son hydrate $\text{Au}^3(\text{OH})^6$ (fig. 83). Ce

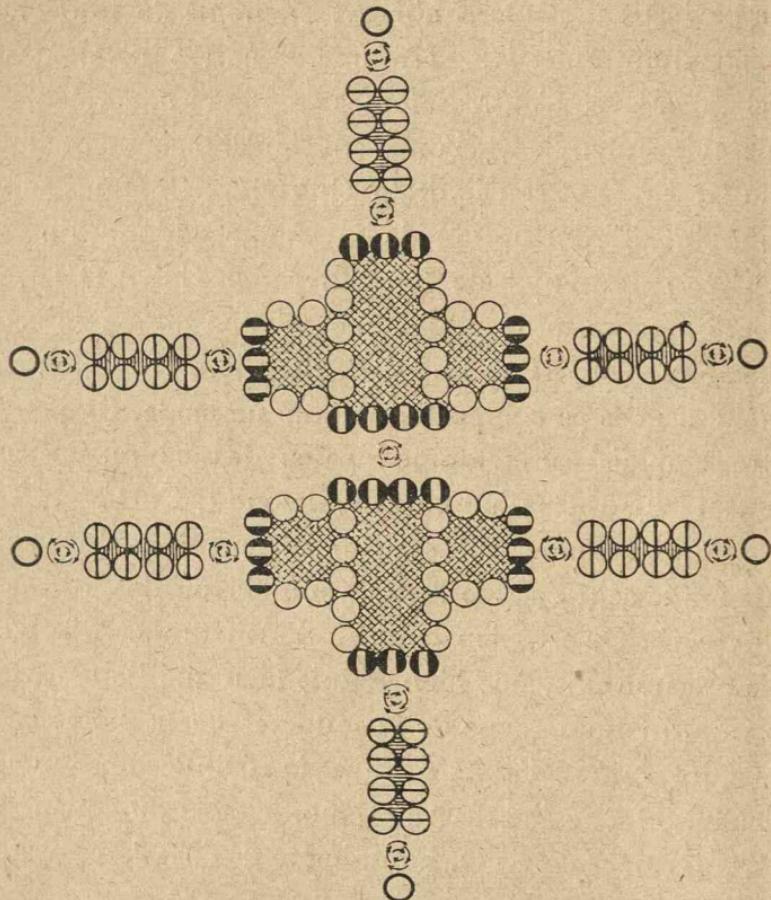


Fig. 83. — Acide aurique. $\text{Au}^3(\text{OH})^6$.

dernier corps est appelé encore acide aurique parce qu'il se comporte comme un acide très faible.

Les oxydes de la famille du cuivre sont solides, peu fusibles et cristallisent (principalement les hydrates) plus facilement que les oxydes des familles précédentes. Ils sont insolubles, sauf Ag^2O légèrement soluble.

Tous sont plus ou moins colorés. Cu^4O est verdâtre, Cu^3O rouge, $\text{Cu}^2(\text{OH})^2$ jaune orange, CuO noir, $\text{Cu}(\text{OH})^2$ bleu, $\text{Cu}^+ \text{O}^3(\text{OH})^2$ noir, CuO^3H^2 jaune brun. L'oxyde d'argent est brun olive. Les oxydes d'or varient du jaune brun au noir violacé. Les minéraux naturels de cette famille sont la cuprite (Cu^2O) (fig. 80) et la melaconite ou ténorite (CuO) (fig 81).

FAMILLES DONT LES OXYDES POSSÈDENT DES CARACTÈRES ACIDES OU BASIQUES MOINS TRANCHÉS.

L'existence de l'acide cuivreux et de l'acide aurique forme une transition entre les familles à oxydes franchement acides ou basiques et celles dans lesquelles ces caractères sont un peu moins tranchés.

On attribue en général une valeur trop absolue à la distinction en métalloïdes et métaux qui formait la grande division chimique des corps simples. Elle a certes présenté en son temps une grande utilité; mais il est à craindre que la rigueur dogmatique de cette division un peu arbitraire ne soit maintenant un obstacle au groupement des familles naturelles. Si, en effet, nous notons qu'un métalloïde forme plutôt des hydrates acides et un métal des hydrates basiques, les familles, pourtant très naturelles qui vont suivre, comprennent des éléments dont la tendance de plus en plus métallique suit la progression des poids atomiques.

Famille de l'azote.

Le premier corps de cette famille qui, comme nous l'avons indiqué, présente la particularité d'être con-

damné par sa forme asymétrique à ne jamais satisfaire

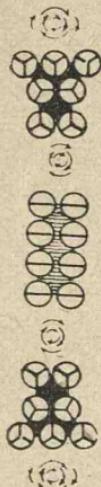


Fig. 84.
Protoxyde
d'azote.
 Az^2O .

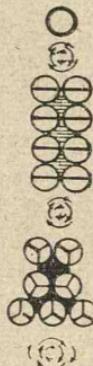


Fig. 85.
Acide
hypoazoteux.
 $AzOH$.

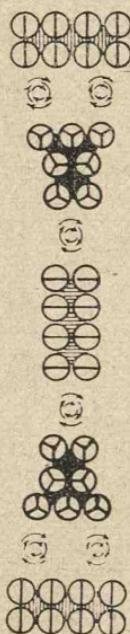


Fig. 86.
Anhydride
azoteux.
 Az^2O^3 .

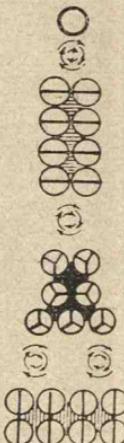


Fig. 87.
Acide
azoteux.
 AzO^2H .

complètement ses valences électriques et topographiques,

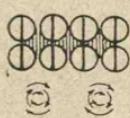


Fig. 88.
Bioxyde
d'azote. AzO .

forme avec l'oxygène un grand nombre de composés dont les hydrates, lorsqu'ils existent sont tous acides.



Fig. 89.
Peroxyde
d'azote. Az^2O^4 .

C'est d'abord le protoxyde d'azote Az^2O (*fig. 84*), anhydride donnant par hydratation $AzOH$ ou acide hypoazoteux (*fig. 85*) ; puis le bioxyde d'azote, gaz neutre, ne formant pas d'hydrate (*fig. 88*) et se transformant au contact de l'air en peroxyde d'azote Az^2O^4 (*fig. 89*). Ce dernier par son hydratation donne de l'acide

azoteux AzO^2H (*fig. 87*) et de l'acide azotique AzO^3H (*fig. 90*). Ce dernier corps est de beaucoup le plus important de la série au point de vue industriel. On connaît

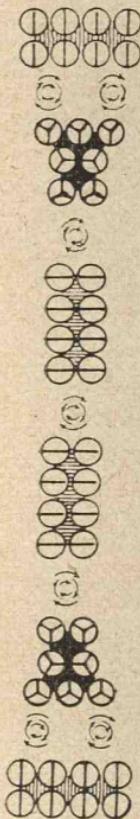


Fig. 89.
Peroxide
d'azote.
 Az^2O^4 .

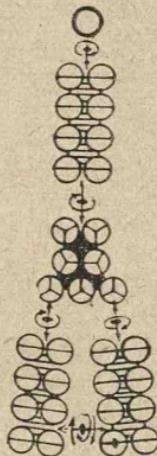


Fig. 90.
Acide
azotique.
 AzO^3H .

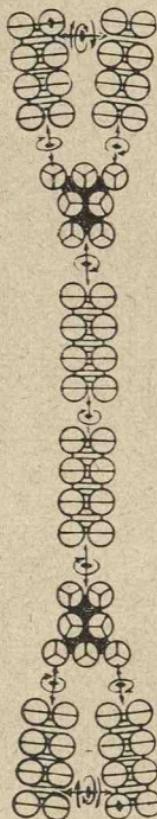


Fig. 91.
Anhydride
perazotique.
 Az^2O^6 .

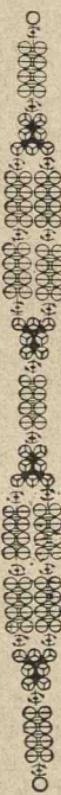


Fig. 92.
Acide
diazotique.
 $\text{Az}^4\text{O}^{11}\text{H}^2$.

également l'anhydride azoteux Az^2O^3 (*fig. 86*), l'anhydride azotique Az^2O^5 et l'anhydride perazotique Az^2O^6 (*fig. 91*), ce dernier ne donnant pas d'hydrate. L'anhydride azotique peut s'unir à l'acide azotique pour former l'acide diazotique $\text{Az}^4\text{O}^{11}\text{H}^2$ (*fig. 92*).

Les oxydes de l'azote se séparent nettement des oxydes de la même famille en ce que leurs hydrates acides sont tous monobasiques alors que ceux des oxydes supérieurs du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine sont polybasiques. Cela s'explique par la mise en action des valences latérales de ces corps, ce qui permet les nom-

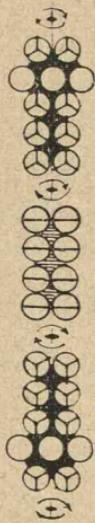


Fig. 93.
Oxyde
phosphoreux.
 P_2O_5 .

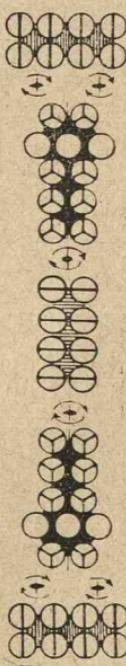


Fig. 94.
Anhydride
phosphoreux.
 P_2O_3 .

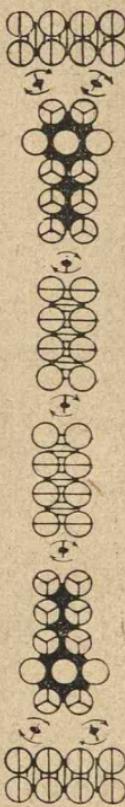


Fig. 95.
Peroxyde
de phosphore.
 P_2O_4 .

breuses combinaisons présentées par les acides méta et pyrophosphoriques.

Comme la molécule de phosphore est fréquemment tétraatomique, il ne faudrait pas s'étonner de l'existence, encore un peu problématique, d'un sous-oxyde de phosphore, P'_O .

Vient ensuite l'oxyde phosphoreux P^2O (fig. 93), homologue du protoxyde d'azote, l'anhydride phosphoreux P^2O^5 (fig. 94), le peroxyde de phosphore P^2O^4 (fig. 95) et l'anhydride phosphorique P^2O^5 (fig. 96).

L'hydratation de ces anhydrides donne naissance à une série particulièrement compliquée d'hydrates acides.

Signalons simplement le phosphure d'hydrogène solide hydroxylé à tendance faiblement acide.

Dans l'acide hypophosphoreux, PO^2H^3 ou plutôt $POH^2(OH)$ (fig. 97), l'acide phosphoreux $POH(OH)^2$ (fig. 98), et l'acide pyrophosphoreux $P^2O^3H^2(OH)^2$ (fig. 99), seuls les hydrogènes des hydroxyles sont susceptibles de s'ioniser, donnant ainsi un radical acide univalent ou bivalent.

Dans l'acide hypophosphorique (fig. 100), deux atomes de phosphore sont unis par une valence. Dans l'acide pyrophosphorique (fig. 102), la molécule conserve la même forme et la même quadrivalence, mais les deux atomes de phosphore sont séparés par un atome d'oxygène. Ce dernier corps provient de l'union d'une

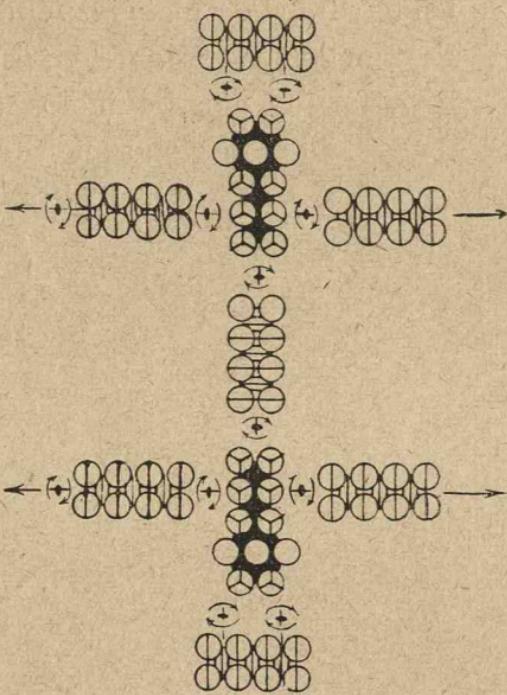


Fig. 96. — Anhydride phosphorique. P^2O^5 .

molécule d'anhydride phosphorique à deux molécules d'eau.

L'hydratation complète de cet anhydride donne l'acide orthophosphorique, le corps de beaucoup le plus important de la série (fig. 101).

Une hydratation moins complète donne naissance aux acides métaphosphoriques, qui forment une molécule

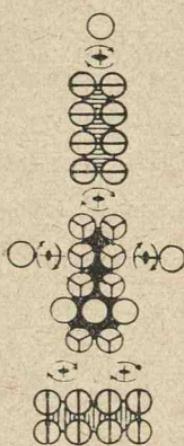


Fig. 97.
Acide hypophosphoreux.
 $\text{POH}_2(\text{OH})$.

plus ou moins continue, depuis l'acide métaphosphorique PO^3H , jusqu'aux acides di, tri, tétra, penta, hexa, métaphos-

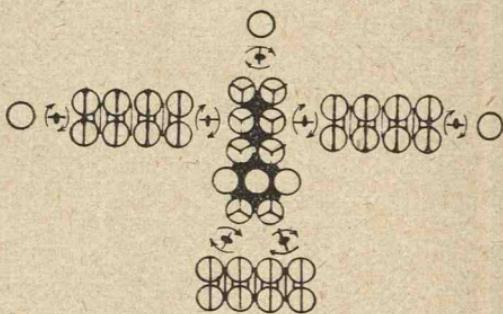


Fig. 98.
Acide phosphoreux.
 $\text{POH}(\text{OH})_2$.

phoriques, suivant le point d'interruption de la chaîne (fig. 103).

Tous les hydrates des oxydes de l'azote et du phosphore sont des acides énergiques, incolores, très solubles dans l'eau ; sauf les acides azoteux et azotique, tous ont été obtenus sous forme de cristaux transparents.

Parmi les oxydes anhydres, Az^2O et AzO sont des gaz incolores ; Az^2O^4 se présente sous la forme de vapeurs rutilantes, facilement condensables en un liquide brun ; Az^2O^3 est un liquide bleu. Tous les autres sont solides et

blanches, sauf P_2O , coloré en jaune rougeâtre. Aucun d'eux n'existe à l'état naturel.

Par la combinaison de l'oxygène avec l'arsenic, on obtient deux anhydrides principaux : As^4O^6 analogue à l'acide phosphoreux et l'anhydride arsénique As^2O^5 .

On ne connaît pas à l'état isolé les hydrates du premier, mais l'existence d'arsénites et de pyroarsénites mettent hors de doute l'existence au moins théorique de AsO^3H^3 et de $As^2O^5H^4$.

L'anhydride arsénique donne naissance à l'acide arsénique AsO^4H^3 , semblable à l'acide phosphorique. On connaît également les sels des acides métaarséniques et pyroarséniques.

Parmi les oxydes d'antimoines, l'oxyde antimonieux Sb^2O^3 ou Sb^4O^6 analogue à l'oxyde arsénieux donne des hydrates acides ortho, méta et pyroantimonieux.

Le bioxyde d'antimoine Sb^2O^4 est analogue au peroxyde de phosphore.

L'anhydride antimonique Sb^2O^5 donne des hydrates

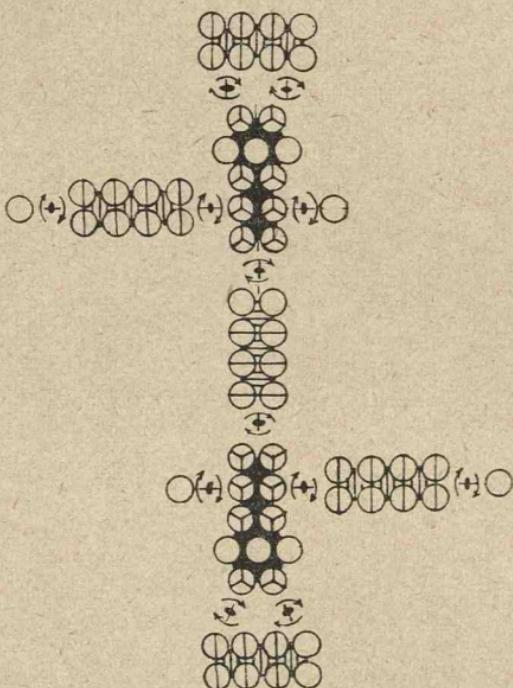


Fig. 99.
Acide pyrophosphoreux. $P_2O_7H_4(OH)_2$.

assez complexes principalement connus par leurs sels.

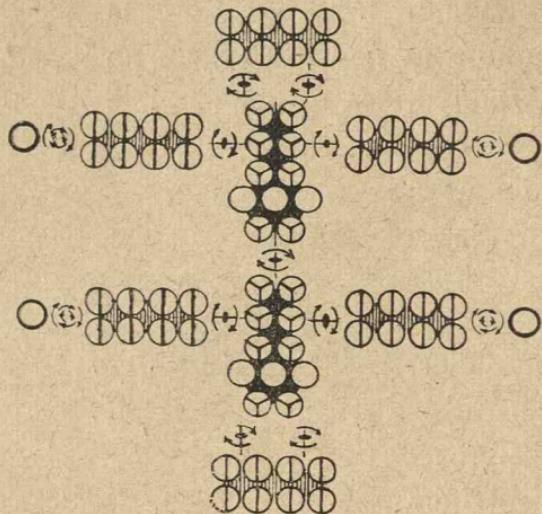


Fig. 100. — Acide hypophosphorique. $P_2O_2(OH)_4$.

Le sesquioxide de bismuth Bi^2O^3 est seul bien connu.

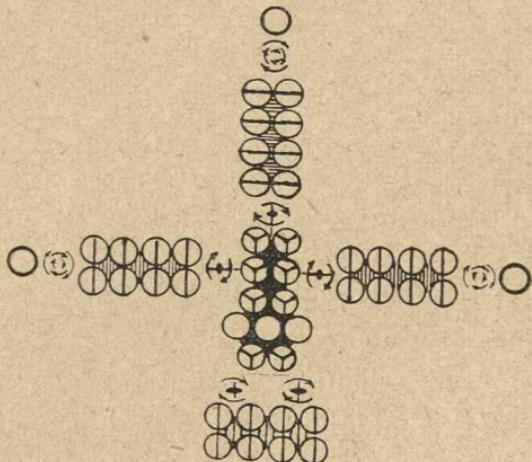
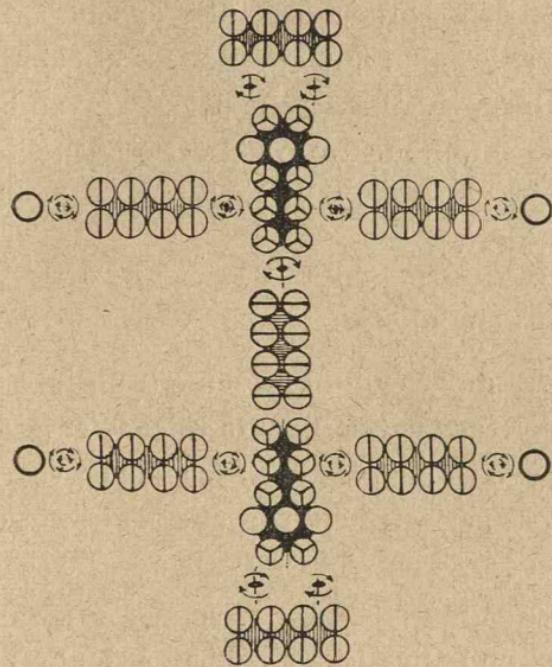
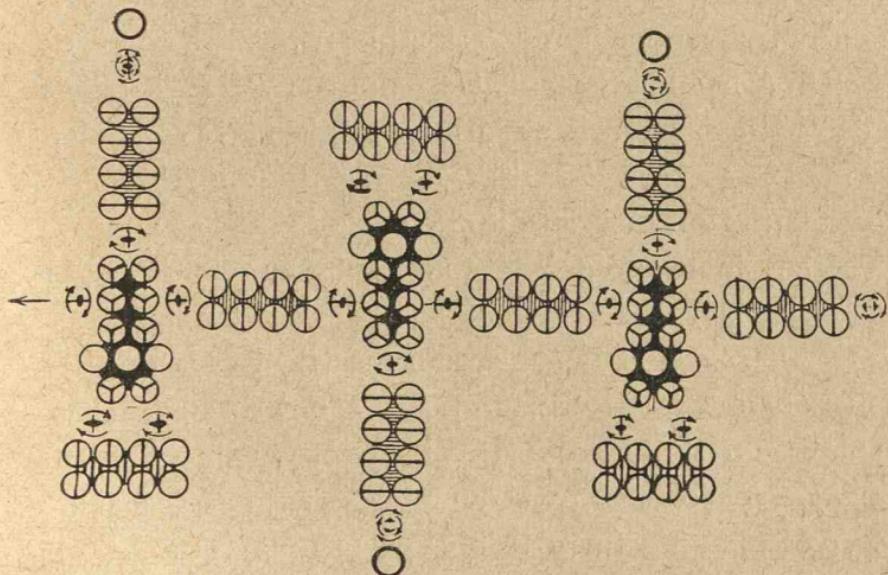


Fig. 101. — Acide orthophosphorique. $PO(OH)_3$.

L'histoire des sous-oxydes et des peroxydes Bi^2O^4 , Bi^2O^5 (acide bismuthique) est encore très confuse.

Fig. 102. — Acide pyrophosphorique. $\text{P}_2\text{O}_3(\text{OH})^4$.Fig. 103. — Acide polyphosphorique $[\text{PO}_2(\text{OH})]^n$.

Tous ces corps sont solides, relativement peu solubles, sauf l'acide arsénique. Quelques-uns sont colorés, Sb^2O^5 en jaune citron, Bi^2O^3 en jaune pâle, Bi^2O^5 en brun.

A l'état naturel, on trouve As^2O^3 (arsénolite), Sb^2O^3 (sénarmontite et valentinite), Bi^2O^3 (bimusthocre) et Sb^2O^4 (cervantite).

Famille du vanadium.

Les oxydes du vanadium présentent un intérêt spécial en ce qu'ils permettent de fixer la valence et la forme des atomes de cette famille. Deux surfaces opposées, mais dissemblables, se partagent en trois et deux les cinq valences dont quelques-unes sont souvent échangées avec un atome du même corps.

Le vanadium donne naissance à toute une série d'oxydes dont les plus importants sont le tétr oxyde V^2O^4 et surtout le pentoxyde V^2O^5 qui est la forme sous laquelle on retire le vanadium de ses minéraux.

On conçoit facilement la structure de V^2O (*fig. 104*) et de V^2O^2 dans lesquels les surfaces divalentes se combinent avec l'oxygène et les surfaces trivalentes sont accolées à un autre atome de vanadium.

Dans le trioxyde V^2O^3 (*fig. 105*) au contraire, les atomes d'oxygène s'insèrent sur la surface trivale.

Le tétr oxyde présente certaines particularités qui permettent de fixer sa structure. Il se comporte en effet parfois comme une base quadrivalente sous le nom de divanadyle, et d'autre part donne naissance à des acides hypovanadiques (normal et divanadique) qui ne sont connus que par leurs sels.

Les oxydes intermédiaires, V^4O^7 et V^4O^9 , offrent peu d'intérêt. Le pentoxyde V^2O^5 (fig. 106) est au contraire le corps le plus important de la série. C'est l'oxyde normal dans lequel toutes les valences sont saturées par l'oxygène. Il donne trois hydrates : par la combinaison avec une mo-



Fig. 104.
Bioxyde
de vanadium.



Fig. 105.
Trioxyde
de vanadium.



Fig. 106.
Pentoxyde
de vanadium.
 V^2O^5 .

lécule d'eau, c'est l'acide méta, VO^3H (fig. 107), univalent ; par une double hydratation c'est la forme pyro, quadrivalente, $V^2O^7H^4$; le troisième, acide orthovanadique, VO^4H^3 est le résultat de la combinaison de l'oxyde anhydre avec trois équivalents d'eau. Ces acides sont très analogues aux acides phosphoriques, marquant ainsi la parenté des deux familles.

De même que pour le vanadium, l'oxyde le plus

important du niobium est l'oxyde niobique, Nb^2O^5 , qui est la forme sous laquelle on extrait le niobium des minéraux.

Cet oxyde anhydre donne par hydratation des acides niobiques présentant une certaine tendance à former des polyacides.

Quant aux oxydes Nb^2O^2 , Nb^2O^3 , Nb^2O^4 , ils sont les homologues des oxydes du vanadium.

Le nombre des oxydes du tantale est encore plus limité. On ne connaît que le tétr oxyde Ta^2O^4 et surtout le pent oxyde Ta^2O^5 dont l'hydratation donne naissance aux acides métatantaliques TaO^3H et polytantaliques. On connaît également un acide pertantaliques dont la composition n'est pas bien définie.

Les oxydes de cette famille se présentent surtout sous la forme de poudre amorphe, plus rarement de solides cristallisés. Les oxydes inférieurs sont tous de coloration foncée, bleue (V^2O^4), brune (V^2O^2), noire (V^2O , Nb^2O^3 , Ta^2O^4). Les peroxydes sont de tonalité plus claire, blanche (Nb^2O^5 , Ta^2O^5) ou jaune rougeâtre (V^2O^5).

Aucun oxyde de cette famille n'existe dans la nature.

Famille du carbone.

Dans la famille du carbone, la différence est encore plus nette entre les corps de faible poids atomique qui

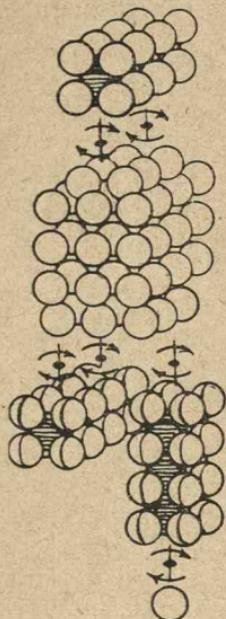
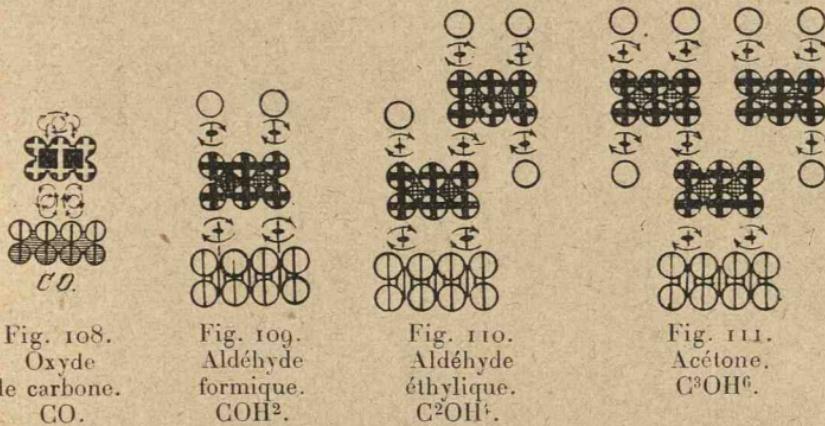


Fig. 107. — Acide métavanadique.
 $\text{VO}^2(\text{OH})$.

donnent des hydrates légèrement acides et les corps de poids atomique élevé dont les oxydes sont franchement basiques.

Les oxydes et les hydrates du carbone forment la plus grande partie de la chimie organique.

Nous serons donc bref sur ce sujet en renvoyant le lecteur pour plus de développement au quatrième volume



de cet ouvrage. Nous ne signalerons ici que des corps appartenant nettement à la chimie minérale ou formant les premiers termes des séries organiques.

La structure du sous-oxyde de carbone (oxyde de carbone) dont on connaît avec certitude la composition moléculaire CO (fig. 108), a divisé les auteurs qui se contentent d'explications abstraites, les uns considérant que, dans ce corps, l'oxygène est quadrivalent, les autres voulant au contraire que ce soit le carbone qui fasse le sacrifice de deux de ses valences.

Le problème est tout à fait simplifié par l'hypothèse des électrons extraatomiques qui trouve dans l'existence de ce corps une excellente vérification.

Les deux valences qui correspondent à cet électron extraatomique peuvent être facilement échangées avec

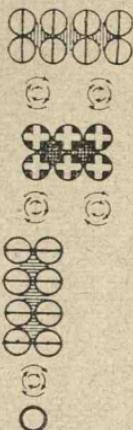


Fig. 112.
Fonction
acide.
— $\text{CO}(\text{OH})$.

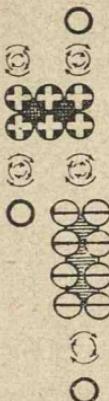


Fig. 113.
Fonction
alcool.
— $\text{CH}_2(\text{OH})$.



Fig. 114.
Anhydride
carbonique.
 CO_2 .

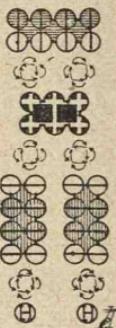


Fig. 115.
Acide
carbonique.
 CO_3H_2 .

d'autres atomes : par exemple deux atomes d'hydrogène

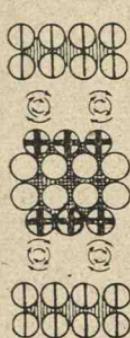


Fig. 116.
Silice.
 SiO_2 .

(fig. 109) ou un atome d'hydrogène et un atome de carbone, formant ainsi un *aldéhyde* (fig. 110), ou deux atomes de carbone qui caractérisent la fonction *cétone* (fig. 111) ; ou avec les éléments de l'eau ou avec un hydroxyle et un atome de carbone déterminant ainsi le groupe univalent COOH (fig. 112) caractéristique des *acides* organiques. Ces fonctions se relient aux moins oxygénés des hydrates de carbone qui sont caractérisés par la fonction *alcool* CHOH (fig. 113).

La limite supérieure de l'oxydation est atteinte dans

l'anhydride carbonique CO^2 (*fig. 114*), donnant par hydration l'acide carbonique ordinaire $\text{CO}(\text{OH})^2$ (*fig. 115*) que l'on peut considérer comme un acide métacarbonique et l'acide hypothétique orthocarbonique $\text{C}(\text{OH})^4$ dont on connaît quelques éthers.

Le silicium forme avec l'oxygène des oxydes beaucoup moins variés, mais qui ont en minéralogie presque autant d'importance que les oxydes et hydrates de carbone en chimie organique.

On ne connaît pas d'oxyde de silicium homologue de l'oxyde de carbone. Au contraire, l'anhydride silicique ou silice SiO^2 (*fig. 116*), homologue de l'acide carbonique, est extrêmement répandu, principalement dans les roches cristallines.

Les hydrates de l'acide silicique se rapportent soit à l'acide métasilicique $\text{SiO}(\text{OH})^2$ (*fig. 117*), soit à l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})^4$ (*fig. 118*), soit à des polymérisations de formes pyro $\text{Si}^2(\text{OH})^6$.

Des combinaisons analogues aux acides organiques ont également été signalées : on connaît un acide silicoformique et silicoxalique.

Le titane présente une série assez importante d'oxydes inférieurs TiO , homologue de l'oxyde de carbone puis Ti^2O^3 , Ti^3O^4 , Ti^5O^5 , dont les formules un peu complexes sont néanmoins facilement réalisées en faisant intervenir soit un doublement de formule, soit un électron extra-atomique. Mais l'oxyde normal du titane est TiO^2 (*fig. 119*) homologue des anhydrides carbonique et silicique.

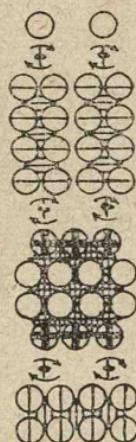


Fig. 117.
Acide
métasilicique.
 $\text{SiO}(\text{OH})^2$.

Cet anhydride donne deux hydrates acides : un acide métatitanique $\text{TiO}(\text{OH})^2$ par simple hydratation et un acide orthotitanique $\text{Ti}(\text{OH})^4$ par hydratation double.

Par l'action de l'eau oxygénée, on obtient une peroxy-



Fig. 118.
Acide
orthosilicique.
 $\text{Si}(\text{OH})^4$.

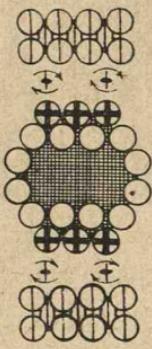


Fig. 119.
Oxyde de titane
(Rutile).
 TiO^2 .

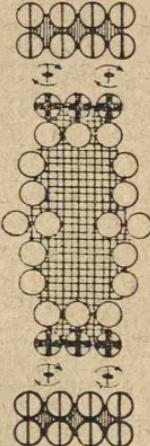


Fig. 120.
Oxyde d'étain
(Cassiterite)
 SnO^2 .

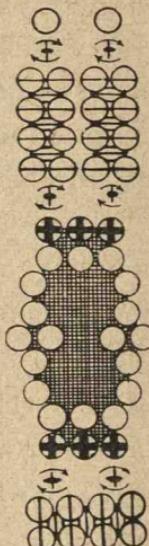


Fig. 121.
Acide
stannique.
 $\text{SnO}(\text{OH})^2$.

dation du titane se traduisant par la formation d'un oxydant énergique TiO^3 .

Le germanium et le zirconium donnent les deux oxydes simples GeO et ZrO , corps instables d'une obtention difficile, agissant comme réducteurs énergiques, pour se transformer en oxydes normaux GeO^2 et ZrO^2 , homologues des anhydrides carbonique, silicique et titanique.

Leurs hydrates, un méta et un ortho, sont des acides faibles. On connaît aussi un peroxyde de zircone, ZrO^3 , oxydant puissant.

L'étain forme avec l'oxygène un protoxyde SnO ou mieux Sn^2O^2 dont l'hydrate SnO^2H^2 ou mieux $\text{Sn}^2\text{O}^4\text{H}^4$ est l'acide stanneux.

Mais l'oxyde stable de l'étain est SnO^2 (fig. 120), homologue de l'acide carbonique et de la silice et qui constitue la cassitérite.

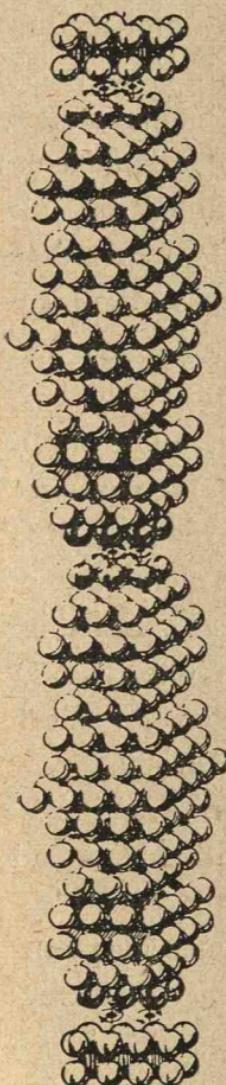


Fig. 122.
Protoxyde de plomb.
Litharge.
 Pb^2O^2 .

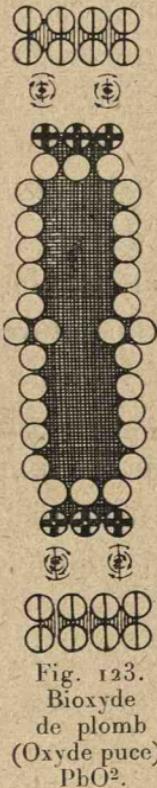


Fig. 123.
Bioxyde
de plomb
(Oxyde puce).
 PbO^2 .

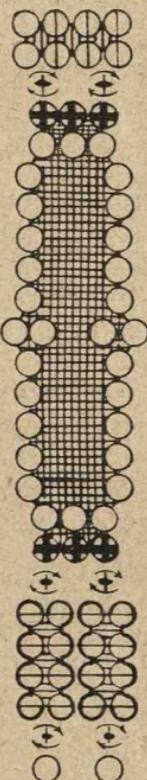


Fig. 124.
Acide
plombique.
 $\text{PbO}(\text{OH})^2$.

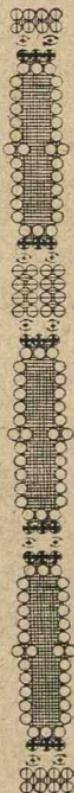


Fig. 125.
Oxyde salin
de plomb
(Minium).
 Pb^2O^4 .

Le corps que l'on nomme acide stannique SnO^3H^2 (fig. 121), hydrate de l'oxyde normal SnO^2 , ayant une

certaine importance industrielle, ne serait qu'un acide métastannique si l'on s'en rapporte à la nomenclature que nous avons appliquée précédemment. Mais on ne connaît pas l'acide orthostannique $\text{Sn}(\text{OH})^4$ et l'on réserve des noms d'acides métastannique et parastannique à des combinaisons plus complexes de formule $\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{H}^2$.

Dans certains cas, H^2 peut être remplacé par deux valences de l'étain et l'on obtient des oxydes complexes, le stannate stanneux SnO^3Sn , et le métastannate stanneux $\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{Sn}$.

Les oxydes du plomb sont assez caractéristiques en ce que le protoxyde Pb^2O^2 (*fig. 122*) (litharge) se comporte comme une base énergique alors que l'oxyde puce PbO^2 (*fig. 123*) donne par hydratation un acide plombique ou plutôt métaplombique $\text{PbO}(\text{OH}^2)$ (*fig. 124*). Entre ces deux composés, se trouve l'oxyde salin (minium) Pb^3O^4 (*fig. 125*), véritable plombate de plomb, dont il suffit de signaler l'importance dans la peinture industrielle.

Pour faire voir combien est fragile la limite de la distinction en oxyde basique et en anhydride d'acide, il faut signaler que si Pb^2O^2 se comporte comme une base, l'hydratation de PbO peut donner naissance à un acide plombéux $\text{PbOH}(\text{OH})$ univalent, connu surtout par l'existence de plombites.

Il suffit d'indiquer l'existence de quelques oxydes moins importants, le sous-oxyde de plomb Pb^2O et le sesquioxide P^2O^3 .

Quant au thorium, en dehors d'un peroxyde instable et un peu hypothétique ThO^3 , on ne connaît que l'oxyde normal, la thorine ThO^2 (*fig. 126*), qui donne un

orthohydrate $\text{Th}(\text{OH})^4$, ne présentant aucun caractère acide.

En dehors des oxydes du carbone qui sont gazeux et de leurs hydrates que nous décrirons dans le volume III, tous les corps de cette famille sont solides et insolubles.

Les oxydes de formule MO^2 , à l'exception de PbO^2 sont tous blanches ou incolores lorsqu'ils sont purs, mais la moindre trace de corps étranger et principalement de fer ou de manganèse leur communique une couleur plus ou moins accentuée. Ceux de formule MO ont au contraire une coloration foncée allant du vert olive, SnO , au noir. Seul PbO est blanc, alors que PbO^2 est brun et que Pb^2O^3 présente la belle couleur rouge employé sous le nom de minium.

Presque tous les oxydes normaux MO^2 existent à l'état naturel. CO^2 se trouve dans l'atmosphère et dans les gaz volcaniques. L'oxyde silicique à l'état anhydre constitue le quartz si répandu dans la nature, la tri-dymite, la quartzine (calcédoine, lutécite) et la christobalite. L'opale (hyalite) est une silice hydratée. L'oxyde titanique se rencontre sous forme de rutile, de brookite et d'anatase. L'oxyde zirconique porte le nom de brazilite (baddéleyite). La cassitérite, qui constitue pour ainsi dire le seul mineraï d'étain, a pour formule SnO^2 . Enfin le bioxyde de plomb forme la plattnérite.

Parmi les protoxydes, seul PbO se rencontre à l'état naturel sous forme de massicot.

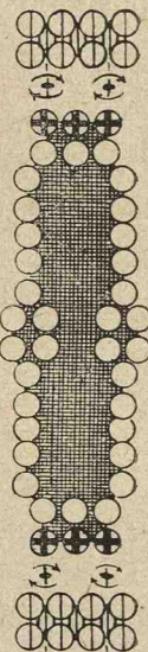
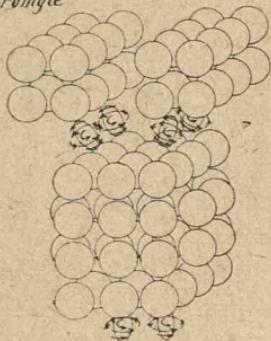
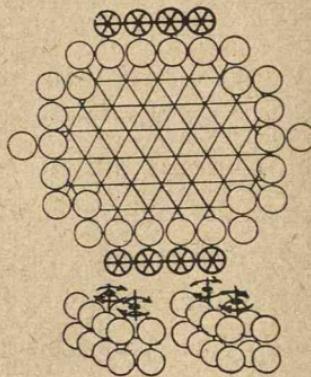


Fig. 126.
Oxyde
de thorium
(Thorine).

Famille du chrome.

Les corps de la famille du chrome donnent surtout des hydrates acides ; néanmoins ils sont susceptibles dans certains cas, principalement à l'état bioxydé, de se comporter d'une manière basique. Les radicaux bivalents,

Chromyle

Fig. 127. — Chromyle. = CrO^2 .Fig. 128. — Uranyle. = UO^2 .

CrO^{2++} , le chromyle (fig. 127) et UO^{2+++} l'uranyle (fig. 128) en sont les meilleurs exemples.

L'existence de ces corps, celle d'un trioxyde et celle d'un hexachlorure établissent, sans conteste, la sextivalence des corps de cette famille.

La série des oxydes du chrome est extrêmement complète par suite de la variation du nombre des valences que le chrome peut échanger avec un autre atome de même métal.

C'est d'abord CrO ou Cr^2O^2 , dans lequel sur 6 valences, 4 sont échangées entre les deux atomes de chrome et deux sont consacrés à l'oxygène.

Dans le sesquioxide de chrome Cr^3O^3 , le plus stable

des oxydes du chrome, le partage des valences est égal entre l'atome métallique et l'oxygène.

L'oxygène sature toutes les valences du chrome dans l'anhydride chromique Cr^2O^6 (fig. 129). L'union de cet anhydride avec une molécule d'eau forme l'acide chro-

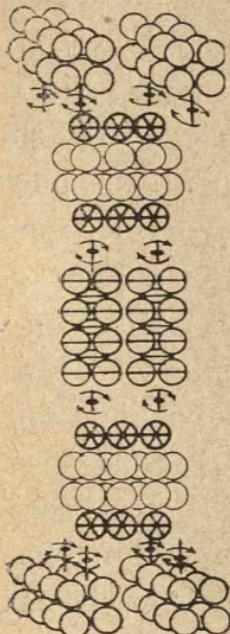


Fig. 129.
Anhydride
chromique. Cr^2O^6 .

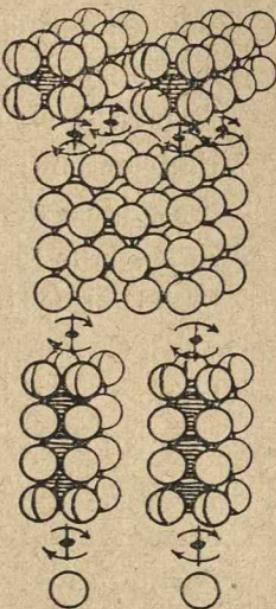


Fig. 130.
Acide chromique.
 $\text{CrO}^2(\text{OH})^2$.

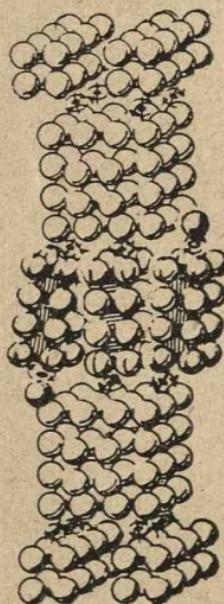


Fig. 131.
Acide bichromique.
 $\text{Cr}^2\text{O}^5(\text{OH})^2$.

mique (fig. 130), corps important qui donne naissance aux chromates. Cet acide a une grande tendance à former des polyacides dans lesquels l'union des molécules est effectuée par un atome d'oxygène. Ce sont les acides bichromique (fig. 131), trichromique, etc., etc.

Les autres oxydes CrO^2 ou Cr^2O^4 , Cr^3O^4 ou Cr^6O^8 , moins riches en oxygène et les peroxydes hydratés, l'acide perchromique, $\text{CrO}^3(\text{OH})^2$, et l'acide dioxychromique

$\text{Cr}^2\text{O}^8(\text{OH})^4$, ce dernier explosif, présentent une importance moindre que les oxydes précédents.

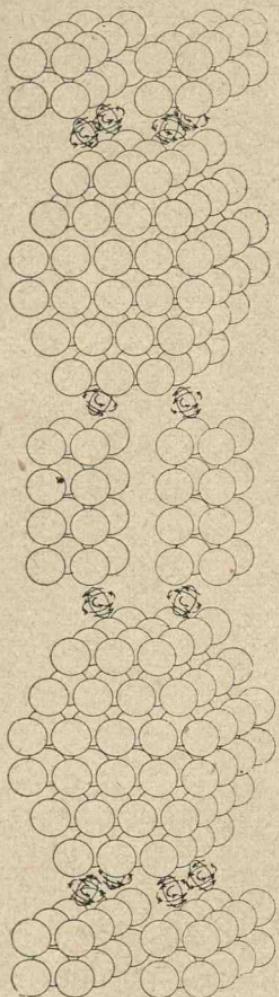


Fig. 132.
Anhydride molybdique.
 Mo^2O^6 .

Les oxydes du molybdène sont les homologues de ceux du chrome, avec cette différence toutefois que, à l'inverse de ce qui se passe pour le chrome, le bioxyde Mo^2O^4 a beaucoup plus de tendance à se former que le protoxyde Mo^2O^2 que l'on ne connaît qu'à l'état d'hydrate. Les deux oxydes les plus importants restent le sesquioxide Mo^2O^3 et le trioxyde MoO^3 (fig. 132). Ce dernier donne par hydration les acides molybdiques qui forment des sels importants et par combinaison avec H^2O^2 , l'acide permolybdique ou ozomolybdique. Parmi les oxydes de molybdène, signalons le molybdate de molybdène, oxyde salin connu sous le nom de bleu de molybdène.

Le tungstène n'a aucune tendance à s'unir à lui-même par trois ou quatre valences. Aussi ne connaît-on pas de protoxyde ni de sesquioxide de tungstène. Toutefois l'existence d'un oxyde de formule W^2O^5 et d'un chlorure W^2Cl^{10} établit qu'il peut n'échanger qu'une valence.

Les oxydes les plus importants du tungstène sont le bioxyde WO_2 et le trioxyde WO_3 . Ce dernier donne par hydratation l'acide tungstique $WO_2(OH)^2$ (fig. 133) qui plus encore que les précédents a une grande tendance à former des polyacides.

Le plus connu est l'acide paratungstique dont la formule est $W_5O^{13}H^2$.

Ni le tungstène, ni le molybdène ne forment de radical basique MO^{2++} .

Les oxydes d'uranium les plus caractéristiques sont le bioxyde UO_2 , le trioxyde UO_3 et l'oxyde vert U_3O_8 . Les deux premiers sont les analogues des oxydes du tungstène. Le troisième, qui est la forme sous laquelle on obtient l'uranium en partant de la pechblende, a une structure très rationnelle.

L'hydrate de trioxyde $UO_2(OH)^2$ peut s'ioniser en H^+ et donner naissance aux uranates ou en OH^- en laissant le radical basique uranyle UO_2^{2++} .

Les autres oxydes d'urane, sous-oxydes UO , U_2O_3 ou peroxydes UO_4 ou UO_6 ont peu d'importance. L'existence de quelques-uns d'entre eux est même contestée.

Les corps de cette famille sont tous solides, insolubles ou peu solubles, sauf l'anhydride chromique qui cristallise en aiguilles rouges extrêmement solubles.

Leur coloration présente une gamme variée.

Les oxydes de formule MO_3 sont les moins colorés

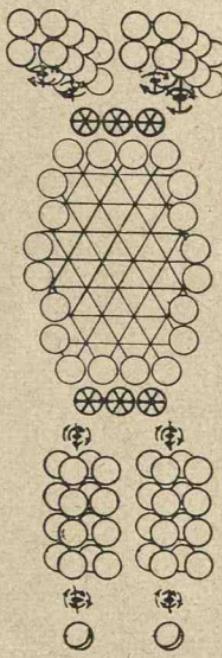


Fig. 133.
Acide tungstique.
 $WO_2(OH)^2$.

depuis le trioxyde de molybdène qui est blanc jusqu'à WO_3 , WO_2H_2 , UO_3 qui sont jaunes.

Les protoxydes de molybdène et d'urane sont noirs ; celui de chrome jaune. WO_2 et MoO_2 sont bruns ; l'hydrate de MoO_2 est de couleur rouille.

Signalons en outre l'oxyde vert de chrome Cr_2O_3 dont l'hydrate est employé en peinture, l'oxyde vert d'urane U_3O_8 , et les oxydes bleus de molybdène et de tungstène,

On trouve, à l'état naturel, mais toujours en petites quantités sur d'autres minéraux, les oxydes de molybdène (molybdite, molybdénocre) et de tungstène (tungstite). Des hydrates d'oxydes se trouvent également dans le chromocre pour le chrome, dans la gummite, l'éliasite, la pillinité pour l'uranium.

Famille du fer.

Les oxydes du fer sont plus remarquables par leur importance métallurgique ou industrielle que par leur nombre si on les compare aux oxydes des familles voisines du chrome et du manganèse.

Suivant que l'atome de fer échange avec lui-même une ou deux valences, on obtient le protoxyde FeO ou Fe^2O^2 , ou le sesquioxide Fe^2O^3 (*fig. 135*) qui sont le point de départ, le premier des composés ferreux, le second des composés ferriques.

Ces deux oxydes forment de nombreux hydrates dont les normaux $\text{Fe}(\text{OH})^2$ (*fig. 134*) et $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ (*fig. 136* et *137*) s'ionisent en OH^- , en laissant des radicaux basiques.

Entre eux deux, se place l'oxyde ferrosoferrique Fe^3O^4

(fig. 138) dont la structure est facile à concevoir sans qu'il soit nécessaire de faire figurer, comme l'indiquerait son nom, du fer bivalent auprès du fer trivalent.

Les peroxydes FeO^2 et FeO^3 ou mieux Fe^2O^6 sont mal

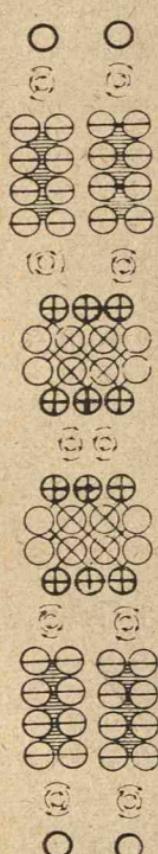


Fig. 134.
Hydrate
de protoxyde de fer.
 $\text{Fe}^2(\text{OH})^4$.

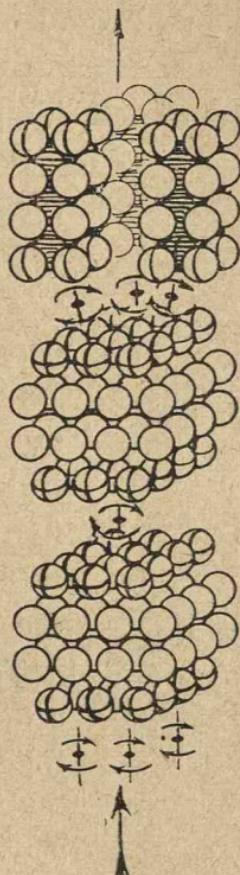


Fig. 135.
Oxyde ferrique.
 Fe^2O^3 .

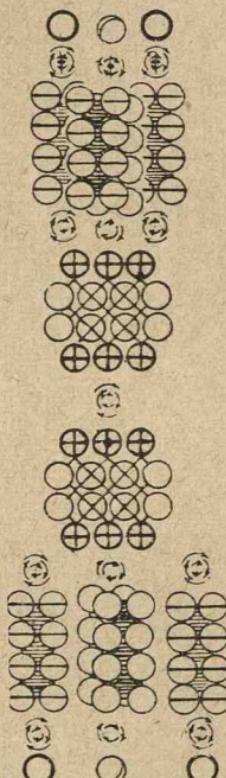


Fig. 136.
Hydrate ferrique.
 $\text{Fe}^2(\text{OH})^4$.

connus. Ce dernier néanmoins donne naissance à des sels, les ferrates, qui correspondent à un acide ferrique FeO^4H^2 ou $\text{Fe}^2\text{O}^8\text{H}^4$.

Le rhodium donne des oxydes RhO (douteux), Rh^2O^3 ,

RhO^2 , RhO^3 et des hydrates $\text{Rh}(\text{OH})^4$ et $\text{Rh}^2(\text{OH})^6$, analogues à ceux du fer. Toutefois la fonction acide appartient au bioxyde qui donne des rhodites, se rapportant à l'hydrate $\text{Rh}(\text{OH})^4$, au lieu de provenir du trioxyde comme l'acide ferrique.

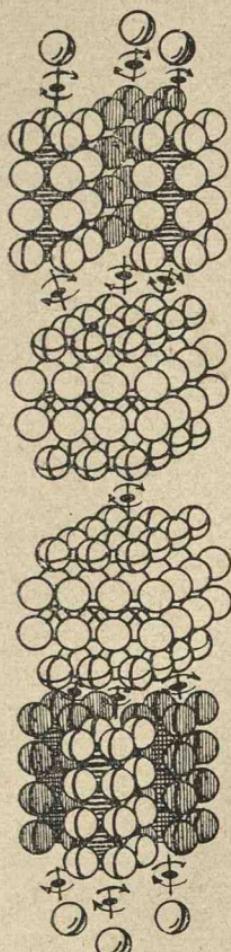


Fig. 137.
Hydrate ferrique
dans l'espace.
 $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$.

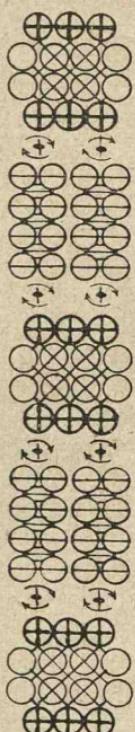


Fig. 138.
Oxyde
ferrosoferrique.
 Fe^3O_4 .

De même l'iridium forme avec l'oxygène un protoxyde IrO (douteux), un sesquioxide Ir^3O^3 , un bioxyde IrO^2 et un trioxyde. Ces derniers seuls donnent des hydrates acides, connus par leurs sels, les iridites et les iridates, homologues, les premiers des rhodites et les seconds des ferrates.

Tous les oxydes de cette famille sont des solides à peu près insolubles, fortement colorés depuis le jaune citron (Rh^2O^3) jusqu'au noir (FeO , Fe^3O^4 , Rh^2O^5 , RhO^2 , Ir^3O^3) en passant par les bruns rouges si

variés depuis l'ocre jusqu'aux terres de Sienne et au rouge de Venise, dus au sesquioxide de fer et à ses hydrates. Le fer, sous la forme Fe^2O^3 , est, en effet, le grand colo-

rant qui revient le plus souvent sur la palette de la nature.

C'est sous cette forme qu'il se rencontre fréquemment à l'état naturel. Le fer oligiste et l'hématite rouge sont deux minérais de fer répandus, affectant le premier la forme cristallisée, le second la forme amorphe. Les noms de fer spéculaire, basanomélane, ocre rouge s'appliquent également à des variétés minérales de Fe^2O^3 .

Son hydrate le plus répandu est l'hématite brune, minéral très important, qu'avoisine la limonite. La gœthite, la turgite, etc., sont également des hydrates de Fe^2O^3 .

Signalons également la magnétite ou pierre d'aimant Fe^3O^4 qui constitue le plus magnétique des oxydes du fer.

Famille du cobalt.

Les oxydes du cobalt se rapprochent assez de ceux du fer. Ce métal forme en effet un protoxyde CoO ou Co^2O^3 (*fig. 139*), pouvant donner un hydrate $\text{Co}(\text{OH})^2$ ou $\text{Co}^2(\text{OH})^4$, un sesquioxyde bien caractérisé Co^3O^3 (*fig. 140*), et un oxyde salin stable Co^3O^4 (*fig. 141*).

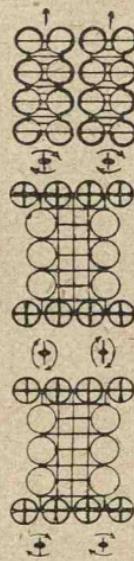


Fig. 139.
Protoxyde
de cobalt.
 Co^2O^3 .

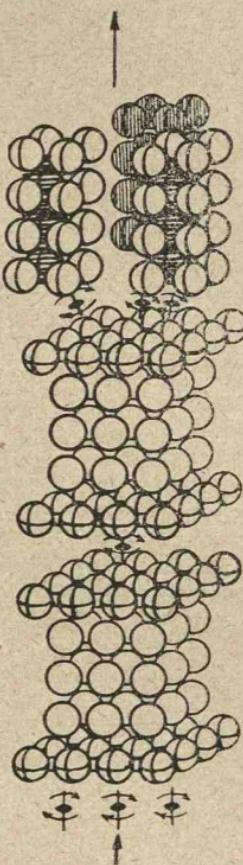


Fig. 140.
Sesquioxyde de cobalt.
 Co^3O^4 .

L'oxyde CoO^2 n'est pas connu à l'état libre, mais seulement par ses sels.

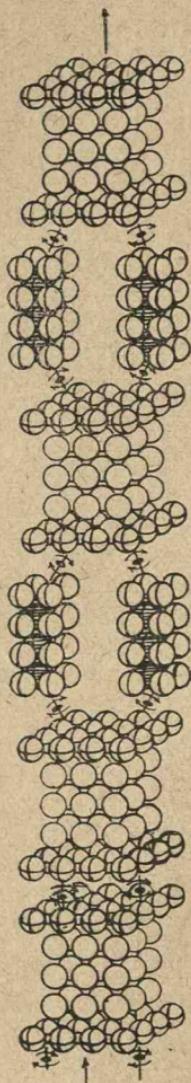


Fig. 141.
Oxyde salin
de cobalt. Co^3O^4 .

L'existence du bioxyde et du sesquioxyde de nickel n'est pas bien établie, non plus que celle d'un sous-oxyde Ni^3O . La combinaison la plus importante est NiO ; son hydrate $\text{Ni}(\text{OH})^2$ est une base bivalente donnant naissance aux sels de nickel. La forme la plus stable est néanmoins l'oxyde salin Ni^3O^4 .

Le corps suivant de la famille, le palladium, ne donne naissance qu'à un protoxyde, PdO , et un bioxyde PdO^2 dont on connaît surtout les hydrates. Pour marquer néanmoins la parenté avec le nickel et le cobalt, signalons l'existence d'un sulfure salin Pd^3S^4 , homologue des oxydes salins de ces métaux.

Le platine se comporte exactement comme le palladium; mais ses combinaisons oxygénées sont peu stables. Le protoxyde PdO est surtout connu par ses hydrates. Quant au bioxyde, on ne l'a jamais isolé à l'état anhydre mais bien sous forme d'hydrate acide complexe connu sous le nom d'acide hexaoxyplatinique qui se comporte comme bivalent.

Tous ces oxydes sont des solides insolubles, de coloration foncée, sauf l'hydrate de protoxyde de cobalt qui est rose. Les autres oxydes

anhydres sont bruns foncés ou noirs ; les hydrates palladiques et platiniques varient du jaune (Pt) ou du rouge (Pd) au noir, suivant le degré d'hydratation.

Aucun de ces corps ne se rencontre à l'état naturel.

Famille du manganèse.

La plus grande capacité de combinaison avec l'oxygène est atteinte dans la famille du manganèse. On connaît, en

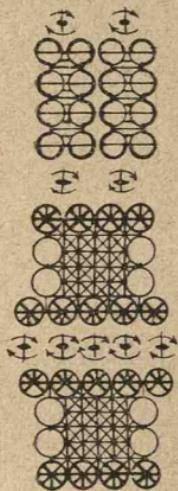


Fig. 142.
Protoxyde
de manganèse.
 Mn^2O^2 .

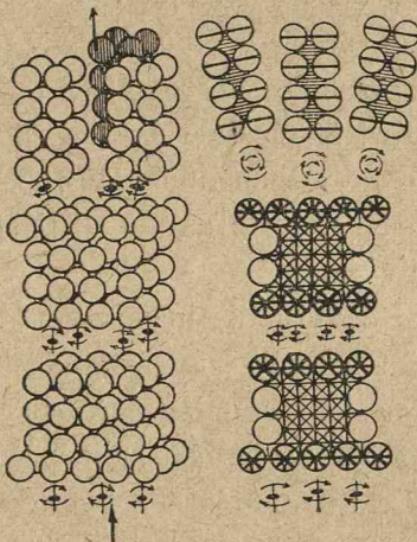


Fig. 143.
Sesquioxoyle de manganèse.
 Mn^2O^3 .

effet, des composés stables du ruthénium et de l'osmium dans lesquels le métal se combine avec quatre atomes d'oxygène, ce qui, lié à l'existence de chlorures en Cl^8 , porte à attribuer à ces corps une valence égale à huit. La stabilité du permanganate et l'existence d'un chlorure maximum en Cl^7 , engagent à limiter à sept la valence du

manganèse ce qui, du reste, est plus en rapport avec le chiffre impair de son poids atomique.

Voici toute la série des composés oxygénés du manganèse : d'abord MnO (*fig. 142*), le protoxyde et son hydrate $Mn(OH)^2$, le sesquioxide Mn^2O^3 (*fig. 143*) et ses hydrates. Ces deux premiers degrés d'oxydation se comportent comme des bases et donnent naissance à des sels, les sels manganéux et les sels manganiques, qui rappellent les sels ferreux et ferriques.

Les corps correspondant à un degré plus élevé d'oxydation forment au contraire des hydrates acides. C'est d'abord le bioxyde de manganèse MnO^2 (*fig. 144*), le composé le plus important au point de vue industriel. L'acide manganéux $Mn^3O^6(OH)^4$ est le mieux connu de ses hydrates.

Le trioxyde de manganèse MnO^3 donne l'acide manganique MnO^4H^2 ou mieux $Mn^2O^8(OH)^4$ dont les sels sont moins stables que les permanganates. Ces derniers sont dus à l'acide permanganique MnO^4H (*fig. 145*) résultant de l'hydratation de l'anhydride permanganique Mn^2O^7 . Entre les deux groupes, se trouve l'oxyde salin Mn^3O^4 , qui comme dans la série du cobalt, est le corps stable à haute température.

Parmi les oxydes du ruthénium, le protoxyde et le sesquioxide sont mal connus ; l'hydrate de sesquioxide $Ru^2(OH)^6$ semble mieux déterminé. Le bioxyde RuO^2 est le composé le plus stable, mais ne donne pas d'hydrate. Les composés Ru^2O^5 et son hydrate, l'acide hyporuthénique $Ru^2O^4(OH)^2$, RuO^3 et son hydrate l'acide ruthénique n'ont pas été isolés avec certitude. On connaît surtout

l'existence des sels ruthénates et hyporuthénates. Le peroxyde RuO^4 est un corps très intéressant, semblant former une molécule fermée typique. On ne lui connaît pas d'hydrate.

Les oxydes de l'osmium sont tout à fait homologues des oxydes du ruthénium. On connaît OsO et son hydrate $\text{Os}(\text{OH})^2$, Os^2O^3 et son hydrate $\text{Os}^2(\text{OH})^6$, Os^2 et son hydrate $\text{Os}(\text{OH})^4$,

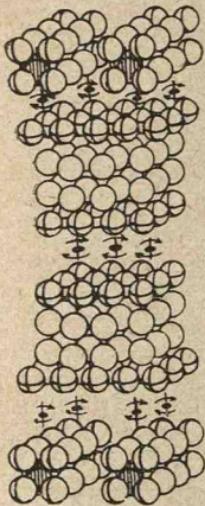


Fig. 144.
Bioxyde
de manganèse.
 Mn^2O^4 .

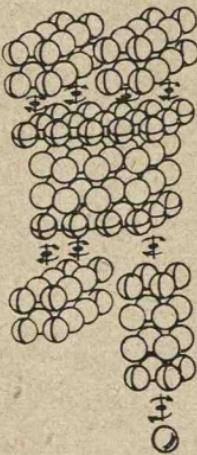


Fig. 145.
Acide
permanganique.
 $\text{MnO}^3(\text{OH})$.

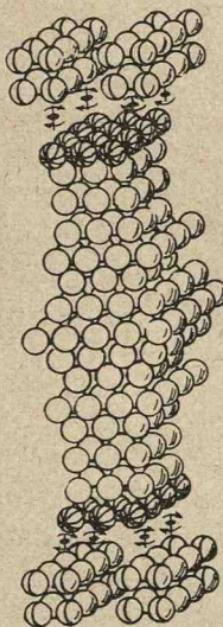


Fig. 146.
Anhydride
osmique.
 OsO^4 .

OsO^8 et son hydrate $\text{OsO}^2(\text{OH})^2$ qui mériterait le nom d'acide osmique. On désigne toutefois, mais à tort, sous ce nom, le peroxyde d'osmium OsO^4 (fig. 146), corps bien cristallisé, volatil dont les vapeurs très irritantes sont utilisées en histologie comme fixateur et durcissant.

Les caractères de ces oxydes les partagent en deux classes bien distinctes. Les oxydes les moins riches en

oxygène se rapprochent beaucoup des oxydes de la famille du fer et du cobalt; ce sont des terres plus ou moins cristallisables à coloration le plus souvent foncée, sauf l'hydrate de manganèse qui est de teinte claire (jaune, Mn^3O^4 , bleu foncé RuO^2 , rouge foncé Os^2O^3 , vert MnO , OsO , brun allant jusqu'au noir MnO^2 , Mn^2O^3 , et leurs hydrates).

Les peroxydes au contraire se relient plus tôt à l'acide chromique. Ils sont cristallisés, solubles; le peroxyde de manganèse est liquide. Les peroxydes de ruthénium et d'osmium sont très volatils; Mn^2O^7 , RuO^4 sont explosifs.

Les hydrates acides qui donnent naissance aux permanaganates, aux ruthénates, aux osmiates s'ionisent facilement et les ions MnO^{4-} , RuO^{4-} sont franchement colorés, le premier en rouge violet, le second en rouge orange.

Les oxydes de manganèse sont assez abondants dans la nature. La pyrolusite, MnO^2 et son hydrate, la psilomélane; la braunite, Mn^2O^3 et son hydrate l'acerdèse ou manganite; l'haussmanite Mn^3O^4 constituent les minéraux de manganèse les plus répandus. Plus rares sont la manganoisite MnO qui a comme hydrate la pyrochroïte et la polianite, forme anhydre de la pyrolusite.

On ne trouve à l'état naturel ni oxyde de ruthénium, ni oxyde d'osmium.

Famille du bore.

Les corps de la famille du bore sont ceux qui donnent avec l'oxygène le moins grand nombre de combinaisons. L'oxyde typique anhydre est de formule M^2O^3 .

C'est le seul oxyde du bore B^2O^3 (fig. 147); mais on en

connaît plusieurs hydrates, les acides orthoborique ou acide borique ordinaire $B(OH)^3$ (fig. 149), métaborique $BO(OH)$ (fig. 148) et des acides polyboriques $B^4O^5(OH)$, $B^2O(OH)^4$, $B^4O^3(OH)^6$.

Les autres oxydes de la famille donnent au contraire des hydrates basiques.

L'alumine Al^2O^3 (fig. 150) et ses hydrates sont de beaucoup les mieux connus et les plus importants.

On ne sait rien des oxydes de scandium.

L'oxyde d'yttrium est un corps bien caractérisé et donne un hydrate normal $Y(OH)^3$. Il en est de même de l'oxyde et de l'hydrate de lanthane, La^3O^3 et $La(OH)^3$. On pourrait en rapprocher les corps oxygénés dérivant du néodyme, du samarium, du gadolinium, de l'erbium, de l'ytterbium.

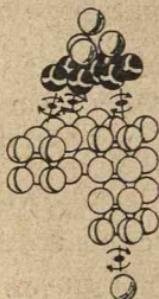


Fig. 148.
Acide
métaborique.
 $BO(OH)$.

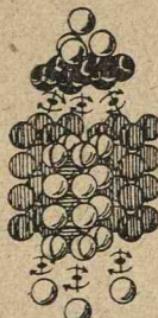


Fig. 149.
Acide
orthoborique.
 $B(OH)^3$.

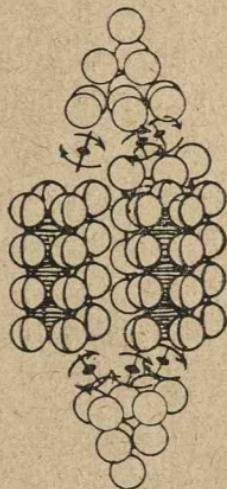


Fig. 150.
Oxyde de bore.
 B^2O^3 .



Fig. 150.
Alumine.
 Al^2O^3 .

Les oxydes de la série du gallium présentent un peu

plus de variété. On connaît un protoxyde de gallium GaO et un sesquioxide Ga^2O^3 , un protoxyde et un sesquioxide d'indium InO et In^2O^3 . Ce dernier corps donne un hydrate neutre de formule In^2O^6 .

Tous ces oxydes sont solides, blancs ou faiblement colorés. Ils sont incolores à l'état cristallisé (B^2O^3 , Al^2O^3 , etc.). Sauf l'acide borique, ils sont insolubles ou peu solubles.

A l'état naturel, l'alumine, le seul oxyde de cette série qui constitue des minéraux intéressants, se présente sous des aspects variés. Cristallisée, elle donne toute une série de pierres précieuses. Incolore, c'est le corindon ; coloré en rouge par du chrome, c'est le rubis oriental ; en bleu par du cobalt, le saphir ; en jaune, la topaze orientale ; en violet, l'améthyste orientale. Sa dureté permet de l'employer sous forme d'émeri.

Ses hydrates sont également intéressants. Le plus important, la bauxite est le mineraï habituel d'aluminium ; la bauxite semble avoir pour formule $\text{Al}^2\text{O}(\text{OH})^4$. Moins intéressantes au point de vue industriel, sont la gibbsite ou hydrargillite $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ et la diaspose $\text{Al}^2\text{O}^2(\text{OH})^2$.

Les oxydes du thallium sont assez particuliers. En dehors de l'oxyde normal Th^2O^3 et de son hydrate $\text{Th}^2(\text{OH})^6$, ce métal donne naissance à un oxyde Th^2O , soluble dans l'eau en donnant un hydrate $\text{Th}(\text{OH})$ se comportant comme une base forte, assez analogue aux hydrates basiques des métaux alcalins. L'existence de cet oxyde suffit à faire attribuer au thallium une place à part dans notre classification.

CHAPITRE III

LES COMPOSÉS HALOGÉNES ET OXYHALOGÉNÉS

La famille des haloïdes : fluor, chlore, brome, iodé, forme avec les autres corps simples une classe de composés nécessitant une étude particulière. En effet, l'univalence habituelle de ces atomes leur permet de se substituer quelquefois à l'hydrogène ; mais d'autre part leur tendance à entraîner avec eux l'électron interatomique, c'est-à-dire à former des ions à charge négative, les rapproche au contraire de l'oxygène.

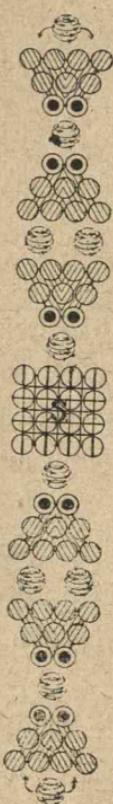
On peut donc considérer les composés dans lesquels le haloïde semble s'être substitué à l'hydrogène d'un hydrure et ceux dans lesquels il paraît remplacer l'oxygène d'un oxyde.

Les corps de cette deuxième catégorie sont de beaucoup les plus importants et les plus stables. Ils sont formés par la substitution de deux atomes du haloïde à un atome d'oxygène, ou d'un atome du haloïde à un oxhydryle (OH) d'hydrate. Lorsqu'il existe plusieurs atomes d'oxygène dans la molécule, le remplacement peut n'être que partiel et l'on a ainsi des corps composés dont la partie métalloïdique est formée à la fois par l'oxygène et

un haloïde : ce sont les oxyfluorures, oxychlorures, oxybromures, oxyiodures, dont la formation est ainsi très facile à concevoir.

Les composés halogénés et la valence maxima.

L'univalence des haloïdes, et leur grande propension à entrer en combinaison avec les autres corps simples ont pour résultat de leur donner une importance théorique toute spéciale dans la détermination de la valence des autres éléments. Néanmoins il y a, comme nous l'avons vu, deux considérations qui doivent entrer en compte avant d'accorder à cette détermination une valeur absolue.

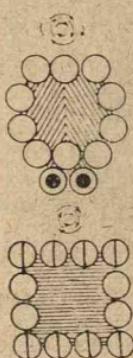


Fleurure de soufre
Fig. 152.
Hexafluorure de soufre.

SF_6 .

Est-ce à dire pour cela qu'il faille pour la détermination de la valence d'un corps, ne tenir compte

que du chiffre maximum suivant lequel il se combine avec le haloïde? On risquerait ainsi *de pécher par excès après avoir péché par défaut*. Il ne faut, en effet, pas oublier que les haloïdes possèdent deux valences secondaires saturées habituellement par un électron extraatomique, mais qui néanmoins peuvent entrer en action et accoler ainsi deux atomes de haloïde.



Prenons, par exemple, l'hexafluorure de soufre, dont on a voulu déduire l'hexavalence

Acide hydrofluosilicique

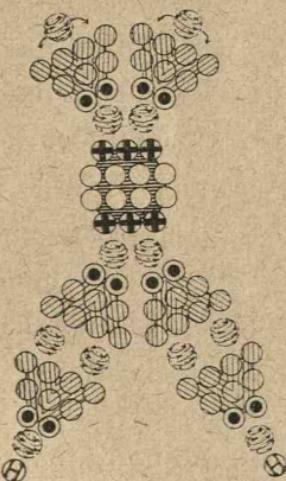


Fig. 154.

Acide hydrofluosilicique.
 SiF_6H_2 .

Fig. 153.
Tétrachlorure
de soufre.
 SF_4 .

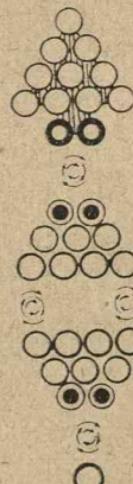


Fig. 155.

Fluorhydrate
de fluorure de sodium.
 F_2NaH .

du soufre, alors qu'au contraire, la bivalence de tous les corps de cette famille semble d'accord avec les faits. — Il semble beaucoup plus vraisemblable d'admettre que la molécule SF_6 est formée de l'accolement de deux molé-

cules de fluor à une molécule de bisfluorure de soufre SF^2 suivant la figure ci-jointe (*fig. 152*).

Il en serait de même du tétrachlorure de soufre qui peut se figurer de la manière ci-contre (*fig. 153*). L'asymétrie de ce dernier corps le rend du reste particulièrement instable.

L'existence de pareils corps est mise hors de doute par l'existence de composés tels que l'acide hydrofluosilicique, si $F^{\circ}H^2$, (*fig. 154*) que l'on n'a jamais songé à attribuer à la sexti ou à l'octovalence du silicium. Il en est de même des acides hydrofluotitanique, hydrofluozirconique, etc... Leur structure devient tout à fait rationnelle en admettant l'accolement de deux atomes de fluor par la mise en action de leurs valences secondaires. Cette mise en action est également nécessaire pour expliquer la formation soit des sels acides (fluorhydrate de fluorure (*fig. 155*), chlorhydrate de chlorure, bromhydrate de bromure, iodhydrate d'iodure) que l'on obtient par l'action des hydracides sur les sels halogénés, soit des sels doubles sur lesquels nous aurons à revenir dans un autre chapitre.

Etat naturel.

La solubilité du plus grand nombre des composés halogénés fait que, dans la nature, ils se rencontrent principalement à l'état de solution. Les eaux de la mer contiennent en abondance les chlorures de sodium (3, 8 à 3, 9 pour 100), de magnésium, de potassium, ainsi que de petites quantités de bromures et d'iodures. Ces derniers sels sont absorbés électivement par les plantes marines et se trouvent à un état de concentration utile dans les cendres

des varechs et des fucus dont on les extrait industriellement.

Néanmoins, les mers isolées par les phénomènes géologiques ont, par évaporation de leur eau, donné naissance à des dépôts salins, présentant parfois d'énormes épaisseurs, dans lesquels les sels dissous sont déposés en couches suivant leurs différences de solubilité. Le plus abondant se trouve être le chlorure de sodium sous forme de sel gemme. On y trouve également le chlorure de potassium qui porte le nom de sylvine. Les chlorures de magnésium et de calcium (bischoffite) s'y rencontrent aussi, mais le plus souvent sous forme de sels doubles.

Les eaux minérales contiennent fréquemment les mêmes composés halogénés solubles.

Dans les produits de sublimation des volcans, on trouve le chlorure de calcium (chlorocalcite), le chlorure ferrique (molysite), le chlorure de manganèse.

Un certain nombre de composés binaires insolubles des haloïdes forment des minéraux naturels. Le fluor, par exemple, se trouve surtout dans la nature à l'état de fluorure de calcium (fluorine), plus rarement de magnésium (sellaïte) ou d'aluminium (fluellite). La cryolite, mineraï important d'aluminium, est un fluorure double.

Les halogénures d'argent étant insolubles se rencontrent parfois dans les mines sous forme de kérargyre (chlorure d'argent), de bromargyrite (bromure d'argent), de miersite et d'iodhydrite (iodure d'argent).

Quelques autres chlorures insolubles ou peu solubles, le chlorure de plomb (cotunnite), le chlorure mercureux

(calomel), et cuivreux (nantockite), constituent exceptionnellement des dépôts assez abondants pour être utilisés comme minéraux.

Préparation.

On peut préparer les halogénures de diverses manières que l'on peut grouper ainsi :

1^o *En partant des deux corps simples.*

On peut mettre directement les deux éléments au contact: c'est ainsi que le fluor attaque presque tous les corps

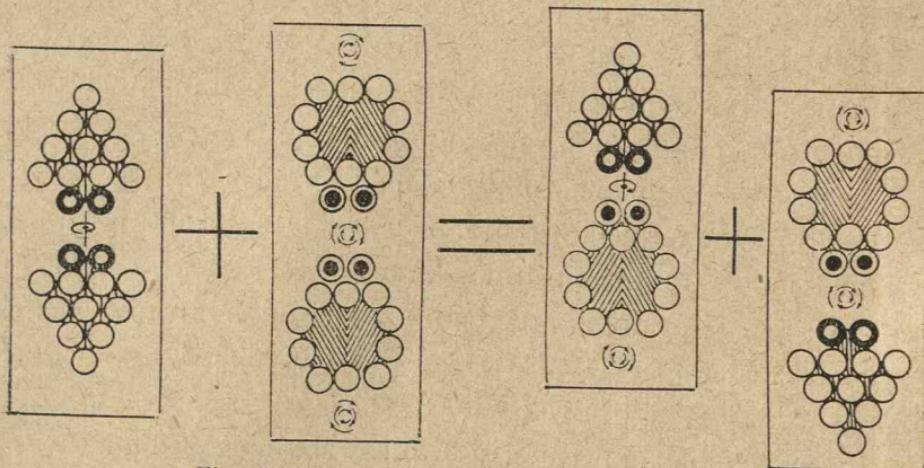


Fig. 156. — Préparation du chlorure de sodium par la combustion du sodium métallique dans le chlore. $\text{Na}^2 + \text{Cl}^2 = 2\text{NaCl}$.

simples; on connaît l'action du chlore sur l'hydrogène; d'autre part certains corps solides (métaux alcalins (fig. 156), antimoine, cuivre, étain) brûlent dans le chlore ou dans la vapeur de brome ou d'iode. Mais souvent, il est plus commode d'opérer sur un corps à l'état naissant que l'on obtient par le chauffage d'un mélange de carbone et d'oxyde en présence du halogène. C'est ainsi que l'on

prépare les chlorures, bromures, iodures, de bore, de soufre, de sélénium, de tellure, de silicium, de titane, de

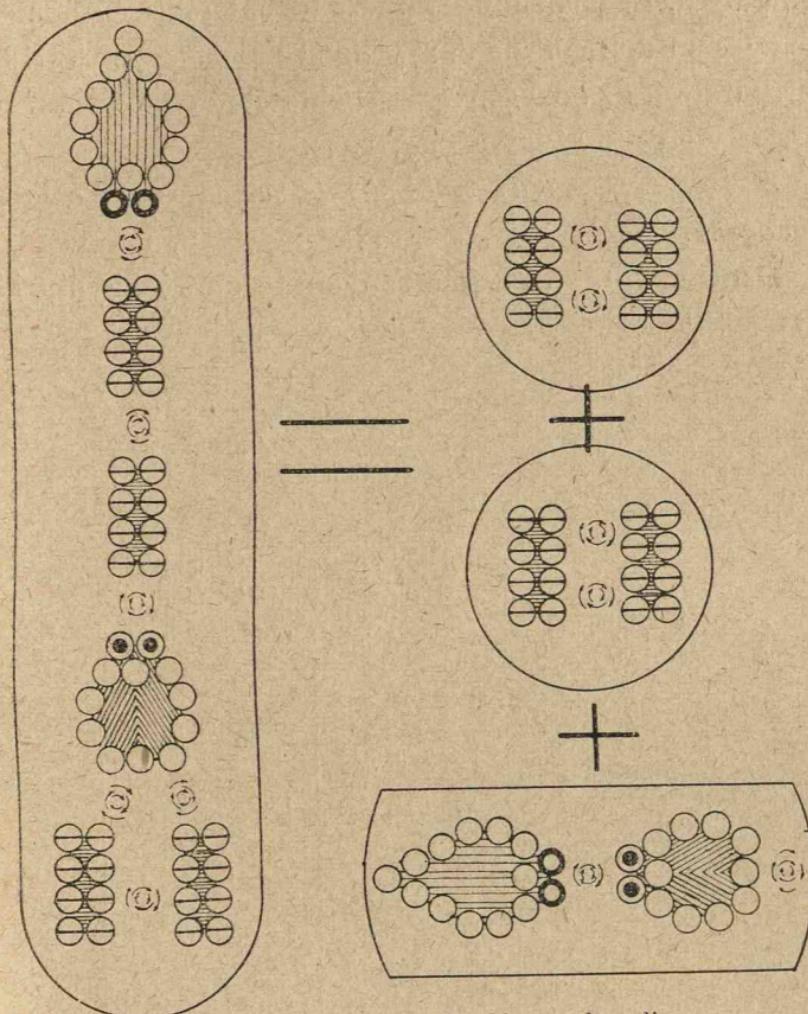


Fig. 157. — Préparation du chlorure de sodium par dissociation du chlorate de potasse. $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + \text{O}_2$.

phosphore, d'aluminium et d'un certain nombre de métaux. On peut également utiliser dans le même but l'action d'un mélange de chlore et de chlorure de soufre sur un oxyde (silice, alumine, thorine).

2^o *Par la décomposition d'un corps composé.*

Ce sont surtout les sels oxyhalogénés qui peuvent être employés. La chaleur décompose les chlorates, bromates, iodates en donnant de l'oxygène et des halogénures. La préparation de l'oxygène par le chlorate de potassium est basée sur cette réaction (fig. 157).

3^o *Par l'action d'un corps simple sur un corps composé halogéné.*

Dans ce but, on a le plus souvent recours à l'hydracide

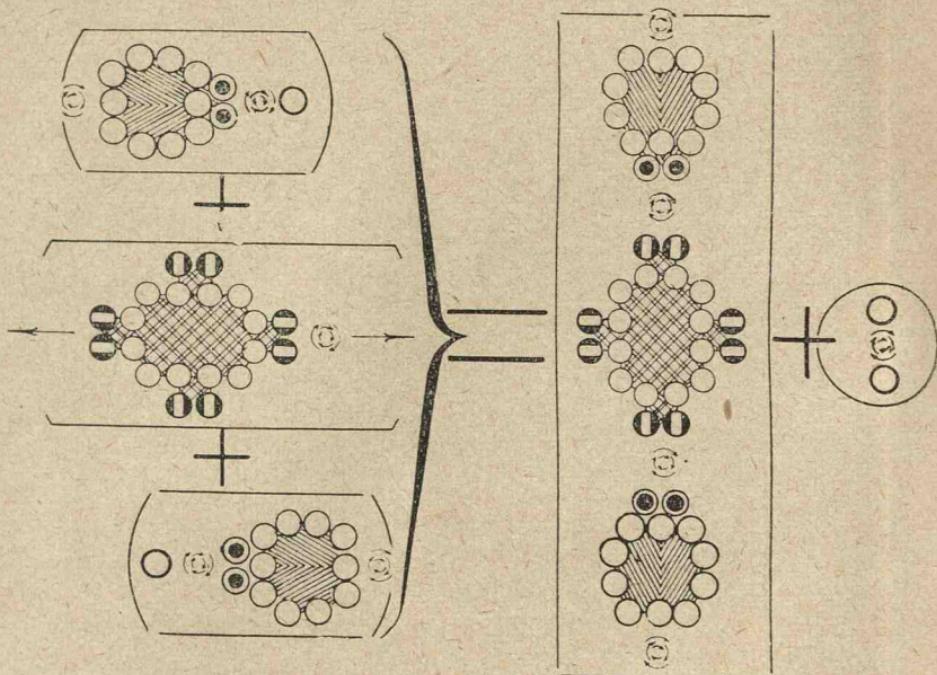


Fig. 158. — Préparation du chlorure de zinc par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc métallique. $2\text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.

fourni par l'union du halogène à l'hydrogène. Les acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique à l'état gazeux ou à l'état de solutions concentrées

agissent sur presque tous les métaux (sauf l'or, le palladium, le platine) en donnant de l'hydrogène et un halogénure (*fig. 158*).

On peut également déplacer par un autre métal l'ion

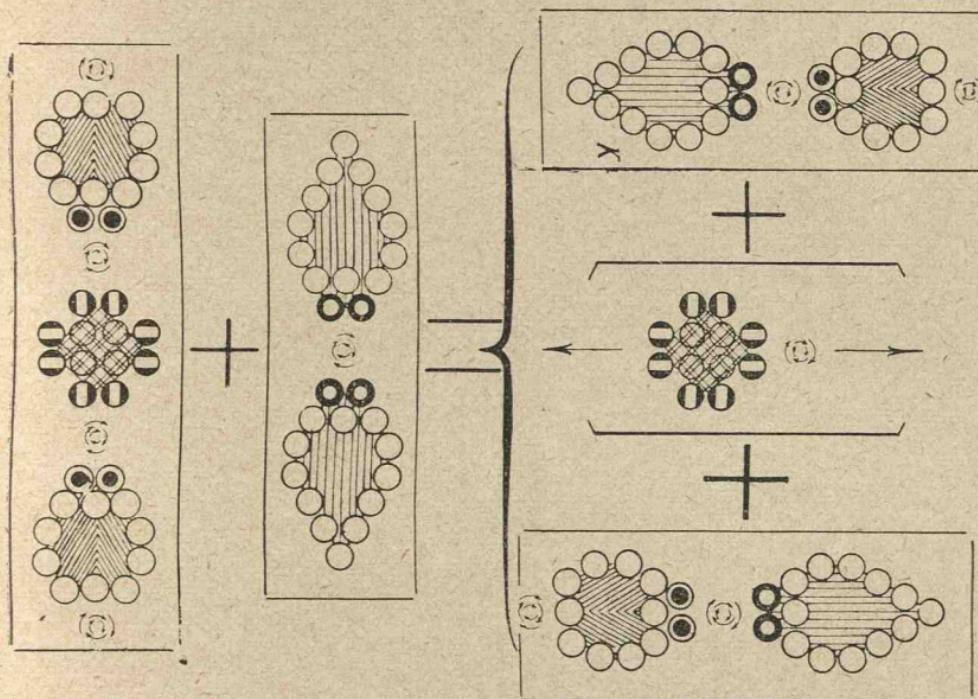


Fig. 159. — Préparation du chlorure de potassium et du magnésium métallique par l'action du potassium sur le chlorure de magnésium.
 $MgCl_2 + K^2 \rightarrow 2KCl + Mg$.

positif d'un sel neutre. On obtient ainsi l'autre métal et un nouveau sel. C'est ainsi que l'on peut préparer le magnésium (*fig. 159*) ou l'aluminium par l'action du potassium sur les chlorures de magnésium ou d'aluminium. Parfois la transformation n'est pas poussée aussi loin; c'est ainsi qu'en chauffant l'antimoine ou le bismuth avec le chlorure ou le bromure mercurique, on obtient en même temps que

du chlorure ou du bromure mercureux, un chlorure d'antimoine ou de bismuth.

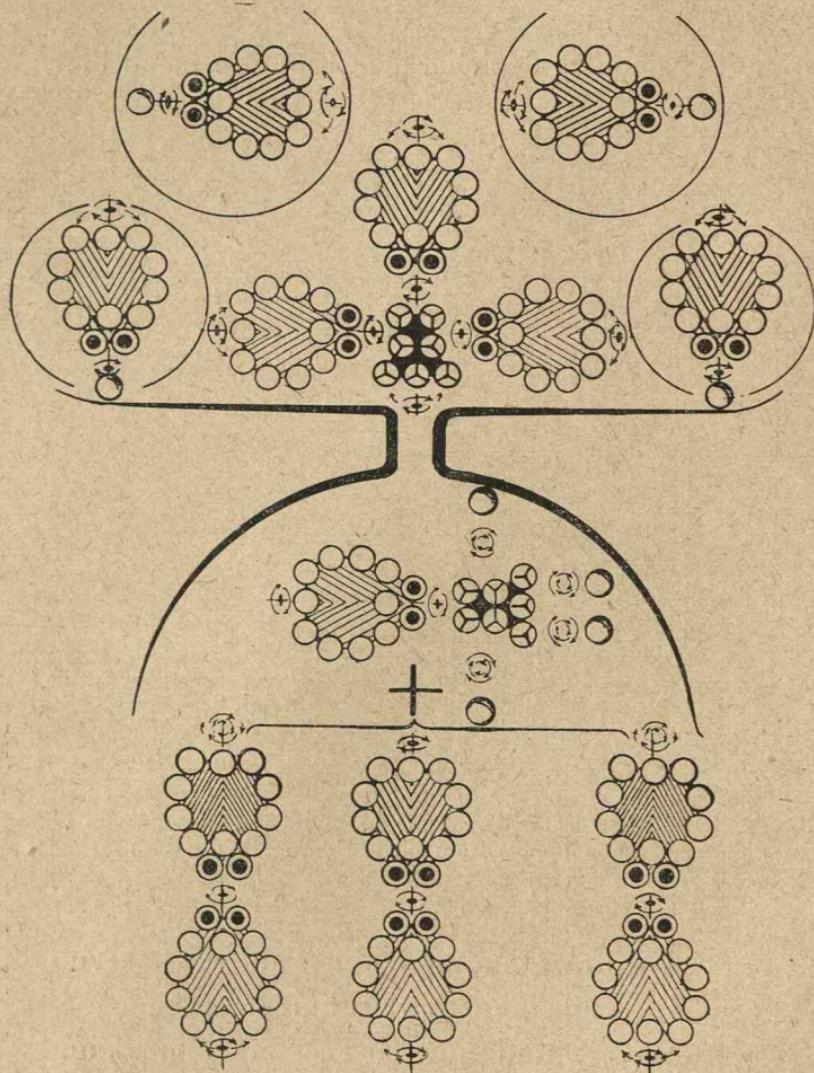


Fig. 160. — Préparation du chlorure d'azote par l'action du chlore sur le chlorhydrate d'ammoniaque.
 $\text{G}\text{A}\text{z}\text{H}^+ + 3\text{Cl}^2 \rightleftharpoons \text{N}\text{H}\text{Cl}^3 + 4\text{HCl}$.

En faisant agir l'halogène sur un corps composé, on peut obtenir des corps endothermiques qui se produisent à la faveur d'une autre combinaison très exothermique.

C'est ainsi que l'on prépare l'iodure d'azote par l'action de l'iode sur l'ammoniaque, et le chlorure d'azote par l'action du chlore sur le chlorure d'ammonium (fig. 160).

4^e En partant de deux corps composés.

Les hydracides chassent un assez grand nombre d'aci-

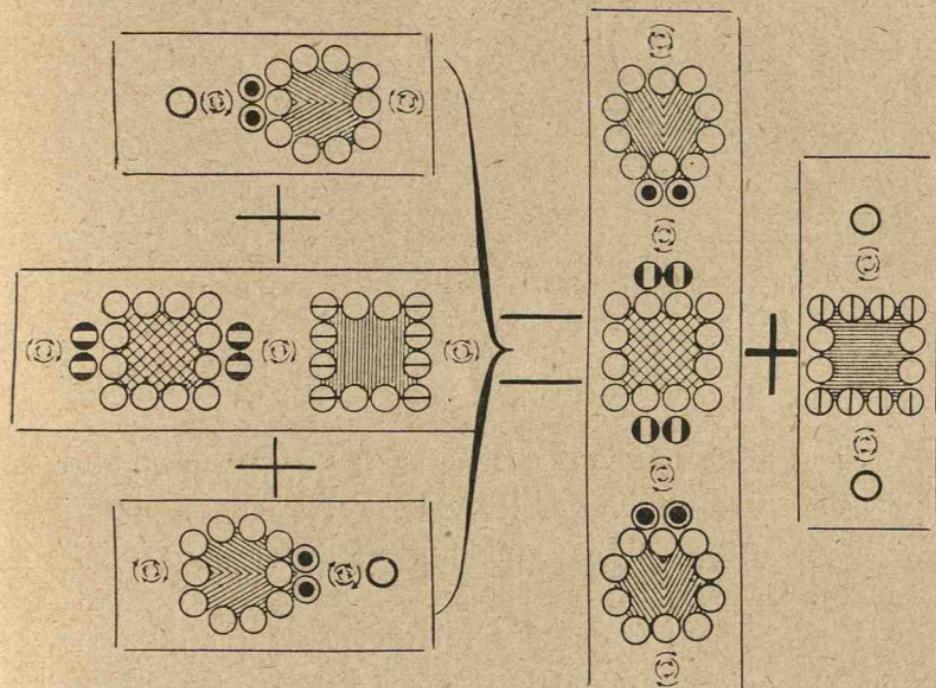


Fig. 161. — Préparation du chlorure de calcium et de l'acide sulfhydrique par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de calcium.
 $\text{CaS} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{SH}^2$.

des de leurs combinaisons salines en formant des halogénures. L'autre acide est facilement éliminé du système s'il est gazeux (SH^2 , CO^2 , etc...) (fig. 161) ou volatil (acide acétique) ou insoluble.

L'action de hydracides sur les hydrates d'oxydes est

de même ordre; il se forme un chlorure et de l'eau (fig. 162).

Si le composé halogéné est insoluble, on peut également le préparer par double décomposition à l'aide d'un

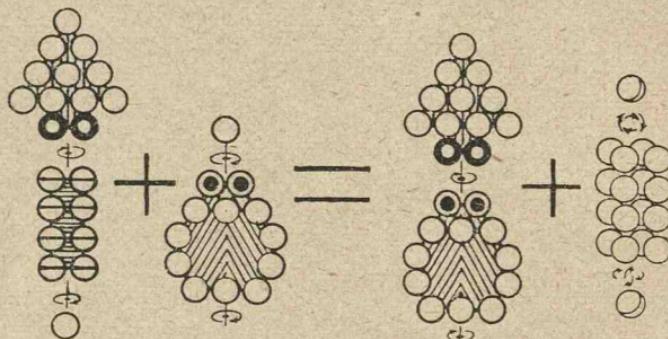


Fig. 162. — Préparation du chlorure de sodium par l'action de l'acide chlorhydrique sur la soude. $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

halogénure soluble et d'un sel soluble du métal dont on veut obtenir un composé halogéné.

C'est ainsi que l'on peut préparer un certain nombre de fluorures insolubles, les chlorure, bromure, iodure d'argent (fig. 163), de plomb, de mercure au minimum.

Les composés halogénés volatils peuvent être de la même manière éliminés du système en réaction et recueillis. C'est ainsi que l'on obtient les fluorures de bore (fig. 164) et de silicium par la réaction du fluorure de calcium sur l'acide borique ou la silice.

5° Enfin les différents composés binaires halogénés peuvent être obtenus en *partant d'autres composés d'un autre halogène*. Pour cela, on peut déplacer l'un par l'autre en se souvenant que le sens du déplacement est inverse suivant que l'on emploie le métalloïde lui-même ou l'hy-

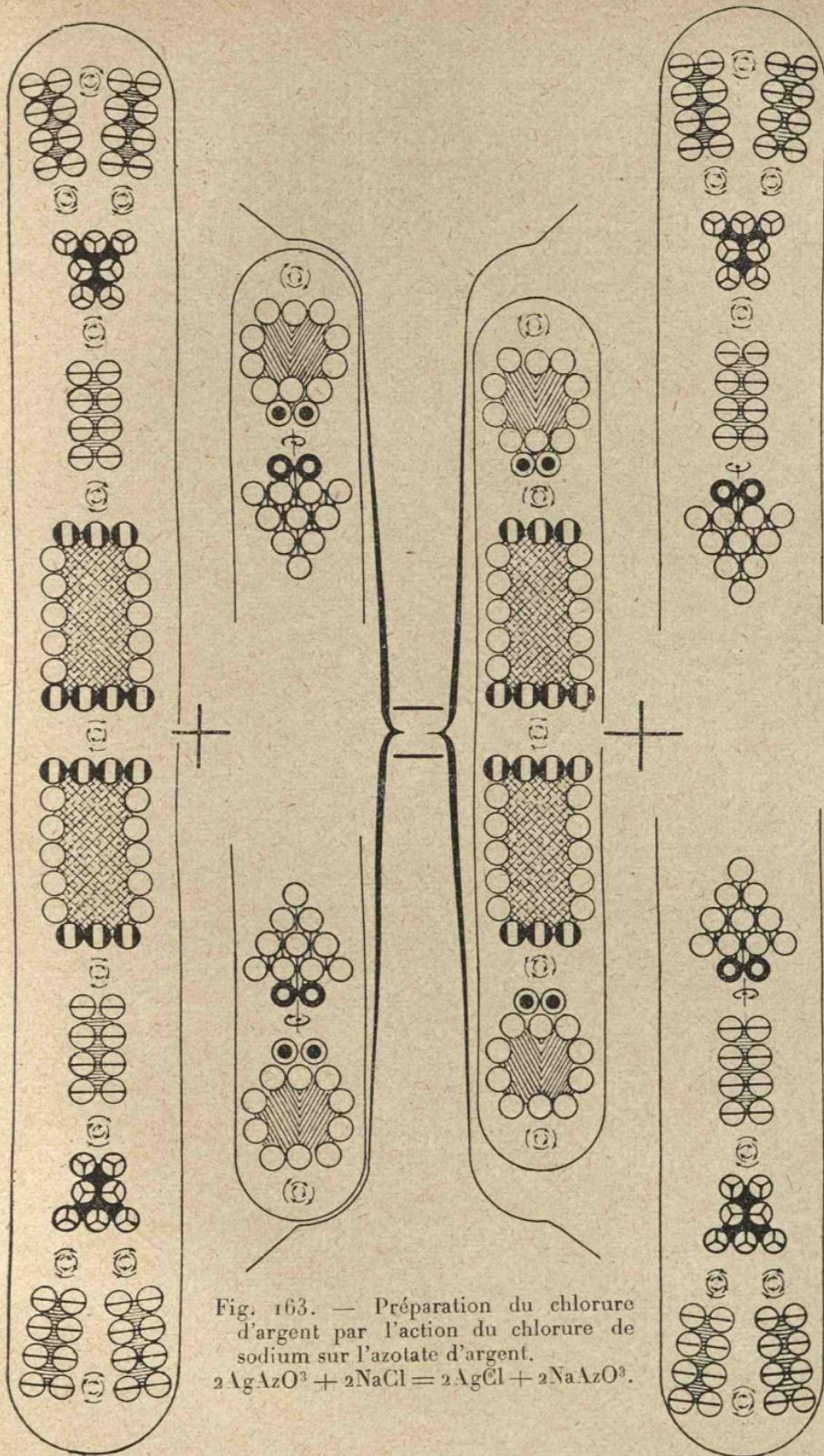


Fig. 163. — Préparation du chlorure d'argent par l'action du chlorure de sodium sur l'azotate d'argent.
 $2\text{AgAzO}_3 + 2\text{NaCl} = 2\text{AgCl} + 2\text{NaAzO}_3$.

dracide correspondant. Ainsi le fluor déplace le chlore, qui déplace le brome, lequel déplace l'iode. Inversement l'acide iodhydrique déplace l'acide bromhydrique, qui

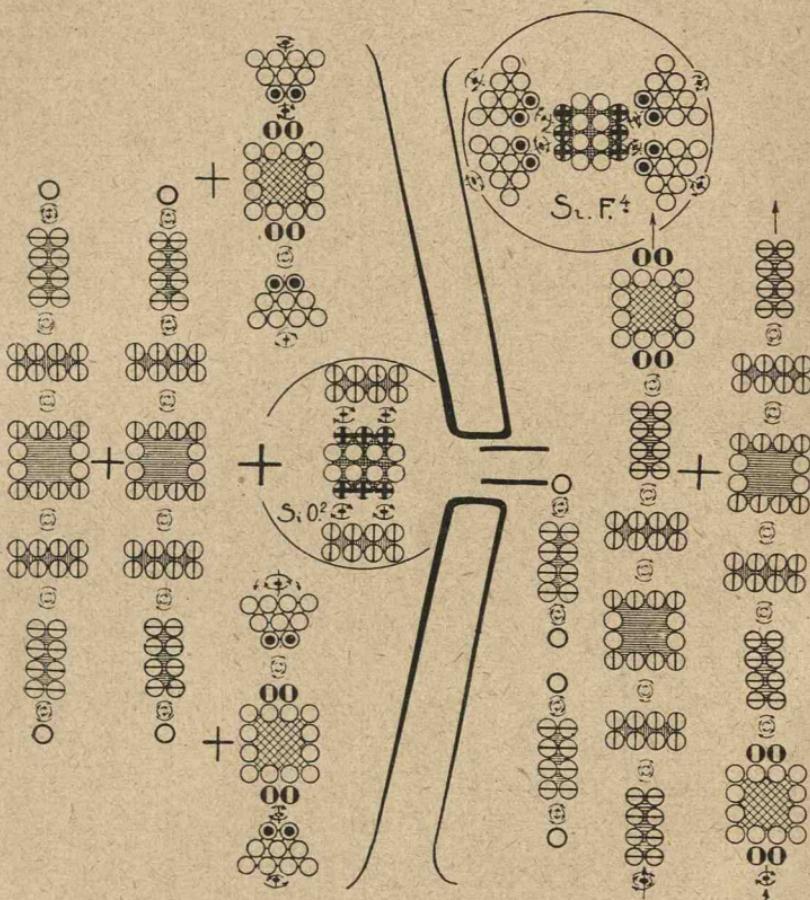


Fig. 164. — Préparation du fluorure de silicium par l'action du fluorure de calcium sur la silice en présence de l'acide sulfurique.
 $\text{SiO}_2 + 2\text{CaF}_2 + 2\text{SO}_4^{\text{H}^2} = 2\text{CaSO}_4 + \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

déplace l'acide chlorhydrique. Ce dernier déplace l'acide fluorhydrique dans certaines conditions, mais la réaction est souvent troublée par la formation de fluorhydrates de fluorures.

*Propriétés générales des composés binaires halogénés.**Dissociation.*

La facilité de la dissociation des composés halogénés est bien entendu d'autant plus grande que la chaleur de formation est moindre. Les chlorures et bromures d'azote se dissocient avec explosion. Les halogénures de la famille de l'oxygène sont également peu stables. Ceux de la famille du carbone le sont davantage. Quant aux corps des familles exclusivement métalliques, ils sont, d'une manière générale, d'autant plus stables que le métal est plus électro-positif, ce qui est facile à concevoir d'après notre théorie. La similitude de forme des surfaces de combinaison donne à ce point de vue la première place aux métaux alcalins. En première approximation on peut ranger les halogénures suivant leur stabilité dans l'ordre suivant : fluorures, chlorures, bromures, iodures, le plus grand volume de l'atome halogène étant un facteur d'instabilité.

Action de l'électricité.

Les halogénures solides fondus, présentent en général une conductibilité électrolytique marquée, surtout ceux qui présentent nettement les caractères d'un sel. Sous l'influence du courant, on peut obtenir, soit du sel lui-même, soit de sa solution, une séparation des éléments qui a reçu de nombreuses applications industrielles.

Action de l'eau.

Les chlorures, les bromures et les iodures sont en grande majorité solubles dans l'eau. Parmi les fluorures,

au contraire, seuls les fluorures alcalins et le fluorure d'argent sont solubles ; les autres sont insolubles. Cette différence est due principalement au petit volume de l'atome de fluor.

Les chlorures, bromures, iodures d'argent sont insolubles. Il en est de même de quelques sels au minimum (cuivreux, mercureux, aureux, platineux) et les composés inférieurs du molybdène et du tungstène.

La couleur des solutions diluées est celle de l'ion métallique, les ions halogènes étant tous incolores. Les solutions concentrées présentent la couleur de la molécule non dissociée, unie à celle de l'ion métallique.

L'eau décompose un certain nombre de composés halogénés, soit à l'état de liquide, soit à l'état de vapeur. On obtient soit des composés oxyhalogénés (oxyfluorures de silicium, de titane, de mercure, de plomb, oxychlorure de zinc, oxyfluorure de phosphore, oxyiodure d'arsenic, oxyfluorure, chlorure, iodure d'antimoine, oxychlorure, bromure, iodure de bismuth), soit un oxyde et un hydride (halogénures d'étain ou d'aluminium).

Parmi les halogénures non métalliques, l'eau fait passer fréquemment les composés du maximum au minimum (chlorure de phosphore).

Elle décompose les halogénures de soufre, de silicium (fig. 165) de tellure (eau en excès), de phosphore (sauf les fluorures), partiellement les oxychlorures (préparation de BrH , IH), d'arsenic (sauf le triodure), le pentachlorure d'antimoine.

Cette action oxydante de l'eau se produit principalement avec les corps dont le constituant non halogéné est

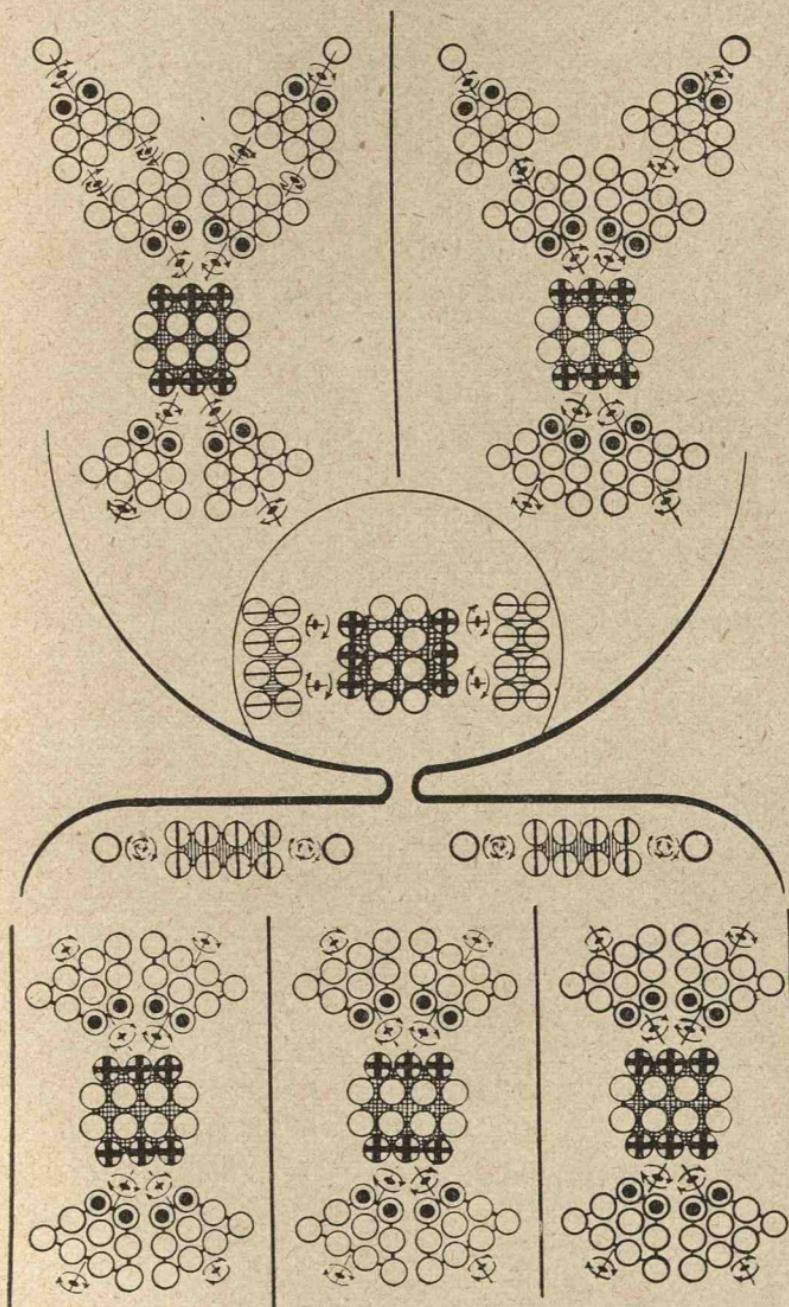


Fig. 165. Décomposition du fluorure de silicium par l'eau. $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{HF}$

très avide d'oxygène ; ce corps, à l'état pur, déplace l'halogène dans un certain nombre de composés et suivant les règles de la thermochimie ; cette action est plus violente sur les iodures, puis les bromures, les chlorures, presque nulle sur les fluorures. Le déplacement du chlore par l'oxygène de l'air est le principe de la préparation du chlore dans les procédés Deacon, Weldon, Péchiney.

Les acides et les sels d'un même halogène agissent sur les composés halogénés en s'unissant par les électrons extraatomiques, qui deviennent interatomiques en donnant des sels acides ou des sels doubles.

L'ammoniaque s'unit fréquemment aux composés halogénés métalliques pour former des complexes (voir volume V).

Systématique des chlorures.

Ceci dit, examinons comment peuvent être interprétées les diverses combinaisons des haloïdes avec toutes les autres familles.

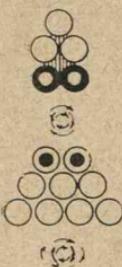


Fig. 166.
Fluorure
de lithium.



Le cas le plus simple est la combinaison avec un autre corps univalent, comme un métal alcalin. Les haloïdes forment avec tous ces corps des composés solides incolores, transparents, solubles, cristallisant dans le système cubique, ce qui est explicable : les deux corps en présence appartenant à la classe des atomes tétraédriques.

Métaux alcalins.

Le cas le plus simple est la combinaison avec un autre corps univalent, comme un métal alcalin. Les haloïdes forment avec tous ces corps des composés solides incolores, transparents, solubles, cristallisant dans le système cubique, ce qui est explicable : les deux corps en présence appartenant à la classe des atomes tétraédriques.

Nous figurons le fluorure de lithium (*fig. 166*), le chlorure de sodium (*fig. 167*), le bromure de potassium (*fig. 168*), l'iodure de caesium (*fig. 169*). On pourrait rapporter à ces types : LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaBr, NaI, KF, KCl, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, CsF, CsCl, CsBr, etc...



Fig. 167.
Chlorure
de sodium.
NaCl.

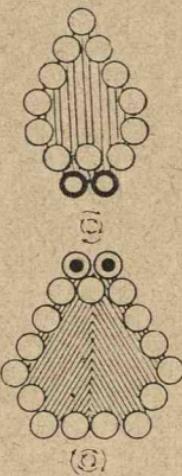


Fig. 168.
Bromure
de potassium.
KBr.

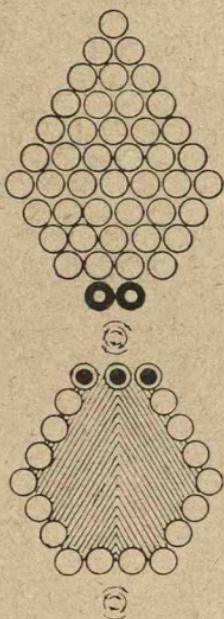


Fig. 169.
Iodure de caesium.
CsI.

Métaux alcalino-terreux.

Les combinaisons des halogènes avec les *métaux alcalino-terreux* sont également d'une interprétation facile. Tous sont également stables, incolores, transparents et solubles, sauf les fluorures.

Nous représentons ici le fluorure de glucinium (*fig. 170*), le chlorure de magnésium (*fig. 171*), le chlorure de calcium (*fig. 172*), le bromure de strontium (*fig. 173*), l'iodure de baryum (*fig. 174*). De même GCl^2 , GBr^2 , GI^2 , MgF^2 , MgBr^2 , MgI^2 , CaF^2 , CaBr^2 , CaI^2 , SrF^2 ,

SrCl_2 , SrI_2 , BaF_2 , BaCl_2 , BaBr_2 , RaF_2 , RaCl_2 , RaBr_2 , RaI_2 .

Quelques composés sont un peu plus complexes : par exemple, dans le fluorhydrate de fluorure de calcium (*fig. 175*), les deux valences secondaires du fluor entrent en jeu. $\text{H} - \text{F} = \text{F} - \text{Ca} - \text{F} = \text{F} - \text{H}$.

Dans d'autres cas, le haloïde ne se

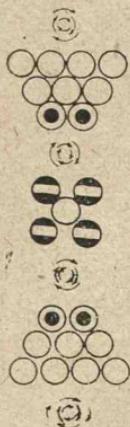


Fig. 170.
Fluorure
de glucinium.
 GIF_2 .

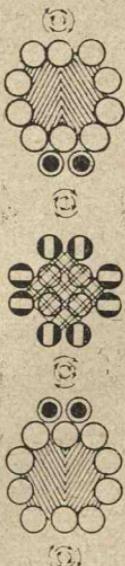


Fig. 171.
Chlorure
de magnésium.
 MgCl_2 .

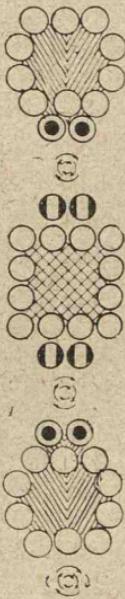


Fig. 172.
Chlorure
de calcium.
 CaCl_2 .

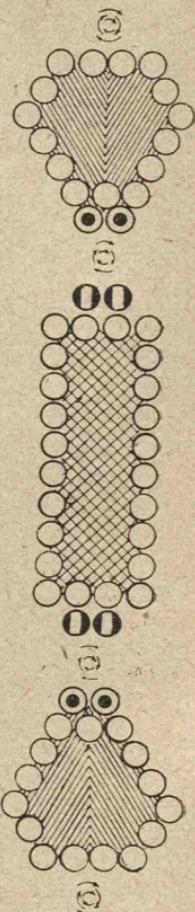


Fig. 173.
Bromure
de strontium.
 SrBr_2 .

substitue pas à la totalité de l'oxygène et l'on a des oxychlorures de formule M^2OCl_2 ou $\text{M}^n\text{O}^{n-1}\text{Cl}_2$. Citons, par exemple, l'oxychlorure de calcium Ca^2OCl_2 (*fig. 176*) et un oxychlorure de magnésium $\text{Mg}^6\text{O}^5\text{Cl}_2$ (*fig. 177*).

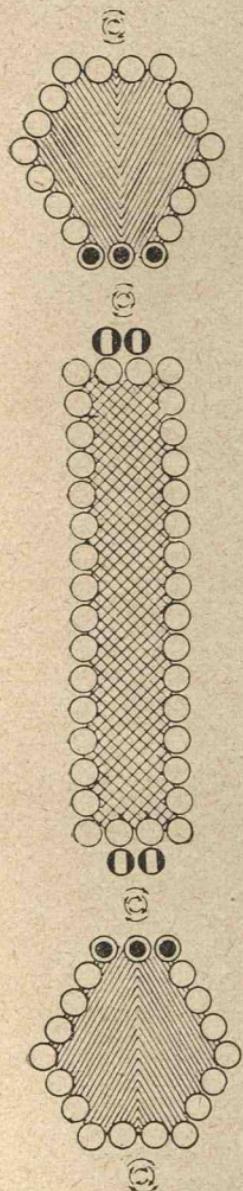


Fig. 174.
Iodure
de baryum.
 BaI_2 .

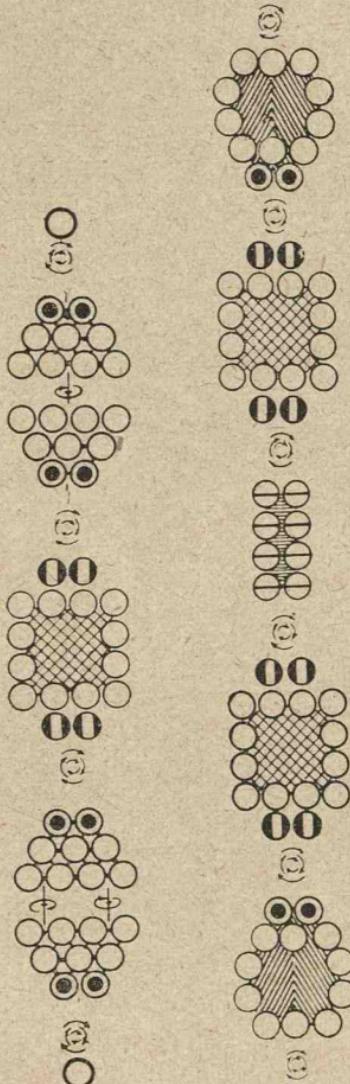


Fig. 175.
Fluorhydrate
de fluorure
de calcium.
 CaF_4H_2 .

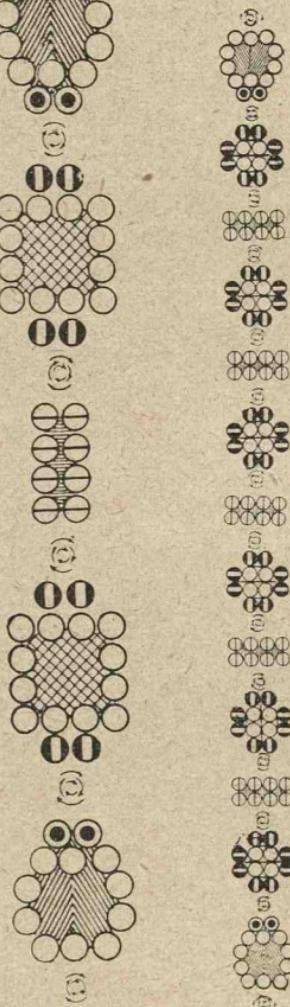


Fig. 177.
Oxychlorure
de magnésium.
 $\text{Mg}^6\text{O}^3\text{Cl}_2$.

Famille du zinc.

Les corps halogénés de la *famille du zinc* se rapprochent beaucoup des composés alcalino-terreux. On a par exemple de même ZnF^2 , ZnCl^2 (fig. 178), ZnBr^2 , ZnI^2 , CdF^2 , CdCl^2 , CdBr^2

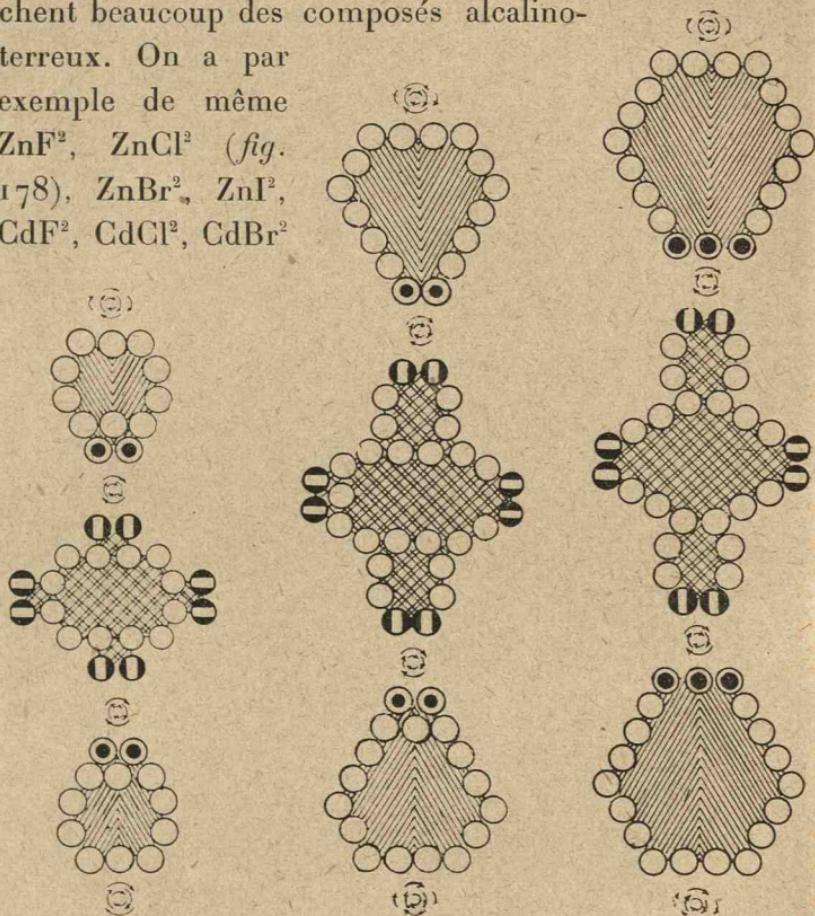


Fig. 178.
Chlorure de zinc.
 ZnCl^2 .

Fig. 179.
Bromure de cadmium.
 CdBr^2 .

Fig. 180.
Iodure de mercure.
 HgI^2 .

(fig. 179), CdI^2 , HgF^2 , HgCl^2 , HgBr^2 , HgI^2 (fig. 180). Tous ces composés sont incolores sauf HgI^2 qui est rouge et HgF^2 qui est jaune ; ils sont solubles sauf les fluorures

et les sels de mercure qui sont peu solubles. Néanmoins on doit relever quelques particularités ; c'est ainsi que le

mercure forme également des corps sous-halogénés dans lesquels une valence est échangée avec un autre atome de mer-

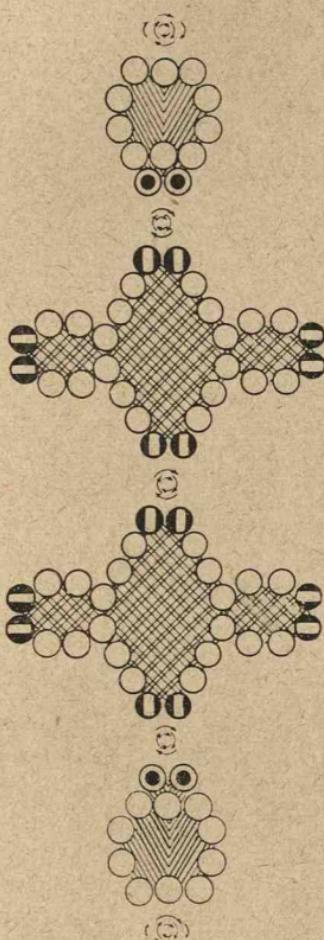


Fig. 181.
Chlorure mercureux (Calomel).
 Hg^2Cl^2 .

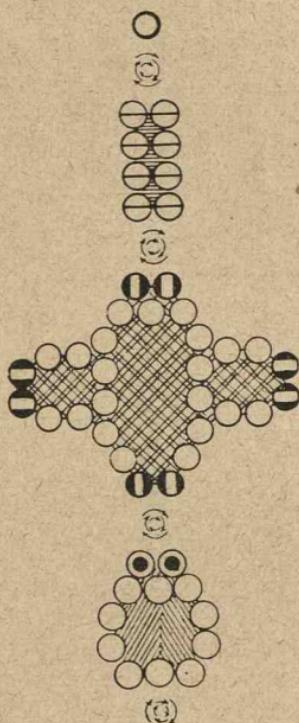


Fig. 182.
Oxychlorure de cadmium.
 CdClOH .

ture ; on obtient de cette manière Hg^2F^2 , Hg^2Cl^2 (calomel), Hg^2Br^2 , Hg^2I^2 , tous quatre à peu près insolubles.

De même parmi les produits oxyhalogénés, il y a lieu de signaler la stabilité et la multiplicité des oxychlorures

de zinc. $Zn^nO^{n-1}Cl_2$ où n peut être représenté par 5, 7, 8, 11, et des oxychlorures de mercure $Hg^nO^{n-1}Cl_2$ où n peut être représenté par 2, 3, 4, 5. Signalons également un oxychlorure de cadmium (*fig. 182*) dans lequel un seul des oxhydriles semble être remplacé par le chlore $H — O — Cd — Cl$.

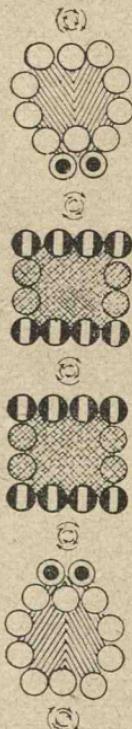


Fig. 183.
Chlorure cuivreux.
 Cu^2Cl_2 .

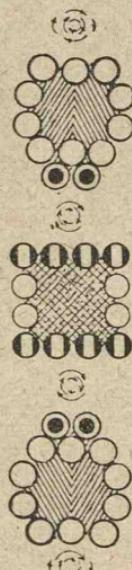


Fig. 184.
Chlorure cuivrique.
 $CuCl_2$.

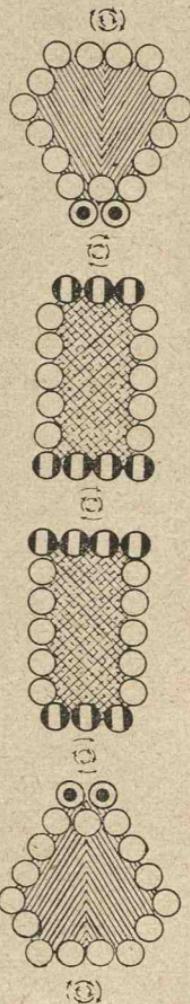


Fig. 185.
Bromure d'argent.
 Ag^2Br_2 .

Famille du cuivre.

Dans les corps de la *famille du cuivre*, cette tendance à échanger avec eux-mêmes une valence est encore plus

grande et l'on connaît Cu^2F^2 , CuF^2 , Cu^2Cl^2 (fig. 183), CuCl^2 (fig. 184), Cu^2Br^2 , CuBr^2 , Cu^2I^2 , CuI^2 . Les sels cuivreux sont insolubles et incolores (sauf le fluorure qui est rouge). Les sels cuivriques sont colorés, le fluorure en bleu, les autres en vert.

Cet échange est la règle lorsqu'il s'agit de l'argent et l'on connaît Ag^2F^2 , Ag^4Cl^2 , Ag^2Cl^2 , Ag^2Br^2 (fig. 185), Ag^2I^2 . Ce sont des sels blanches, insolubles (sauf le fluorure), décomposables par la lumière principalement en présence de réducteurs. C'est sur cette propriété que repose le principe de la photographie.

Quant à l'or, il représente l'irrégularité liée à sa forme atomique ; on peut obtenir outre les corps normaux Au^2Cl^2 (fig. 186), Au^2Br^2 , Au^2I^2 , les composés Au^2Cl^6 (fig. 187), Au^2Br^6 , Au^2I^6 , et même les acides chlorauriques $\text{Au}^2\text{Cl}^8\text{H}^2$ et bromauriques $\text{Au}^2\text{Br}^8\text{H}^2$. Comme les sels cuivreux, les composés aureux sont insolubles et peu colorés (le bromure en gris) ; les composés auriques sont solubles et colorés : le chlorure en jaune, le bromure en rouge.

Le cuivre seul donne naissance à des composés oxyhalogénés anhydres : Cu^2OCl^2 , Cu^3OCl^2 , et surtout

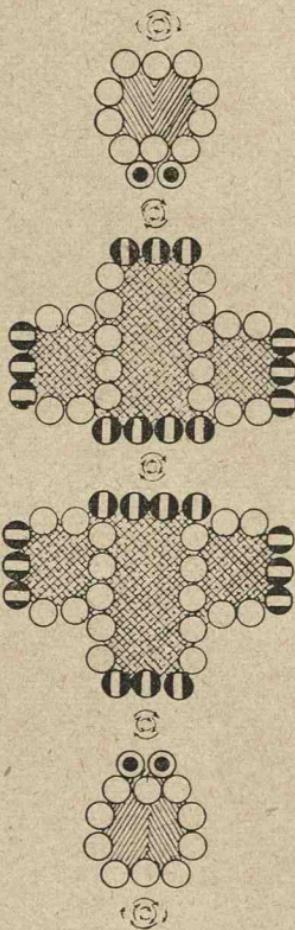


Fig. 186.
Chlorure aureux.
 Au^2Cl^2 .

$\text{Cu}^4\text{O}^3\text{Cl}^2$, qui existe dans la nature sous le nom d'ata-kamite. On connaît également des composés dans lesquels une valence est saturée par l'halogène et l'autre par un

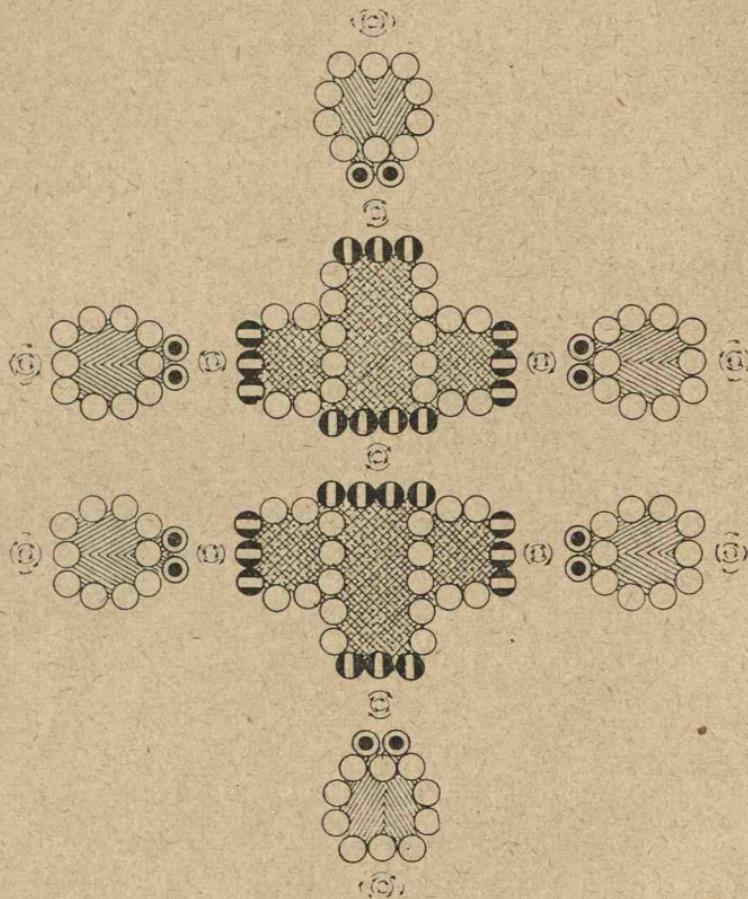


Fig. 187. — Chlorure aurique. Au^2Cl^6 .

oxhydrile : $\text{H} — \text{O} — \text{Cu} — \text{F}$, $\text{H} — \text{O} — \text{Cu} — \text{Cl}$. Un composé analogue $\text{H} — \text{O} — \text{Ag} — \text{Ag} — \text{F}$ (fig. 188) établit bien la nécessité de doubler la formule des composés halogénés de l'argent.

Famille du fer.

La substitution d'un halogène à l'oxygène se fait tout à fait régulièrement, mais l'univalence habituelle de l'halogène s'oppose à la formation de longues chaînes. Les composés sont donc en nombre très restreint. Pour le fer on connaît Fe^2F^4 , Fe^2F^6 , Fe^2Cl^4 (fig. 189), Fe^2Cl^6 (fig. 190), Fe^2Br^2 , Fe^2Br^6 , Fe^2I^4 ; ces composés sont tous solubles, les fluorures très légèrement toutefois; leur couleur varie du blanc verdâtre (Fe^2F^6 , Fe^2I^4) au jaunâtre (Fe^2Cl^4), au jaune (Fe^2Br^4), au brun foncé (Fe^2Cl^6), au rougeâtre (Fe^2Br^6). Ces composés normaux correspondent le premier au protoxyde, le second au sesquioxide de fer. On a décrit également un corps ayant pour formule Fe^3Cl^4 . Les composés halogénés du rhodium sont peu connus. On n'a décrit qu'un bichlorure Rh^2Cl^4 et un sesquichlorure Rh^2Cl^6 . L'iridium forme, au contraire, une série complète permettant de fixer avec certitude la quadrivalence de la famille. On connaît en effet Ir^2Cl^4 , Ir^2Cl^6 , IrCl^4 (fig. 191), Ir^2Br^6 , IrBr^4 , Ir^2I^6 , IrI^4 ; fréquemment, les valences secondaires du halogène sont mises en action et l'on connaît des chloroiridites, et des chloroiridates, les premiers de formule Ir^2Cl^6 , 6MCl , et les seconds de formule IrCl^4 , 2MCl .

Les composés oxyhalogénés du rhodium sont inconnus.

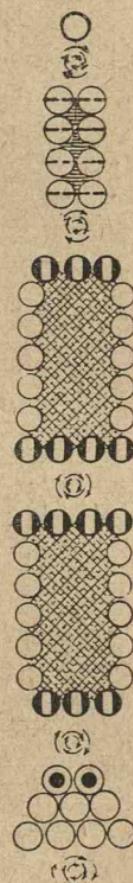


Fig. 188.
Oxyfluorure
d'argent.
 Ag^2FOH .

Ceux de l'iridium se résument en un oxybromure de formule $\text{Ir}^2\text{O}^2\text{Br}^4$.

Le fer donne au contraire un grand nombre d'oxychlorures dérivant du sesquioxide. Ils ont pour formule

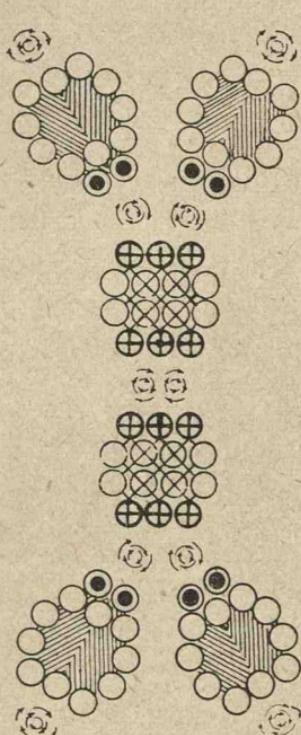


Fig. 189.
Chlorure ferreux.
 Fe^2Cl^4 .

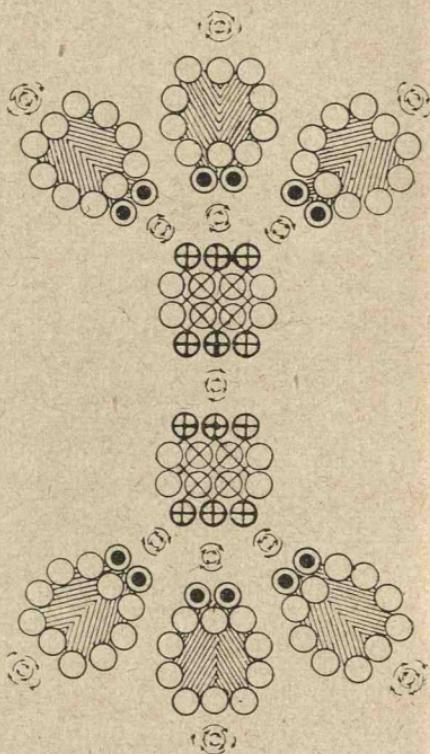
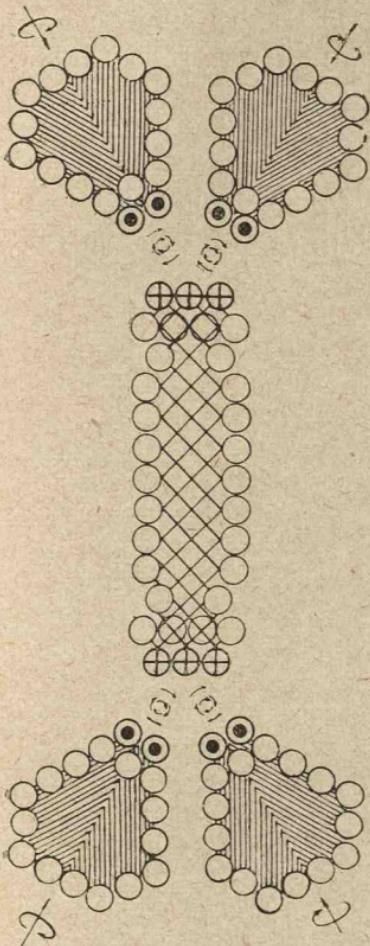


Fig. 190.
Chlorure ferrique. Perchlorure de fer.
 Fe^2Cl^6 .

$\text{Fe}^{2n}\text{O}^{3n-2}\text{Cl}^6$. La valeur de n dans les oxychlorures bien caractérisés a été de 3, 4, 7, 11, 13, 18, 21, 24, 145. On connaît également un oxybromure du même type dans lequel n a pour valeur 15.

Les corps de la *famille voisine*, Co , Ni , Pd , Pt , ou du moins les premiers termes ne se combinent pas avec les

haloïdes de manière à donner des corps de types diffé-



[Fig. 191.
Tetrabromure d'iridium.
 IrBr^4 .]

rents; alors que les oxydes rapprochent le cobalt du fer, ses composés halogénés le rangent auprès du nickel; on ne connaît en effet que

Co^2F^4 (fig. 192), Co^2Cl^4 , Co^2Br^4 , Co^2I^4 , de même que Ni^2F^4 , Ni^2Cl^4 , Ni^2Br^4 , Ni^2I^4 , et Pd^2F^4 , Pd^2Cl^4 (fig. 193),

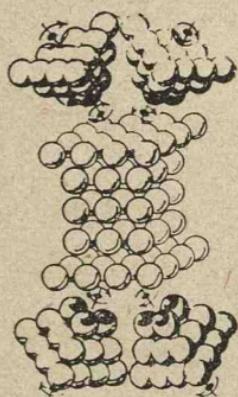


Fig. 192.
Tétrafluorure de cobalt.
 CoF^4 .

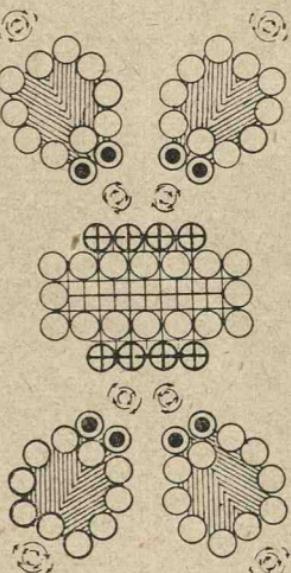


Fig. 193.
Tétrachlorure de palladium.
 PdCl^4 .

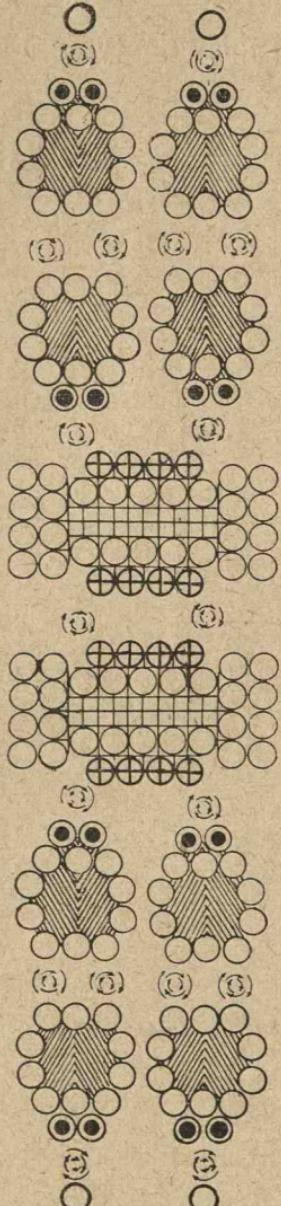


Fig. 194.
Acide chloroplatineux.
 PtCl_8H_4 .

Pd^2Br^4 , Pd^2I^4 . Tous ces sels sont colorés et solubles, ceux du cobalt en vert ou en rose rouge suivant leur hydratation, ceux du nickel en vert, ceux du palladium en brun allant jusqu'au noir (Pd^2I^4).

Le platine donne, au contraire,

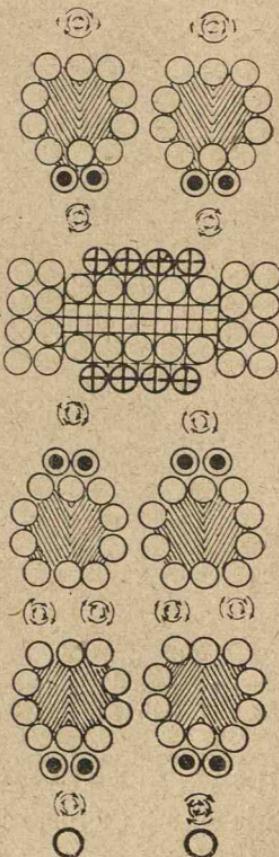


Fig. 195.
Acide chloroplatinique.
 PtCl_6H_2 .

une série plus variée. Les corps les plus stables sont bien

du même type que les précédents Pt^2Cl^4 , Pt^2Br^4 , Pt^2I^4 ; ce sont des composés insolubles, de couleur foncée. Mais on connaît également des composés chez lesquels toutes les valences du platine sont saturées par un halogène: PtF^4 , PtCl^4 , PtBr^4 , PtI^4 ; ils varient du jaune au noir en passant par le brun; le chlorure est soluble, le fluorure moins, le bromure peu et l'iodure pas du tout. Les valences secondaires peuvent également entrer en action et l'on obtient des acides chloropalladeux $\text{Pd}^2\text{Cl}^8\text{H}^4$ et chloropalladique PdCl^6H^2 , ce dernier dérivant d'un chlorure palladique PdCl^4 inconnu, bromopalladeux $\text{Pd}^2\text{Br}^8\text{H}^4$, bromopalladique PdBr^6H^2 , iodopalladeux $\text{Pd}^2\text{I}^8\text{H}^4$ et les acides chloroplatinéux $\text{Pt}^2\text{Cl}^8\text{H}^4$ (*fig. 194*), chloroplatinique PtCl^6H^2 (*fig. 195*), bromoplatinéux $\text{Pt}^2\text{Br}^8\text{H}^4$, bromoplatinique PtBr^6H^2 , iodoplatinique PtI^6H^2 . Nous étudierons dans le cinquième volume de cet ouvrage les complexes chloroplatiniques hydratés.

On connaît également des corps oxyhalogénés de formule $\text{M}^{2n}\text{O}^{(2n-1)}\text{Hal}^4$, parmi lesquels les principaux sont $\text{Co}^4\text{O}^2\text{F}^4$, $\text{Co}^8\text{O}^6\text{Cl}^4$, $\text{Ni}^8\text{O}^6\text{Cl}^4$.

Famille du manganèse.

Le type des composés halogénés de la famille du manganèse est le bichlorure dans lequel deux valences du métal restent seules libres pour se combiner au halogène. Les autres sont échangées avec un autre atome métallique. C'est ainsi que l'on a Mn^2F^4 , Mn^2Cl^4 (*fig. 196*), Mn^2Br^4 , Mn^2I^4 , Ru^2Cl^4 , Os^2Cl^4 .

Néanmoins on observe un grand nombre de cas d'une halogénéation plus grande. Ce peut être le type sesqui-

chlorure (trois valences par atome) Mn^2F^6 (fig. 197), Mn^2Cl^6 , Ru^2Cl^6 , Ru^2Br^6 , Ru^2I^6 , Os^2Cl^6 , le type tétrachlorure (quatre valences par atome) Mn^2F^8 , Mn^2Cl^8 (fig 198),

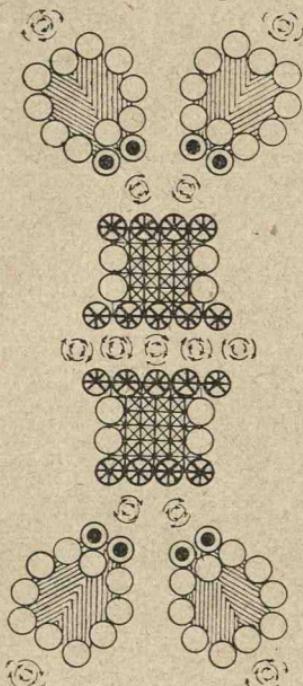


Fig. 196.
Chlorure de manganèse.
 Mn^2Cl^8 .

Ru^2Cl^8 , Os^2Cl^8 . C'est à cette série qu'il faut rattacher le

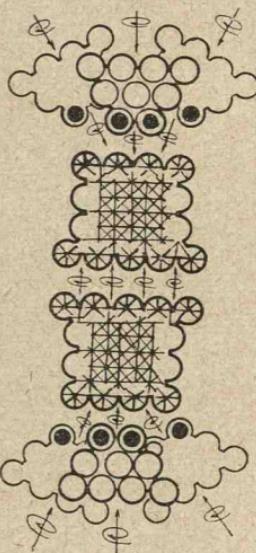


Fig. 197.
Sesquifluorure de manganèse.
 Mn^2Cl^6 .

chlorhydrate de chlorure ou acide chloromanganique $Mn^2Cl^{12}H^4$, l'acide chlororhuténique $Ru^3Cl^{10}H^4$, l'acide chlorosmeux $Os^2Cl^{10}H^4$ et la série chlorosmique, bromosmique, iodosmique $Os^2Hal^{12}H^4$, dont on connaît surtout les sels. Enfin toutes les valences du métal peuvent être saturées par le halogène. C'est ainsi que l'on a $MnCl^7$, corps dont l'existence a été contestée, mais qui serait un oxychlorure ayant pour formule MnO^3Cl , mettant également en action la septivalence du manganèse.

Quant à RuCl^8 , à OsCl^8 (fig. 199), OsBr^8 , leur existence est hors de doute, confirmant l'octovalence de ces éléments.

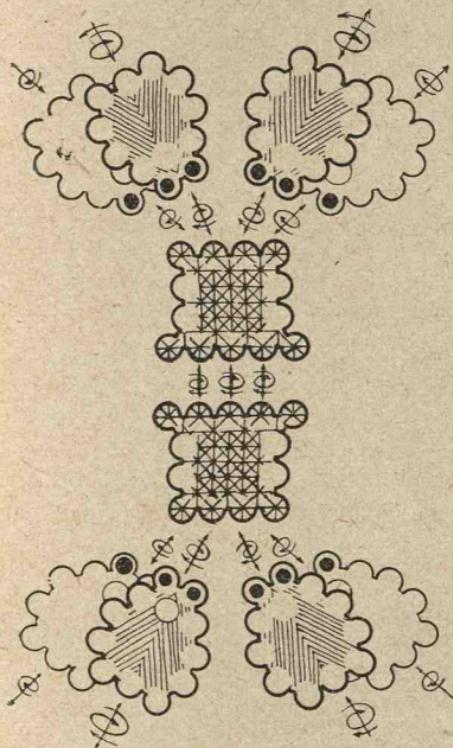


Fig. 198.
Tétrachlorure de manganèse.
 Mn^2Cl^8 .

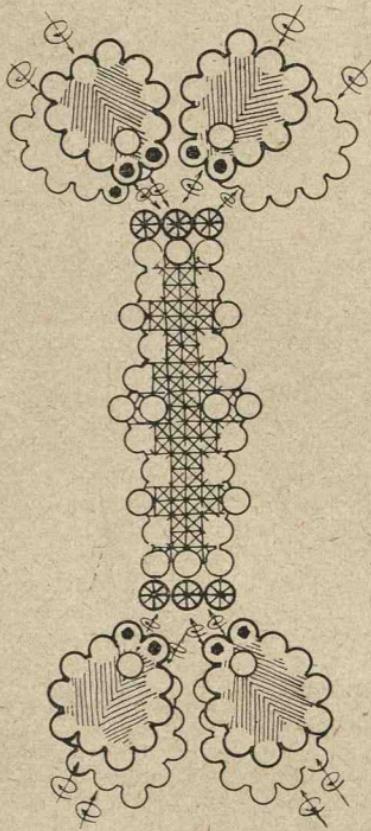


Fig. 199.
Octachlorure d'osmium.
 OsCl^8 .

Les composés oxyhalogénés de cette famille sont mal déterminés.

Famille du chrome.

Les composés halogénés de la famille sextivalente du chrome se rapprochent assez bien des composés de la famille du manganèse.

Sauf quelques sesquichlorures insolubles ou peu solubles, et les bihalogénures de molybdène, ce sont des corps colorés du vert au noir. Seuls, Cr^2Cl^4 , Cr^2Br^4 (fig.

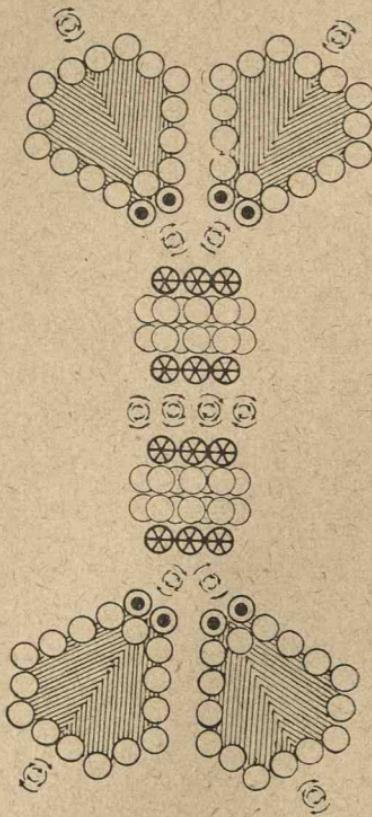


Fig. 200.
Bibromure de chrome.
 Cr^2Br^4 .

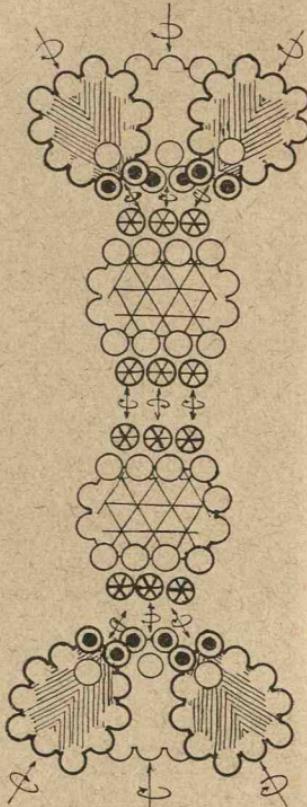


Fig. 201.
Sesquichlorure de molybdène.
 Mo^2Cl^6 .

200) et Cr^2I^4 sont incolores. L'hexafluorure de tungstène est gazeux.

Ils appartiennent au type bichlorure : Cr^2F^4 , Cr^2Cl^4 , Cr^2Br^4 , Cr^2I^4 , Mo^2Cl^4 , Mo^2Br^4 , Mo^2I^4 , W^2Cl^4 , W^2Br^4 , W^2I^4 , au type sesquichlorure : Cr^2F^6 , Cr^2Cl^6 , Cr^2Br^6 , Cr^2I^6 , Mo^2Cl^6 (fig. 201), Mo^2Br^6 , U^2Cl^6 , au type tétra-

chlorure : Mo^2Cl^8 , Mo^2Br^8 , W^2Cl^8 , W^1I^8 , UF^8 , UCl^8 ,

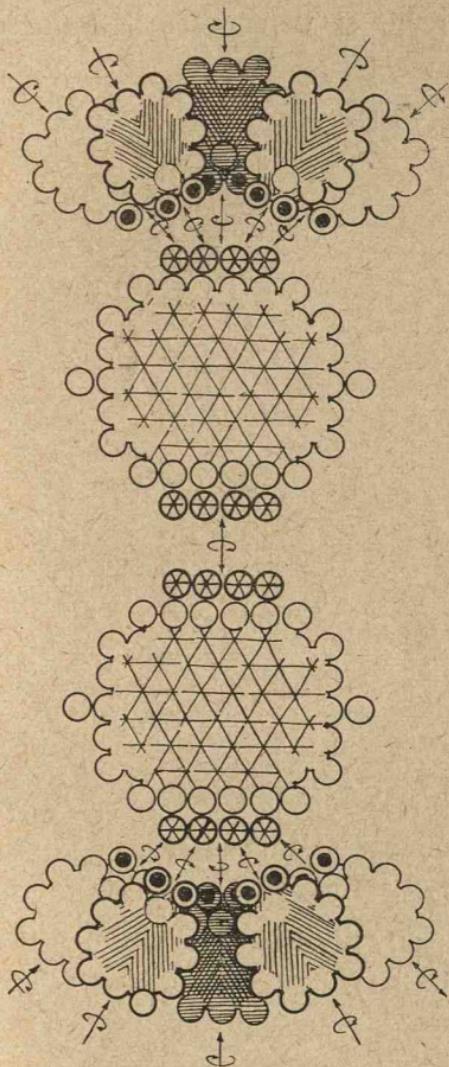


Fig. 202.
Pentachlorure d'uranium.
 U^2Cl^{10} .

UBr^8 , au type pentachlorure : $\text{Mo}^2\text{Cl}^{10}$, W_2Cl^{10} , U_2Cl^{10} (fig. 202) U_2Br^{10} , ou enfin au type hexachlorure :

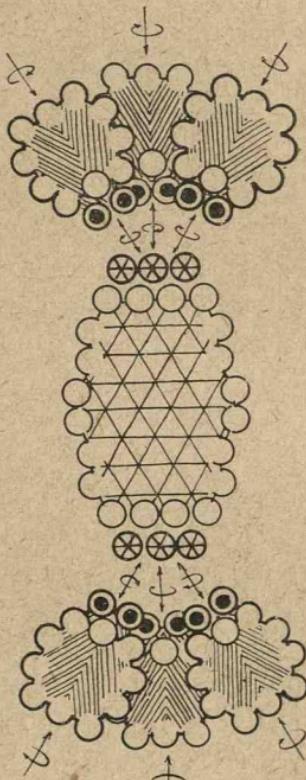


Fig. 203.
Hexachlorure de tungstène.
 WCl^6 .

WCl^6 (fig. 203) et WI^6 , suivant que le métal échange avec lui-même 4, 3, 2, 1 ou 0 valence.

Les types oxychlorures appartiennent pour la plupart

à ce dernier type. Sur les 6 valences, 4 sont échangées avec deux atomes d'oxygène et deux avec le haloïde. Suivant ce type MO^2Hal^2 , on connaît CrO^2F^2 , CrO^2Cl^2 (*fig. 204*),

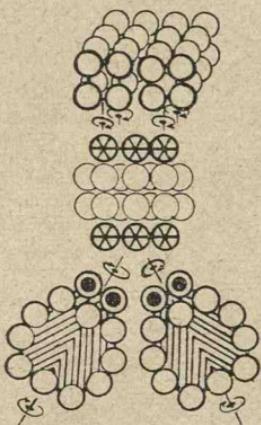


Fig. 204.
Oxychlorure de chrome.
 CrO^2Cl^2 .

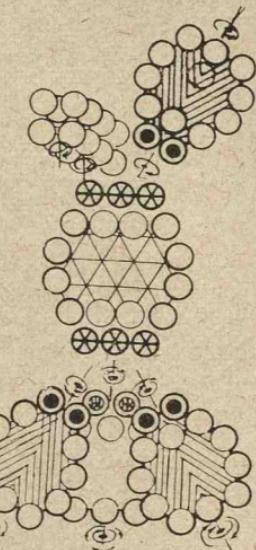


Fig. 205.
Oxychlorure de molybdène.
 $MoOCl^4$.

MoO^2Cl^2 , MoO^2Br^2 , WO^2Cl^2 , WO^2Br^2 , UO^2F^2 , UoO^2Br^2 , UO^2I^2 . Plus rare est le type $MOHal^4$ dont on connaît $MoOCl^4$ (*fig. 205*), $WOCl^4$, $WOBr^4$. Mentionnons également les hydrates de quelques-uns de ces corps $CrO^2Cl(OH)$, $MoO^2Cl(OH)(ClH)$.

Famille du vanadium.

La famille quintivalente du vanadium présente également une halogénéation progressive suivant le nombre des valences mises en jeu dans l'union des deux atomes métalliques. C'est ainsi que l'on a des bihalogénés V^2Cl^4 (*fig. 206*), des trihalogénés V^2F^6 , V^2Cl^1 , Nb^2Cl^6 (*fig.*

207), des tétrahalogénés, V^2Cl^8 (fig. 208), et des pentahalogénés VF^5 , VCl^5 , $NbCl^5$, $NbBr^5$, $TaCl^5$ (fig. 209); le tétrachlorure de vanadium est liquide; les autres solides et colorés; l'eau décompose le

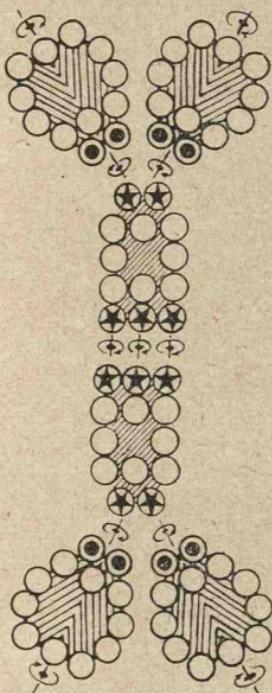


Fig. 206.
Bichlorure de vanadium.
 V^2Cl^4 .

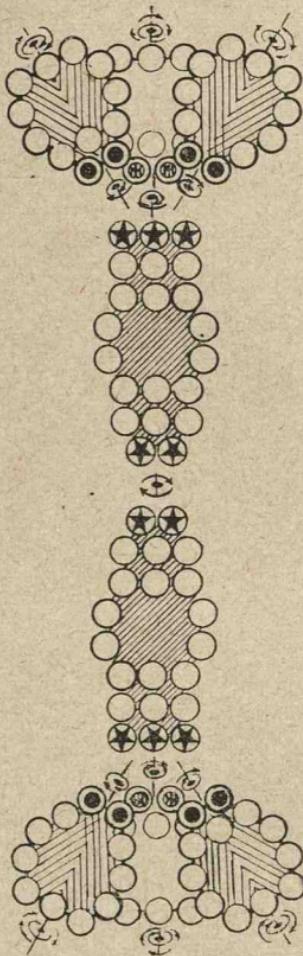


Fig. 207.
Trichlorure de niobium.
 Nb^2Cl^6 .

tétrachlorure de vanadium et le pentachlorure de niobium en donnant des acides vanadique et niobique.

Les oxychlorures $V^2O^2Cl^2$, $V^2O^2Cl^4$, $VOCl^3$ (fig. 210), $NbOCl^3$, correspondant aux tri, tétra et pentachlorures. Le tantalé ne donne pas d'oxyhalogénure.

Famille du bore.

Dans les familles suivantes, on peut admettre que, dans les corps de faible poids atomique, les haloïdes se substi-

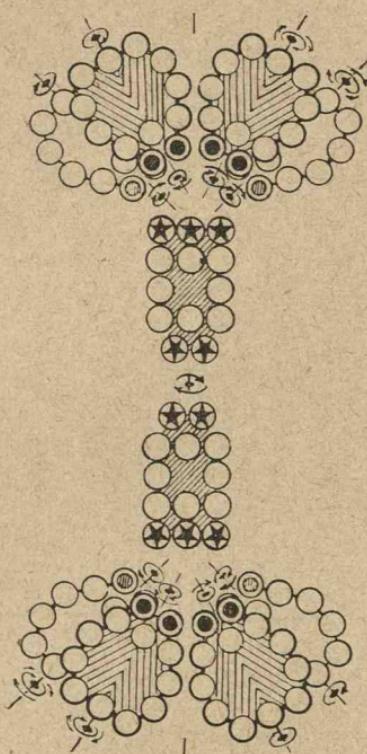


Fig. 208.
Tétrachlorure de vanadium.
 V_2Cl_8 .

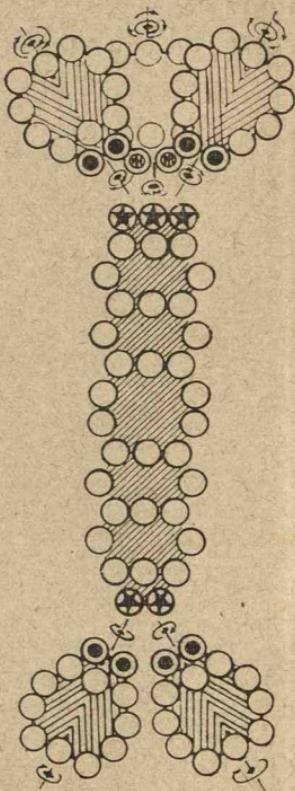


Fig. 209.
Pentachlorure de tantale.
 $TaCl_5$.

tuent à l'hydrogène des hydrures, atome pour atome, tandis qu'au contraire dans les éléments à poids atomique élevé, ils se substituent à l'oxygène ou mieux à l'oxhydride OH.

Le bore donne d'abord des composés normaux BF_3

(fig. 211), BCl^3 , BBr^3 ; le fluorure de bore est gazeux, les chlorures et bromures sont liquides. L'eau les décompose en donnant un hydracide et de l'acide borique ou un composé oxyhalogéné. Parfois les valences secondaires des halogènes entrent en jeu comme dans l'acide fluoborique BF^4H ou le trichlorure de boryle BOCl^3 . Un atome d'oxygène peut remplacer deux atomes de haloïde comme dans BOCl , oxychlorure de bore (fig. 212).

Quant à l'aluminium, il ne donne que des composés halogénés normaux Al^2F^6 , Al^2Cl^6 , Al^2Br^6 , Al^2I^6 ; le fluorure d'aluminium est blanc, insoluble et fixe; les chlorures, bromures, iodures sont blancs, se dissolvent

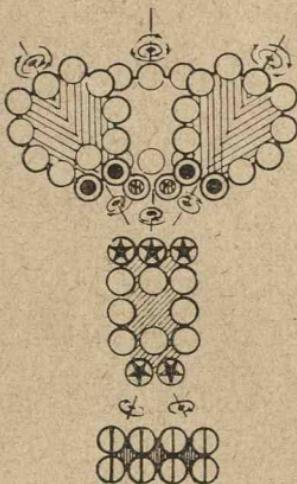


Fig. 210.
Oxychlorure de vanadium.
 VOCl^3 .

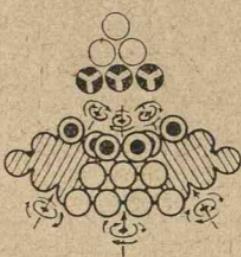


Fig. 211.
Fluorure de bore.
 BF^3 .

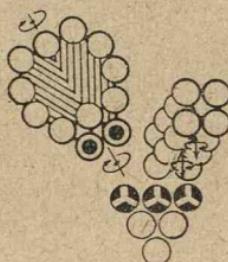


Fig. 212.
Oxychlorure de bore.
 BOCl .

dans l'eau avec dégagement de chaleur (formation d'hydrates) et sont décomposés par la vapeur d'eau en hydracide et alumine.

Tous les halogénures des terres rares présentent une

structure semblable, qu'il s'agisse des composés du scandium ScCl^3 , de l'yttrium YF^3 , YCl^3 , YBr^3 , YI^3 , du lanthane LaCl^3 , LaF^3 , LaBr^3 , du praséodyme PrCl^3 , PrBr^3 , du néodyme NdCl^3 , du samarium SmF^3 , SmCl^3 , SmBr^3 , du gadolinium GdCl^3 , GdBr^3 , de l'ytterbium, YbCl^3 , YbBr^3 . Comme composé oxyhalogéné, seul l'oxychlorure de lanthane LaOCl , homologue de BOCl a été isolé.

Famille du carbone.

Dans la famille du carbone, les halogènes remplacent très nettement l'hydrogène des hydrures. C'est certainement par substitution dans la molécule du car-

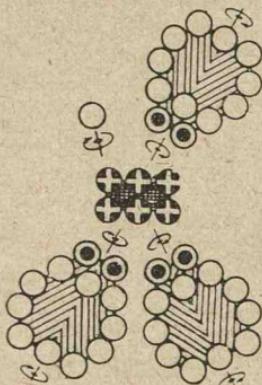


Fig. 213.
Chloroforme.
 CHCl^3 .

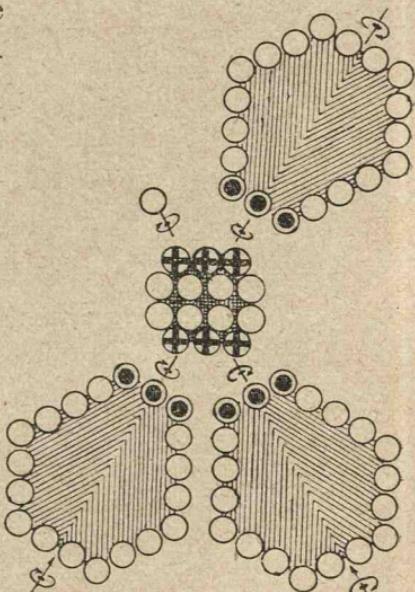


Fig. 214.
Silicoiodoform.
 SiHCl^3 .

bone ou du siliciure d'hydrogène correspondant que l'on obtient des composés à la fois hydrogénés et halogénés,

nels que le chloroforme CHCl^3 (fig. 213), le bromoforme, CHBr^3 , l'iodoforme CHI^3 , le silicofluoroforme SiHF^3 , le silicochloroforme SiHCl^3 , le silicobromoforme SiHBr^3 , le silicoiodoforme SiHI^3 (fig. 214). Nous aurons à insister plus longuement dans le tome troisième, sur l'importance théorique et industrielle des dérivés halogénés en chimie organique.

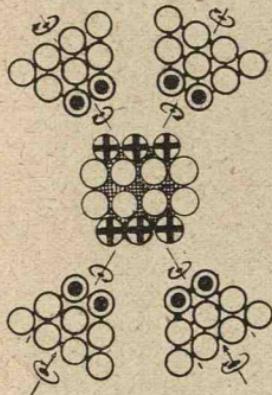


Fig. 215.
Fluorure de silicium.
 SiF_4 .

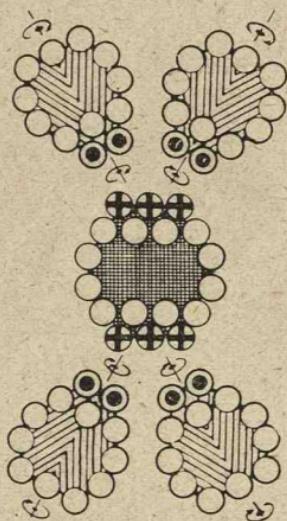


Fig. 216.
Chlorure de titane.
 TiCl_4 .

Si nous restons dans le domaine de la chimie minérale, nous trouvons d'abord les corps où les quatre valences de l'élément de la famille du carbone sont saturées par le halogène ; les premiers termes sont gazeux CF^4 , SiF^4 , CCl^4 , SiCl^4 , Si^2Cl^6 sont liquides ; les autres sont solides. Les halogénures du carbone sont insolubles dans l'eau. Les composés du silicium, du titane, du germanium, du zirconium, de l'étain, sont plus ou moins décomposés par l'eau avec formation d'acide silicique, titanique, d'acide stannique, d'oxyhalogénures de titane, de zirconium ou d'étain.

Sur le type $MHal^4$, nous trouvons CF^4 , CCl^4 , CBr^4 , Cl^4 , SiF^4 (*fig. 215*), $SiCl^4$, $SiBr^4$, SiI^4 , TiF^4 , $TiCl^4$, (*fig. 216*), $TiBr^4$, TiI^4 , GeF^4 , $GeCl^4$, $GeBr^4$, GeI^4 , ZrF^4 , $ZrCl^4$, $ZrBr^4$, ZrI^4 , SnF^4 , $SnCl^4$ (*fig. 218*), $SnBr^4$, SnI^4 ,

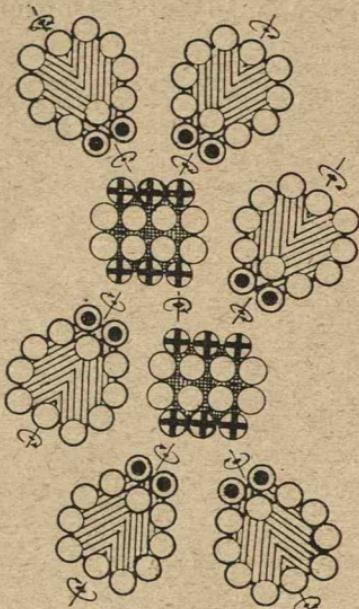


Fig. 217.
Chlorure de silicium.
 Si^2Cl^6 .

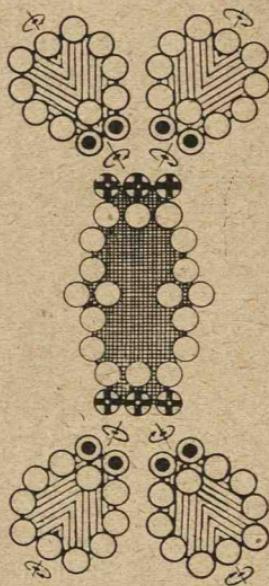


Fig. 218.
Chlorure stannique.
 Sn^2Cl^6 .

PbF^4 , $PbCl^4$, $PbBr^4$, PbI^4 , $ThCl^4$, $ThBr^4$, ThI^4 ; comme on le voit la série est à peu près complète.

Si une valence est échangée entre les corps de la famille du carbone, on obtient le type M^2Hal^6 , dérivant du type éthane C^2H^6 . On connaît : Si^2F^6 , Si^2Cl^6 , (*fig. 217*), Si^2Br^6 , Si^2I^6 , Ti^2F^6 , Ti^2Cl^6 , Ti^2Br^6 , Ti^2I^6 .

Lorsque le poids atomique augmente, la solidité de la molécule exige l'échange de deux valences, les composés halogénés sont alors du type éthylène M^2Hal^4 .

C'est ainsi que l'on obtient C^2Cl^4 , C^2Br^4 , Si^2I^4 , Ti^2Cl^4 , Sn^2F^4 , Sn^2Cl^4 (fig. 219), Sn^2Br^4 , Sn^2I^4 , Pb^2F^4 , Pb^2Cl^4 , Pb^2Br^4 , Pb^2I^4 ; tous sont incolores sauf les composés

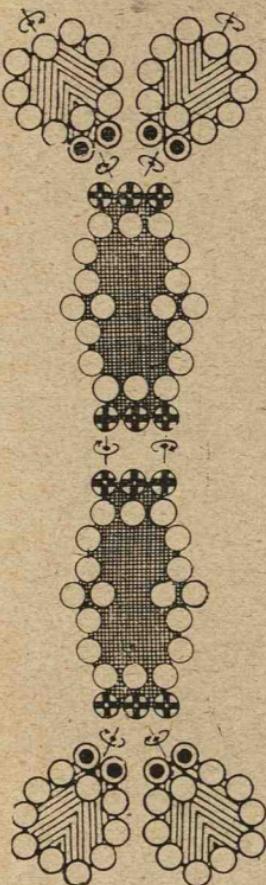


Fig. 219.
Chlorure stanneux.
 Sn^2Cl^4 .

plombeux et $TiCl^2$ (noir), Ti^2Cl^6 (violet), GeI^4 (orangé); les sels plombeux sont les seuls stables : ils sont jaunes, peu solubles à froid, plus solubles à chaud ; les composés du thorium sont incolores, solubles et stables.

Parfois les valences secondaires du fluor entrent en action et l'on obtient une série de corps très intéressants par leur stabilité et

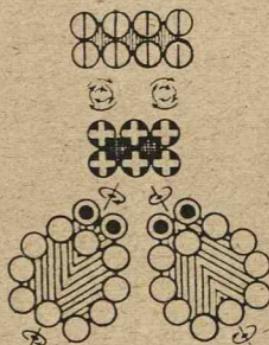


Fig. 220.
Oxychlorure de carbone.
 $COCl^2$.

leur facilité de production. Le type est l'acide hydrofluosilicique SiF^6H^2 (fig. 154), auquel on peut rapporter l'acide hydrochlorotitanique $TiCl^6H^2$, l'acide hydrofluogerma-nique GeF^6H^2 , l'acide hydrofluozirconique ZrF^6H^2 , l'acide hydrochlorostannique $SnCl^6H^2$, hydrobromostannique

SnBr^6H^2 , l'acide chlorostanneux $\text{Sn}^2\text{Cl}^6\text{H}^2$, l'acide fluoplombique.

Les composés oxyhalogénés sont de 4 types : le type MOHal^2 auquel appartiennent COCl^2 (fig. 220), COBr^2 ,

GeOCl^2 ; le type M^2OHal^2 , dont Pb^2OCl^2 est un exemple stable ; le type $\text{M}^n\text{O}^{2n-1}\text{Cl}^2$ dans lequel on peut citer $\text{Te}^2\text{O}^3\text{Cl}^2$, et $\text{Sn}^3\text{O}^9\text{Cl}^2$, le type M^2OCl^6 ,

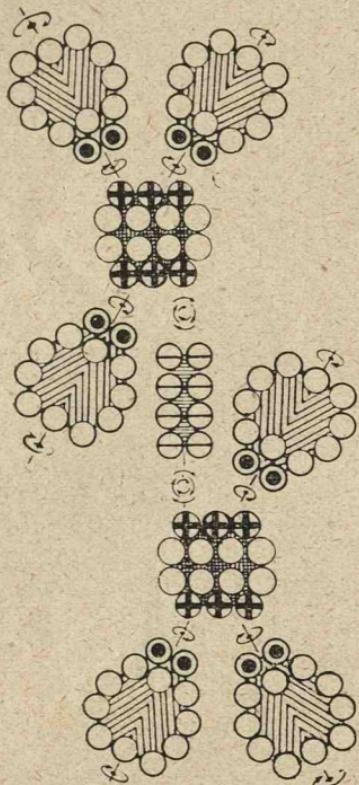


Fig. 221.

Oxychlorure de silicium.

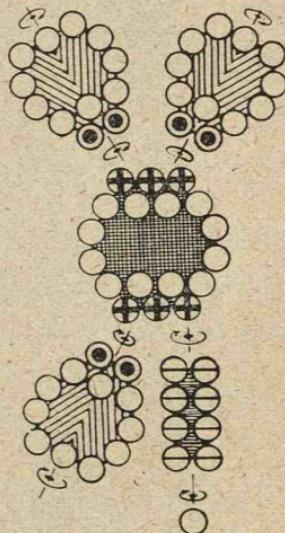
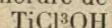


Fig. 222.

Oxychlorure de titane.



qui correspond à l'oxychlorure de silicium Si^2OCl^6 (fig. 221).

Enfin, dans quelques cas, un halogène peut être remplacé par un hydroxyle, ce qui produit un hydrate de halogène rappelant un peu la fonction alcool de la chimie

organique; les chlorures de titane en fournissent une série très complète : TiCl^3OH (fig. 222), $\text{TiCl}^2(\text{OH})^2$, $\text{TiCl}(\text{OH})^3$. On connaît aussi $\text{ThCl}^2(\text{OH})^2$.

Famille de l'azote.

Dans la *famille de l'azote*, le type le plus fréquent des composés halogénés se rapproche du type ammoniaque AzH^3 , c'est MHal^3 .

A ce type, correspondent les corps explosifs, le chlorure et l'iodure d'azote AzCl^3 et AzI^3 (fig. 223), les

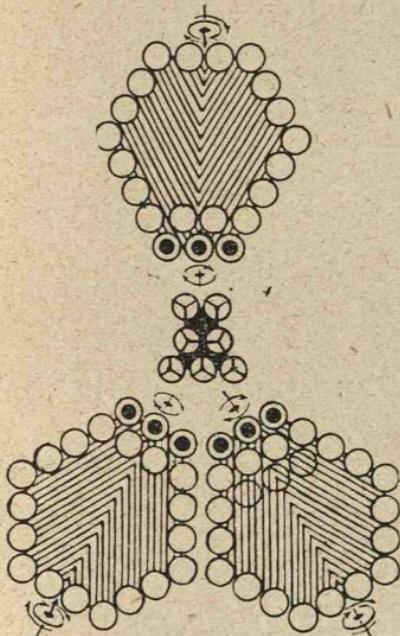


Fig. 223.
Iodure d'azote.
 AzI^3 .

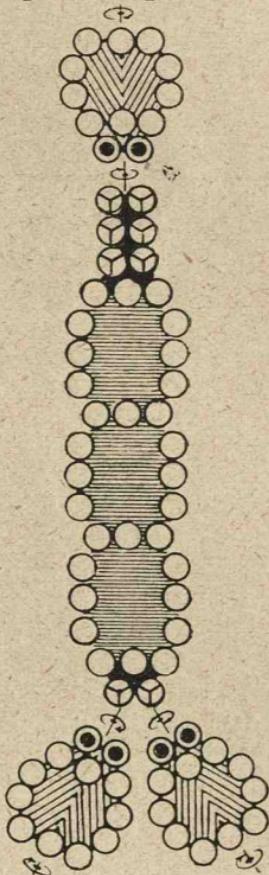


Fig. 224.
Trichlorure de bismuth.
 BiCl^3 .

composés du phosphore PF^3 , PCl^3 , PBr^3 , PI^3 , de l'arsenic AsF^3 , AsCl^2 , AsBr^2 , AsI^3 , de l'antimoine SbF^3 , SbCl^3 ,

SbBr^3 , SbI^3 , et du bismuth BiF^3 , BiCl^3 (*fig. 224*), BiBr^3 , BiI^3 . Sauf le fluorure et le bromure d'azote, la série est complète.

Les corps en MHal^3 , dans lesquels toutes les valences sont saturées par le halogène présentent de plus nom-

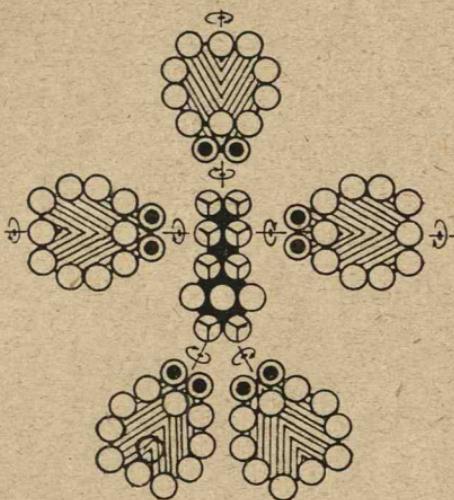


Fig. 225.
Pentachlorure de phosphore.
 PCl^5 .

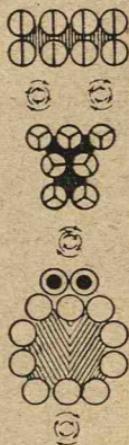


Fig. 226.
Oxychlorure d'azote.
 AzOCl .

breuses lacunes. On connaît PF^5 , PCl^5 (*fig. 225*), PBr^5 , AsCl^5 , AsI^5 , SbCl^5 , SbBr^5 , SbI^5 .

Plus exceptionnels encore sont les corps en M^2Hal^4 , tels que P^2I^4 , Bi^2Cl^4 , Bi^2I^4 .

Les fluorures de phosphore sont gazeux. Le trichlorure et le tétrabromure de phosphore, le chlorure d'azote, le trifluorure et le trichlorure d'arsenic, le pentachlorure d'antimoine sont liquides. Les autres corps sont solides et souvent colorés. Les composés du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, sont décomposables par l'eau en donnant un oxyde et un hydracide (préparation des

acides bromhydrique et iodhydrique), ou un oxyhalogénure (oxyiodure d'arsenic, oxychlorure d'antimoine).

La mise en jeu des valences secondaires du halogène n'est observée que dans des cas très rares et pas très bien établis. Exemple : POCl^+ .

Les composés oxyhalogénés sont du type MOHal , comme AzOCl (fig. 226), POCl , AsOCl , AsOBr , SbOCl , BiOF , BiOCl ; MO^2Hal , comme AzO^2Cl , PO^2Cl , ou du type MOHal^3 , tels que POF^3 , POCl^3 , SbOCl^3 . Mentionnons également un corps plus compliqué, employé dans l'ancienne pharmacopée sous le nom de poudre d'agaroth $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^2$.

Famille de l'oxygène.

La bivalence des corps de la *famille de l'oxygène* s'oppose à la formation d'un grand nombre de composés halogénés.

Le composé le plus fréquent de la série est celui dans lequel deux atomes se combinent avec deux atomes de halogène. C'est ainsi que l'on connaît S^2Cl^2 (fig. 227), S^2Br^2 , S^2I^2 , et même S^3I^2 , Se^2Cl^2 , Se^2Br^2 , Se^2I^2 .

Le corps normal MHal^2 se rencontre exceptionnellement ; on ne connaît que SeCl^2 (fig. 228), répondant à cette formule. Le plus souvent les valences secondaires du halogène amorcent une chaîne plus ou moins longue comme dans SF^6 , SCI^4 , SI^6 , SeCl^4 , SeBr^4 , TeF^4 , TeCl^4 .

L'hexafluorure de soufre est gazeux, les proto, bi, tétrachlorures de soufre, les bromures de soufre, le chlo-

SbBr^3 , SbI^3 , et du bismuth BiF^3 , BiCl^3 (*fig. 224*), BiBr^3 , BiI^3 . Sauf le fluorure et le bromure d'azote, la série est complète.

Les corps en MHal^3 , dans lesquels toutes les valences sont saturées par le halogène présentent de plus nom-

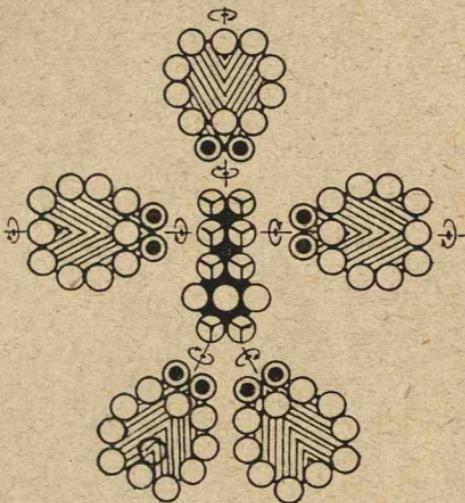


Fig. 225.
Pentachlorure de phosphore.
 PCl_5 .

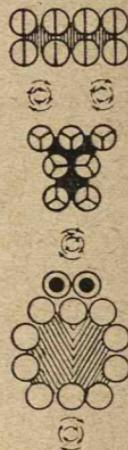


Fig. 226.
Oxychlorure d'azote.
 AzOCl .

breuses lacunes. On connaît PF^5 , PCl^5 (*fig. 225*), PBr^5 , AsCl^5 , AsI^5 , SbCl^5 , SbBr^5 , SbI^5 .

Plus exceptionnels encore sont les corps en M^2Hal^4 , tels que P^2I^4 , Bi^2Cl^4 , Bi^2I^4 .

Les fluorures de phosphore sont gazeux. Le trichlorure et le tétrabromure de phosphore, le chlorure d'azote, le trifluorure et le trichlorure d'arsenic, le pentachlorure d'antimoine sont liquides. Les autres corps sont solides et souvent colorés. Les composés du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, sont décomposables par l'eau en donnant un oxyde et un hydracide (préparation des

acides bromhydrique et iodhydrique), ou un oxyhalogénure (oxyiodure d'arsenic, oxychlorure d'antimoine).

La mise en jeu des valences secondaires du halogène n'est observée que dans des cas très rares et pas très bien établis. Exemple : POCl^4 .

Les composés oxyhalogénés sont du type MOHal , comme AzOCl (fig. 226), POCl , AsOCl , AsOBr , SbOCl , BiOF , BiOCl ; MO^2Hal , comme AzO^2Cl , PO^2Cl , ou du type MOHal^3 , tels que POF^3 , POCl^3 , SbOCl^3 . Mentionnons également un corps plus compliqué, employé dans l'ancienne pharmacopée sous le nom de poudre d'algaroth $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^2$.

Famille de l'oxygène.

La bivalence des corps de la *famille de l'oxygène* s'oppose à la formation d'un grand nombre de composés halogénés.

Le composé le plus fréquent de la série est celui dans lequel deux atomes se combinent avec deux atomes de halogène. C'est ainsi que l'on connaît S^2Cl^2 (fig. 227), S^2Br^2 , S^2I^2 , et même S^3I^2 , Se^2Cl^2 , Se^2Br^2 , Se^2I^2 .

Le corps normal MHal^2 se rencontre exceptionnellement ; on ne connaît que SeCl^2 (fig. 228), répondant à cette formule. Le plus souvent les valences secondaires du halogène amorcent une chaîne plus ou moins longue comme dans SF^6 , SCl^4 , SI^6 , SeCl^4 , SeBr^4 , TeF^4 , TeCl^4 .

L'hexafluorure de soufre est gazeux, les proto, bi, tétrachlorures de soufre, les bromures de soufre, le chlo-

rure et le bromure de sélénium sont liquides et colorés. Les autres sont incolores. Sauf SF_6 qui est remarquable-

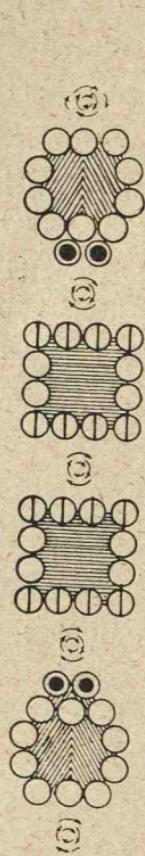


Fig. 227.
Chlorure
de soufre.
 S^2Cl^2 .

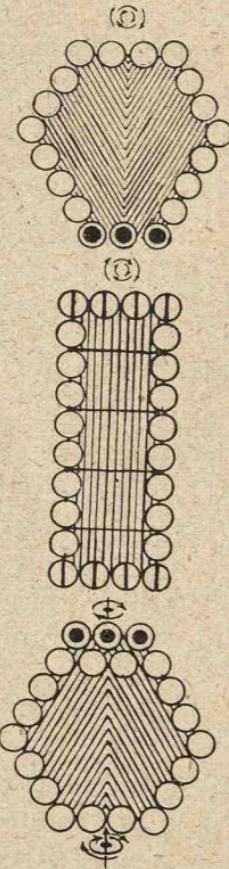


Fig. 228.
Biiodure
de sélénium.
SeI².

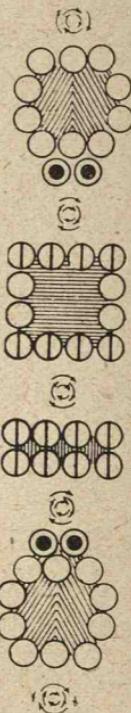


Fig. 229.
Oxychlorure
de soufre.
 SOCl_2 .

ment stable, l'eau décompose les corps de cette série en donnant un mélange d'hydracide et d'oxacide.

Les composés oxyhalogénés, principalement ceux du soufre, sont assez nombreux et assez intéressants. C'est d'abord les combinaisons avec le protoxyde de soufre SO_2 ,

fonctionnant comme une base, le thiophyle. Ce sont les composés SOF^2 , SOCl^2 (*fig. 229*), SOBr^2 , auxquels on peut

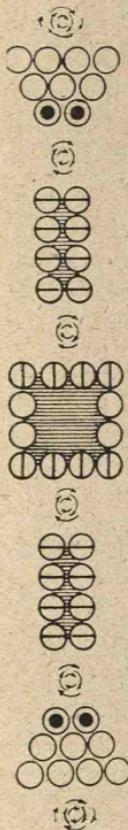


Fig. 230.
Fluorure
de sulfuryle,
 SO_2F^2 .

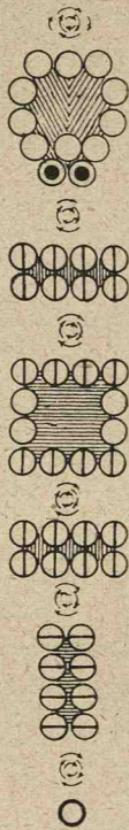


Fig. 231.
Chlorhydrine
sulfurique,
 SO_3ClH .

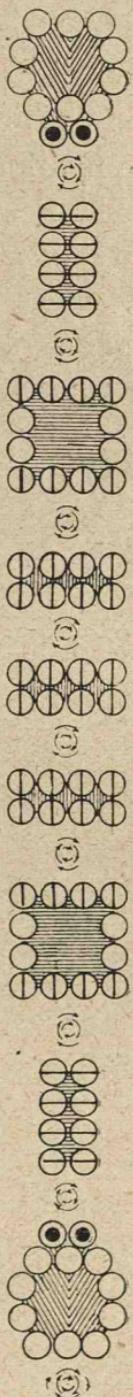


Fig. 232. — Chlorure de disulfuryle, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}^2$.

rattacher le chlorure de sélényle SeOCl^2 , et les composés de telluryle TeOF^2 , TeOCl^2 , TeOBr^2 . Avec deux atomes d'oxygène, le soufre forme également un radical bivalent, le sulfuryle, SO^2 , qui

donne le chlörure de sulfuryle SO^2Cl^2 et le fluorure de sulfuryle SO^2F^2 (*fig. 230*). L'halogénéation peut être incomplète et l'on obtient alors une hydrine acide, par exemple la fluorhydrine sulfurique, acide fluo-sulfonique SO^3FH , et la chlorhydrine sulfurique, acide chlorhydratosulfureux, SO^3ClH (*fig. 231*). Par déshydratation de ce dernier corps, on obtient le chlörure de disulfuryle $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ (*fig. 232*).

CHAPITRE IV

SULFURES. SÉLÉNIURES. TELLURURES.

Etat naturel et préparation.

Le soufre est un des minéralisateurs les plus répandus. L'insolubilité et la stabilité d'un grand nombre de sulfures font que certains d'entre eux existent abondamment à l'état naturel et sont utilisés comme minerais soit pour l'extraction des métaux (plomb, zinc, cuivre, etc.), soit pour l'utilisation du soufre qu'ils contiennent (fabrication de l'acide sulfurique à l'aide des pyrites).

D'une manière générale, néanmoins, si les sulfures naturels résistent à l'action de l'air pur ou de l'eau pure, ils sont plus facilement altérables par l'eau aérée ou chargée d'acide carbonique. Aussi, dans une mine, sont-ils souvent inaltérés au-dessous du niveau hydrostatique et sont-ils au contraire modifiés au-dessus de ce niveau sous l'influence des eaux circulantes (transformation de la blende en calamine, de la galène en anglésite, cérusite et minium, de la pyrite en sulfate soluble, etc.).

Chacune des espèces minéralogiques sera signalée plus fructueusement à l'occasion des combinaisons du soufre avec les corps simples des diverses familles naturelles.

On peut les préparer :

1^o *En partant de deux corps simples.*

Certains métaux tels que le plomb, le cuivre, l'uranium, l'aluminium, etc., peuvent brûler dans la vapeur de soufre. Un mélange de soufre et d'aluminium allumé à l'aide d'un ruban de magnésium est la méthode industrielle par laquelle on prépare le sulfure d'aluminium.

On obtient également un sulfure en chauffant un mé-

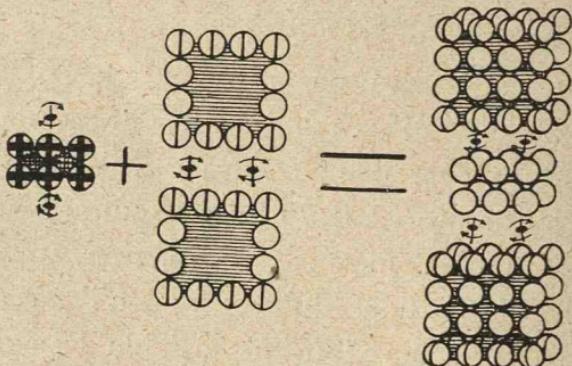


Fig. 233. — Préparation du sulfure de carbone. $C + S^2 = CS^2$.

lange de soufre et d'un grand nombre d'éléments : tels que les halogènes, le phosphore, l'arsenic, le bismuth, le carbone (fig. 233), le zirconium, l'étain, le zinc, le cuivre, l'argent, le fer, le tungstène, l'uranium, le bore, l'aluminium, l'indium. Lorsqu'il s'agit d'un métal donnant un sulfure fixe et difficilement fusible, on est obligé de le réduire en particules très fines ou de chauffer jusqu'à la température de fusion du sulfure.

Certaines conditions facilitent la combinaison du soufre avec les autres éléments. La présence d'eau abaisse considérablement la température à laquelle elle s'effectue.

Ainsi le soufre et la limaille de fer, en présence d'eau, se combinent avec dégagement de chaleur (volcan de Lémery). Le soufre donne du sulfure d'argent lorsqu'on mélange les deux corps simples dans l'eau bouillante.

L'état dans lequel se trouve le soufre est aussi très important. Ainsi l'argent se combine avec le soufre à l'état naissant qui se forme à sa surface par la décomposition de l'hydrogène sulfuré. Dissous dans le sulfure de carbone, le soufre attaque également l'argent et le mercure. Par cette méthode, on peut déceler 1/300 000 de milligramme de ce corps.

La compression aide également à cette combinaison qui a été obtenue (Spring) en comprimant un mélange de soufre avec le cadmium, le fer, l'argent. En cas de compression brusque (choc), le mélange de soufre et de zinc très divisé peut même être explosif.

2^o Par l'action du soufre sur un corps composé.

L'étroite parenté entre l'atome de soufre et l'atome d'oxygène a pour résultat le facile remplacement de ce dernier corps par le soufre dans les oxydes.

La réaction peut s'obtenir par voie humide, par l'ébullition du soufre avec les oxydes alcalins ou alcalino-terreux. Le résultat est le plus souvent un mélange de polysulfures et de sulfates.

Par voie sèche, le soufre réduit au rouge un grand nombre d'oxydes (plomb, zinc, cadmium, fer, chrome, molybdène). La présence d'hydrogène, formant de l'eau avec l'oxygène dégagé, facilite la réaction (cuivre) (fig. 234)

Si l'on opère sur des sels, on emploie le plus souvent la voie sèche. C'est ainsi que l'on prépare le sulfure de calcium en partant du carbonate ou du sulfate ; ceux de nickel, de mercure, en partant du sulfate ; ceux de palla-

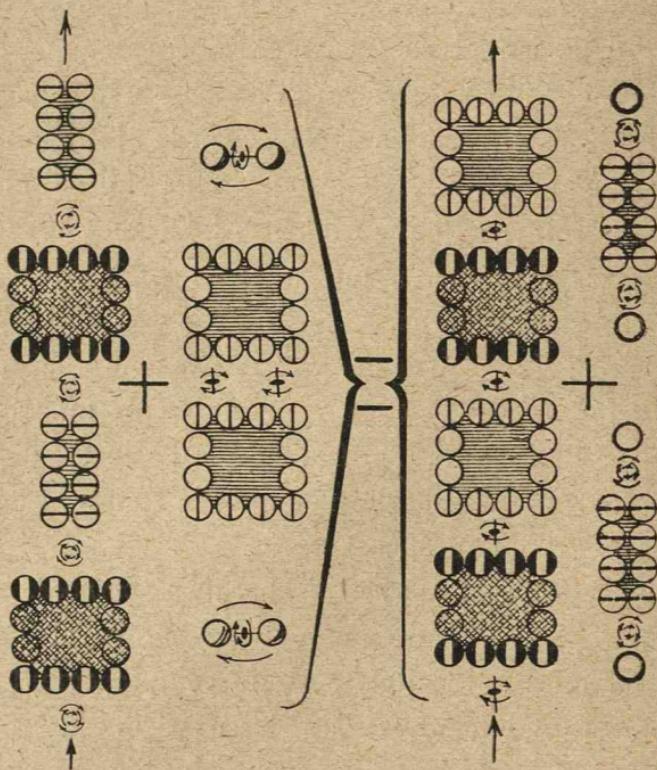


Fig. 234. — Action du soufre sur l'oxyde de cuivre en présence de l'hydrogène. $\text{Cu}^2\text{O}^2 + \text{S}^2 + 2\text{H}^2 \rightarrow \text{Cu}^2\text{S}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

dium, de platine, d'iridium, en chauffant le soufre avec un chloropalladate, un chloroplatinate, un chloroiridate (de préférence d'ammonium à cause de la volatilité du sous-produit AzH_4Cl). Néanmoins, on peut obtenir un sulfure de cuivre en faisant bouillir du soufre dans une solution d'un sel de cuivre (surtout l'acétate).

3^o *Par l'action d'un agent sulfurant sur un corps simple.*

C'est le plus souvent l'acide sulfhydrique H^2S . Les métaux alcalins (fig. 235), le cuivre, l'étain peuvent brûler dans ce gaz en donnant des sulfures. Par l'union d' H^2S et des vapeurs de zinc ou de cadmium, on a pu reproduire les sulfures naturels, la wurtzite et la greenockite.

En faisant passer de l'hydrogène sulfuré sur le métal au rouge, on peut préparer les sulfures de silicium, de mercure, d'argent, de fer, de chrome, de nickel, de bore, etc. Il est possible toutefois d'employer un autre agent sulfurant, par exemple le sulfure de carbone sur le fer, le chlorure de sulfuryle sur l'antimoine, un sulfure alcalin sur l'aluminium ou le mercure.

Parfois la présence d'un fondant est nécessaire. Ainsi les sulfures de ruthénium et de platine sont obtenus en chauffant les métaux avec de la pyrite de fer FeS^2 , et du borax.

4^o *Par réduction d'un composé oxygéné.*

On peut préparer un grand nombre de sulfures en chauffant à une température assez élevée un sulfate avec

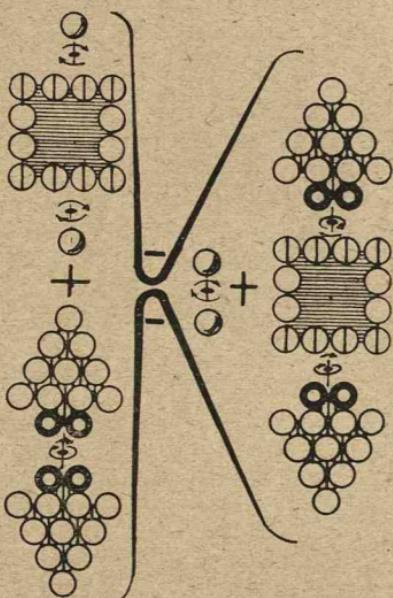


Fig. 235. — Action de l'hydrogène sulfuré sur le sodium métallique.
 $H^2S + Na^2 = H^2 + Na^2S$.

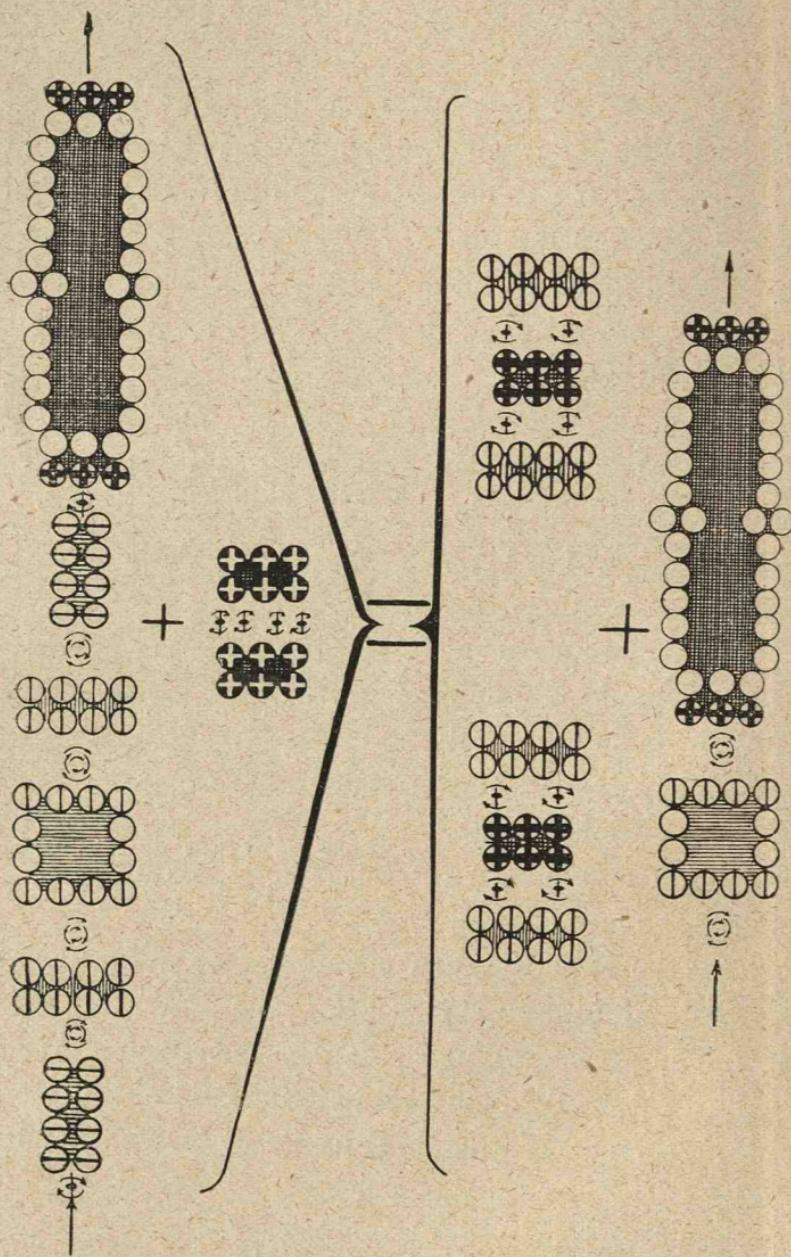


Fig. 236. — Réduction du sulfate de plomb par le charbon.
 $\text{PbSO}_4 + 2\text{C} = \text{PbS} + 2\text{CO}_2$.

un corps réducteur, le carbone principalement. On obtient ainsi les sulfures alcalins, alcalino-terreux, de fer, de manganèse, de plomb (*fig. 236*).

La réaction peut être un peu plus complexe. Ainsi le sulfure de carbone peut agir à la fois comme sulfurant et comme réducteur sur les oxydes de fer, de chrome, de molybdène, de tungstène, sur le sulfate d'aluminium (préparation industrielle du sulfure d'aluminium (*fig. 237*), le carbonate de baryum. La présence de carbone est en outre nécessaire pour obtenir les sulfures de silicium, de zirconium, de strontium et de bore.

5^e Par l'action de deux corps composés.

Dans certains cas relativement rares, on peut préparer les sulfures en provoquant l'hydrolyse des sulfosels par dilution dans l'eau pure ou légèrement mélangée d'acide chlorhydrique. On peut traiter ainsi les sulfogermanates, les sulfostannates, les sulfotungstates, les sulfoplatinates, les sulfopalladates, et préparer ainsi les sulfures correspondants.

Mais, le plus souvent, il s'agit d'une double décomposition. Là encore l'hydrogène sulfuré est le sulfurant le plus habituel. Il peut agir par voie sèche soit sur les chlorures (phosphore, antimoine, vanadium, titane, zirconium, chrome, uranium), soit sur les oxydes (vanadium, alcalins, alcalino-terreux, cobalt, nickel, terres rares), soit enfin sur les carbonates (calcium, strontium). Mais son action sur les solutions des sels métalliques est encore plus fréquemment mise en œuvre ; car elle constitue la réaction fondamentale de la chimie analytique courante. H^2S précipite en effet de leurs solutions salines l'arsenic,

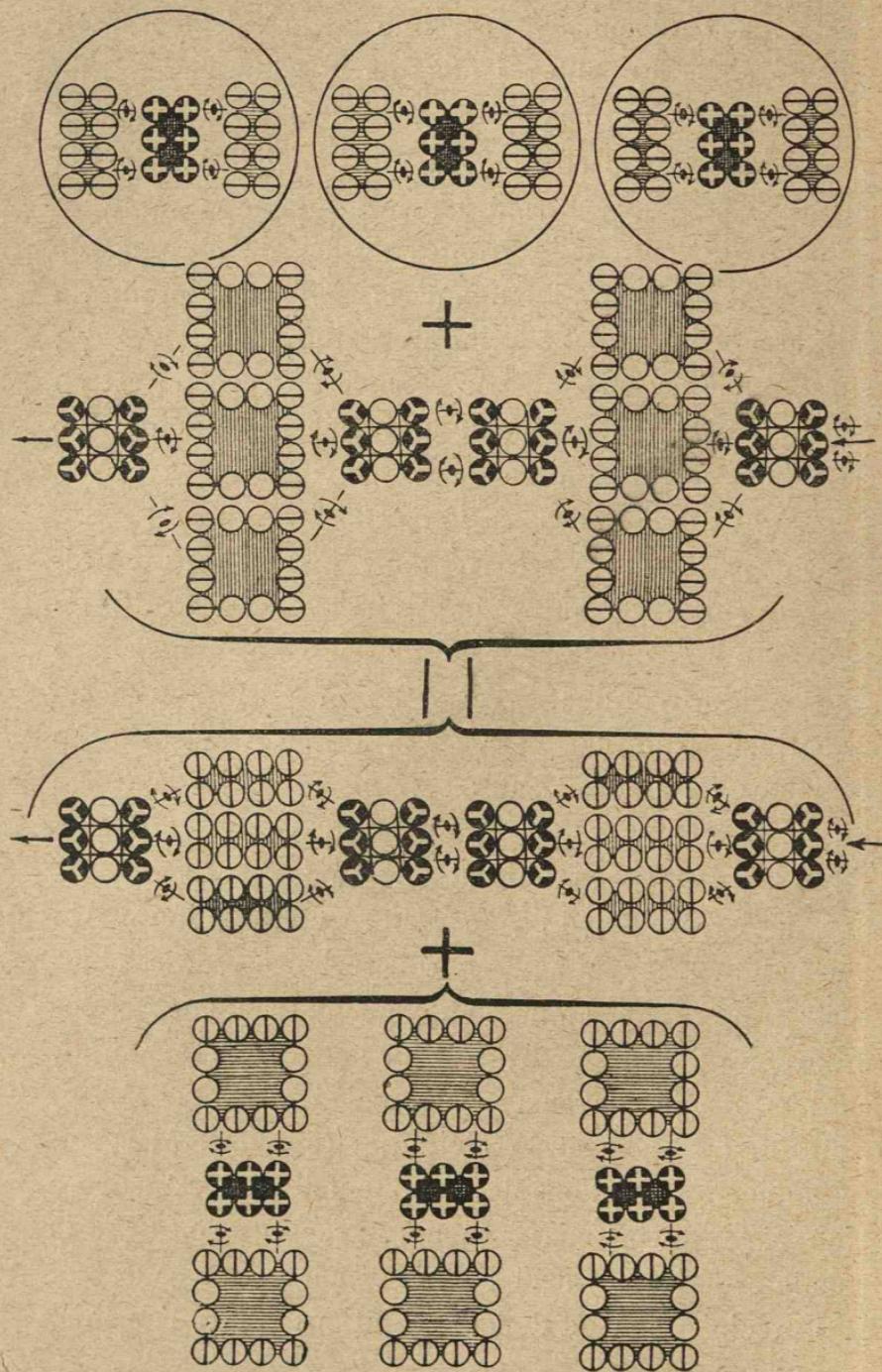


Fig. 337. — Préparation du sulfure d'aluminium par l'alumine et le sulfure de carbone. $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CS}_2 \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{CO}_2$

l'antimoine, le plomb, le zinc, le cadmium, le mercure, le cuivre (*fig. 238*), l'argent, le fer, le rhodium, l'or, le cobalt, le nickel, le gallium, le thallium ; il agit de la même manière sur les molybdates, les aurates, l'acide osmique et les chlorosmiates, les chlororuthé-

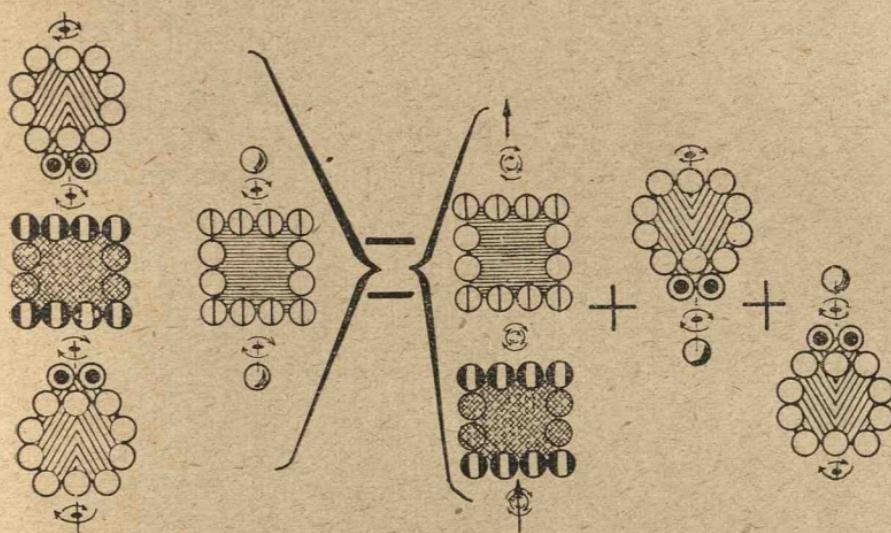


Fig. 238. — Précipitation du sulfure de cuivre par l'action de l'hydrogène sulfuré sur un sel soluble de cuivre.
 $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{ClH}$.

nates, les chloroiridites, les palladites, les chloroplatinates.

On peut remplacer l'acide sulfhydrique par un sulfure soluble (sulfure de sodium, de baryum, sulfhydrate d'ammoniaque). On prépare ainsi de nombreux sulfures (zinc (*fig. 239*), cadmium, mercure, argent, fer, manganèse, uranium, thallium) en partant des chlorures, sulfates ou autres sels solubles (acétates) ou des molybdates, tungstates, uranites pour obtenir les sul-

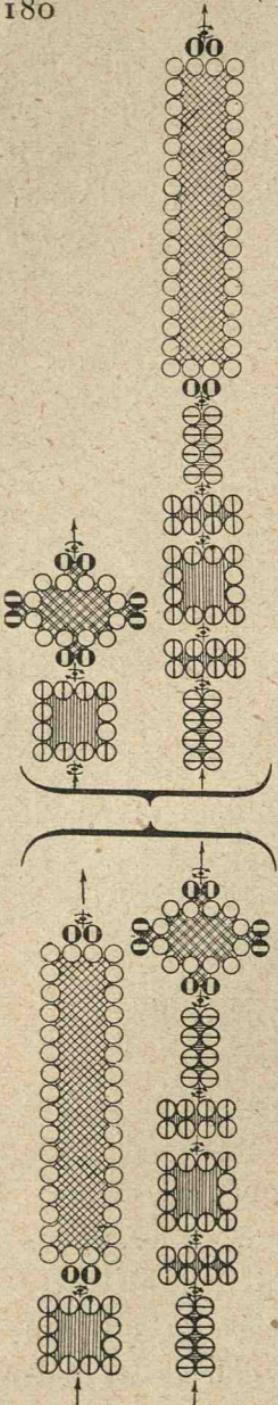


Fig. 239. — Préparation du lithopone (mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryte) par l'action du sulfure de baryum sur le sulfate de zinc. $ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4$.

fures de molybdène, de tungstène, d'uranium.

6^o *Préparation des différents sulfures d'un même corps.*

Lorsqu'un corps forme plusieurs combinaisons avec le soufre, on peut, soit obtenir directement les divers composés par un des procédés indiqués plus haut, soit les obtenir d'un autre sulfure. Pour cela, la méthode générale consiste à chauffer un sulfure à l'abri de l'air pour obtenir un produit moins sulfuré; dans ce cas, l'hydrogène peut aider à la réaction. On chauffe le sulfure avec du soufre, soit en proportion déterminée, soit à refus pour préparer un composé plus sulfuré (fig. 240).

Etude systématique des sulfures.

D'une manière générale, les sulfures sont pour chaque corps les analogues des oxydes. Il existe des sulfures acides par l'adjonction à un radical sulfuré d'un ou plusieurs ions H^+

ionisables, tels sont les acides sulfocarboniques (*fig. 241, 242, 243, 244*). Comme les oxydes acides, ils renferment habituellement plus d'un atome de soufre

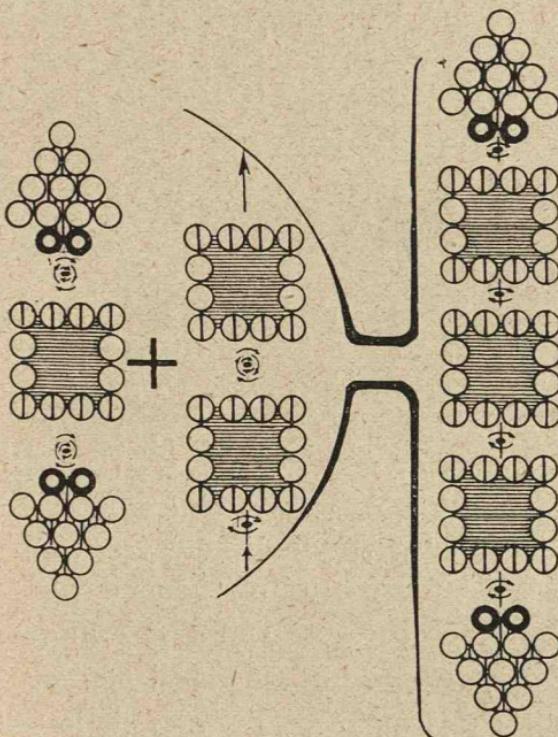


Fig. 240. — Préparation d'un polysulfure, $\text{Na}^2\text{S} + \text{S}^2 = \text{Na}^2\text{S}^3$.

et leur action acide augmente avec le nombre des atomes de ce métalloïde.

Les sulfures basiques sont également analogues aux oxydes basiques. Mais au lieu de former avec H^2O des corps s'ionisant en OH , ils forment avec H^2S des composés (sulphydrates de sulfures), s'ionisant en SH et donnant ainsi la réaction de l'hydrogène sulfuré. En solution dans l'eau, il se forme des réactions complexes, mettant

également en liberté des ions OH, ce qui donne à

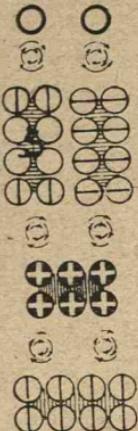


Fig. 241.
Schéma. Perspective.
Acide thiocarbonique.
 $\text{C}\text{S}(\text{OH})(\text{SH})$.

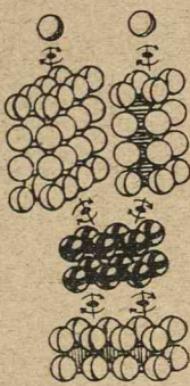


Fig. 241.

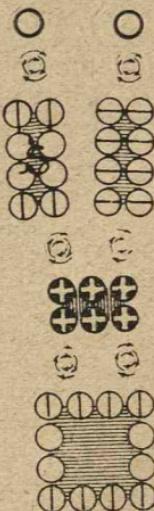
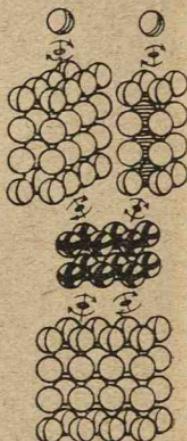


Fig. 242. Schéma. Perspective. Acide sulfothiocarbonique. $\text{CS}(\text{OH})(\text{SH})$.



leur solution une réaction

alcaline ; il en résulte un mélange d'oxydes et de sulfures pour les métaux monovalents, un mélange d'oxydes et de sulfures ou la formation d'oxysulfures pour les métaux polyvalents, le plus souvent un mélange des 3 corps.

Il est, toutefois, nécessaire pour la bonne compréhension de ce fait de réformer un peu la nomenclature habituelle. On nomme en

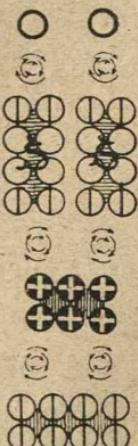


Fig. 245.

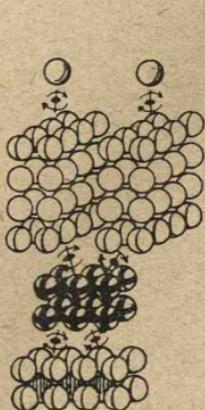


Fig. 2/3.

effet le produit MSH, sulfure acide, car on considère que

dans l'acide sulfhydrique un seul H est remplacé par le métal (fig. 245). Cette dénomination a pour effet de ne pas tenir compte de ce point de rupture de la molécule ionisée et de l'analogie entre O et S. C'est un peu comme si l'on disait que l'hydrate de potasse KOH est l'oxyde acide du potassium (fig. 246).

Enfin viennent les sulfures neutres n'ayant aucune réac-

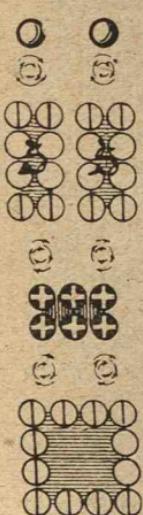


Fig. 244.
Schéma. Perspective.
Acide sulfocarbonique.
 $CS(SH)_2$.

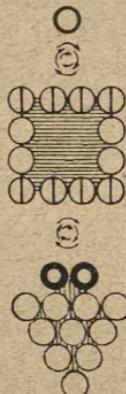
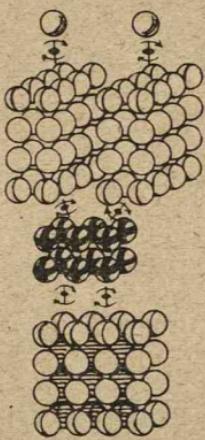


Fig. 245.
Sulfhydrate de
sulfure de sodium.
 $NaHS$.

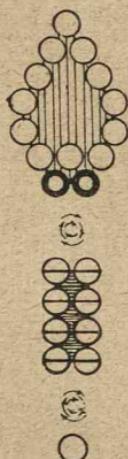


Fig. 246.
Potasse.
 KOH .

tion acide ou basique. Là, comme ailleurs, la transition se fait insensiblement.

Nous avons étudié déjà les composés des familles qui ne donnent avec l'oxygène que des acides. Les chlorures, bromures, iodures de soufre sont des corps neutres analogues aux anhydrides. On ne connaît pas les acides correspondants : $ClSH$, $BrSH$, ISh , mais nous aurons à étudier plus loin les fluo, bromo, chloro, et iodosulfures.

Nous avons vu l'importance des acides dérivant de la combinaison de S et de O. Avec le sélénum et le tellure on n'obtient que des composés mal définis. Il existe, au contraire, des composés plus complexes dus à l'intervention de l'oxygène, tels que l'acide séléniosulfurique, séléniothionique, etc.

Les métaux qui fournissent des oxydes nettement basiques donnent également des sulfures basiques. Toutefois la variété de ces produits est beaucoup plus grande par suite de l'intervention possible d'un nombre plus élevé d'atomes de soufre.

Par exemple les *métaux alcalins* forment des monosulfures, Li^2S , Na^2S , K^2S , LiSH , NaSH , KSH , et des polysulfures M^2S^2 , M^2S^3 (*fig. 247*), M^2S^4 , et M^2S^5 . Les sulfures de Cs et de Ru sont mal connus. Tous ces composés incolores ou rougeâtres sont solubles, instables, laissent dégager HS ou déposer du soufre et s'oxydent facilement à l'air en donnant des hyposulfites.

Les *sulfures alcalino-terreux* sont également solubles mais avec une décomposition partielle. On donne le nom de foies de soufre à des produits bruts plus ou moins colorés contenant des monosulfures, des polysulfures, des sulfites et des sulfates.

Les sulfures de cette famille et ceux de la famille du zinc présentent des phénomènes de phosphorescence extrêmement intéressants ; ils doivent cette propriété à de petites quantités d'éléments métalliques et ne sont point phosphorescents à l'état de pureté. On connaît surtout CaS (*fig. 248*), CaS^2H^2 (*fig. 249*), et des composés oxysulfurés, SrS , SrS^2H^2 , SrS^4 , SrS^5 , BaS ,

BaS^2H^2 , BaS^3 , BaS^4 , BaS^5 , MgS , MgS^2H^2 , MgS^4 , MgS^3 , MgS^5 .

Les sulfures de *la famille du zinc* forment la transition avec les sulfures neutres. Ce sont des corps extrêmement stables qui existent à l'état naturel et forment les minérais les plus usuels des métaux de cette série. Le blende ZnS (fig. 250) est le minéral de zinc le plus répandu; il en est de même du cinabre HgS .

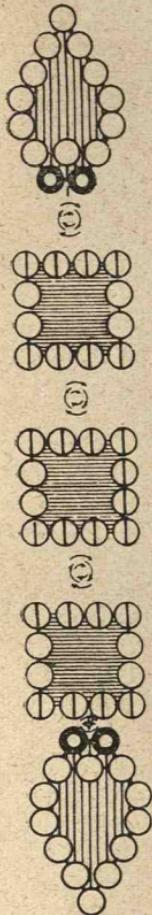


Fig. 247.
Polysulfure
de potassium.
 K_2S^3 .

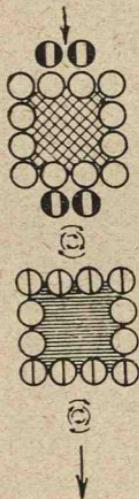


Fig. 248.
Sulfure
de calcium.
 CaS .

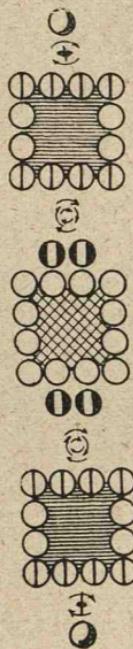


Fig. 249.
Sulfhydrate
de sulfure
de calcium.
 CaS^2H^2 .

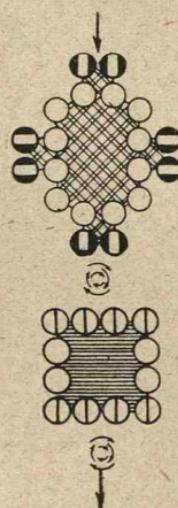


Fig. 250.
Sulfure de zinc
(Blende).
 ZnS .

(fig. 251), qui est presque le seul minéral de mercure exploité. Quant à la greenockite CdS , minéral rare, il

constitue la seule combinaison du cadmium bien définie existant à l'état naturel. La blende appartient au système cubique, le cinabre et la greenockite au système rhomboédrique. Mais il est intéressant de signaler que la blende

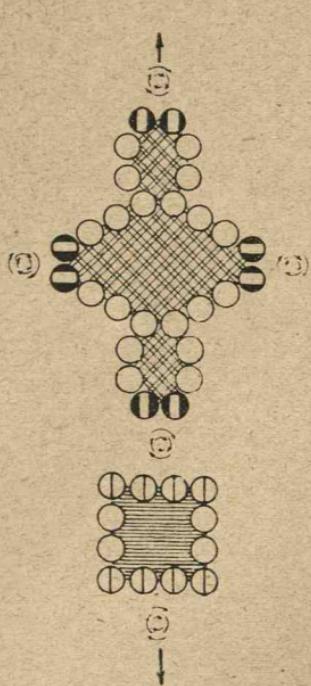


Fig. 251.
Sulfure de mercure
(Cinabre).
 HgS .

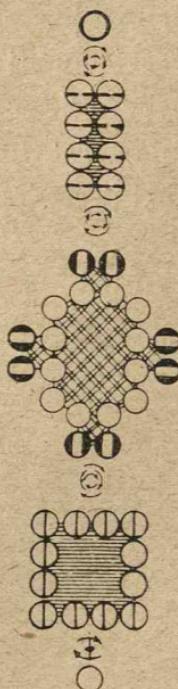


Fig. 252.
Oxysulfure
de zinc.
 $\text{Zn}(\text{SH})(\text{OH})$.

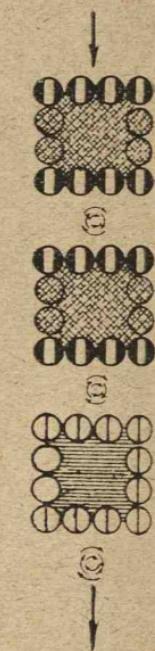


Fig. 253.
Sulfure cuivreux
(Chalcocite).
 Cu^2S .

présente un isomère, la wurtzite, plus facile à produire artificiellement, appartenant au système rhomboédrique, et le cinabre un isomère, le métacinabre (sulfure noir), appartenant au système cubique. Ce polymorphisme est intéressant à signaler étant donnée la forme que nous avons assignée aux atomes de cette famille (voir volume I).

Les composés artificiels sont employés comme matières colorantes. Le sulfure de zinc blanc fait partie du lithopone, obtenu par la réaction du sulfure de baryum sur le sulfat de zinc. Le sulfure de cadmium donne la belle couleur jaune connue sous le nom de jaune de cadmium. Le sulfure de mercure rouge est employé sous le nom de cinabre artificiel. On connaît également quelques polysulfures et oxysulfures du zinc ZnS^5 , $HSZn$, SZn , $SZnSH$, $Zn^3S^5H^2$, $HOZnSH$ (fig. 252), et un persulfure de cadmium CdS_5 dont l'existence n'est pas certaine.

Les métaux de la famille du cuivre donnent également avec le soufre des minéraux intéressants. Des deux sulfures de cuivre naturels, la covelline CuS (fig. 254), et surtout la chalcosine Cu^2S (fig. 253), présentent un intérêt minier. L'argyrose Ag^2S , argent vitreux, est un des minéraux d'argent les plus répandus ; l'acanthite Ag^2S (orthorhombique) est plus rare.

Ces corps peuvent être reproduits artificiellement ; on peut obtenir des polysulfures et des oxysulfures de cuivre dont les compositions ne sont pas encore bien établies. On semble également avoir préparé un sous-sulfure d'argent Ag^4S . L'or s'unit difficilement au soufre et donne des composés peu stables Au^2S , Au^2S^2 , Au^2S^3 . Le soufre agit toutefois sur les alliages d'or en donnant des sulfures aurométalliques doubles. Ces composés semblent présenter un grand intérêt au sujet de la formation des gîtes aurifères.

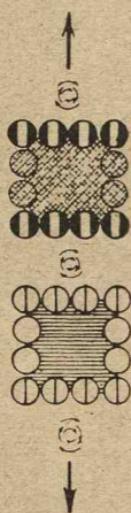


Fig. 254.
Sulfure
cuivrique
(Covelline).
 CuS .

Les sulfures *du groupe du fer* comprennent un grand nombre de sulfures naturels dont quelques-uns ont une grande importance comme minérais. C'est en premier lieu la pyrite de fer FeS^2 (fig. 255), cristallisant dans le système cubique ; elle forme d'immenses amas et constitue une des bases de l'industrie de l'acide sulfurique.

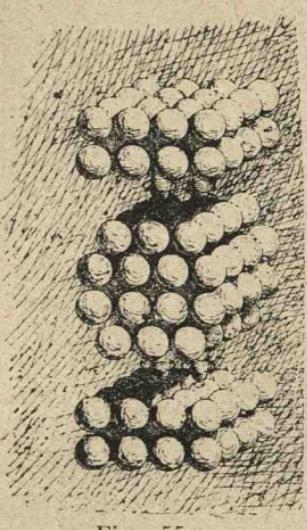


Fig. 255.
Sulfure ferrique
(Pyrite de fer).
 FeS^2 .

La marcasite qui présente la même composition chimique, cristallise dans le système orthorhombique. D'autres sulfures de fer naturels offrent un intérêt moindre au point de vue industriel, mais considérable au point de vue scientifique. Telles sont la pyrrhotine ou pyrite magnétique $\text{Fe}^{11}\text{S}^{12}$, et la troïllite FeS que l'on trouve dans les météorites.

La pyrite de fer s'unit fréquemment aux sulfures d'autres

métaux pour donner des produits complexes dont quelques-uns présentent une importance minière considérable. Les sulfures de fer et de cuivre, chalcopyrite, phillipsite ou cuivre panaché, sont utilisés comme minérais de cuivre de richesse très variable. La barnhardtite et la baracanite sont également des sulfures de cuivre et de fer. La beyrichite est un sulfure de fer et de nickel. De même, l'argent donne avec le sulfure de fer des minéraux qui sont plutôt des curiosités naturelles que des minérais, en raison de leur rareté ; la sternbergite

$\text{Ag}_2\text{Fe}_4\text{S}_6$, l'argentopyrite $\text{Ag}_2\text{Fe}_6\text{SIO}$, la frieséite $\text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$.

Le manganèse se trouve uni au soufre à l'état naturel sous deux états différents : l'alabandine MnS et la hauérite MnS^2 ; le nickel sous forme de millérite ou de polydimite. La linnéite est un sulfure de cobalt avec un peu de nickel et de fer.

Enfin on trouve comme rareté le sulfure de ruthénium naturel auquel on a donné le nom de laurite.

A côté de ces sulfures naturels, on a préparé un grand nombre de sulfures artificiels très analogues en général aux oxydes. Dans la famille du fer on connaît FeS , Fe^2S^3 , Fe^3S^4 , FeS^2 , RhS , RhS^2 , IrS , Ir^2S^3 , IrS^2 . Dans la famille du manganèse, on a obtenu MnS qui donne deux hydrates : l'un rose et l'autre vert; MnS^2 , Mn^3S^4 , RuS^2 , RuS^3 , OsS^2 , OsS^3 , OsS^4 , dont la constitution se rapproche des oxydes. Il en est de même des sulfures de la famille du cobalt-nickel : Co^2S , Co^4S^3 , CoS , Co^3S^4 , Co^2S , CoS^2 , Ni^2S , NiS , Ni^3S^4 , NiS^2 , Pd^2S , PdS , PdS^2 , PtS , Pt^2S^3 , PtS^2 .

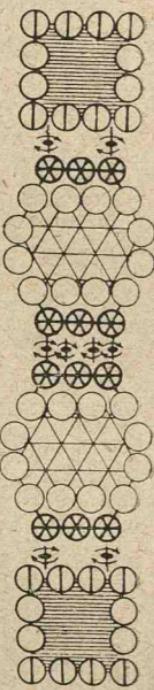


Fig. 256.
Sulfure
de molybdène
(Molybdénite).
 MoS_2 .

Les sulfures de *la famille du chrome* présentent cette particularité qu'ils ont une tendance à former des sulfo-acides (fig. 257) que l'on connaît principalement par leurs sels : les sulfochromites, sulfomolybdates, sulfotungstates sur lesquels nous aurons à revenir. On connaît

CrS , Cr^2S^3 , MoS , Mo^2S^3 , MoS^3 , MoS^4 , MoS^6H , MoS^3H^2 , TuS^2 , TuS^5 , US , U^2S^3 , US^2 .

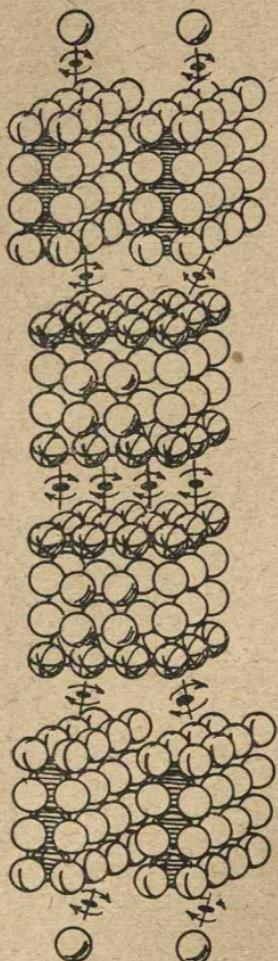


Fig. 257.

Acide sulfochromeux.
 $\text{Cr}^2(\text{SH})^4$.

Le sulfure de molybdène naturel, molybdénite MoS^2 (fig. 256), est employé pour l'extraction du molybdène.

Les corps de la série du carbone présentent une famille assez complète. Parmi les sulfures du carbone : CS , C^2S^2 , C^2S^3 , le plus important est de beaucoup le bisulfure de carbone CS^2 (fig. 258), qui joue un grand rôle industriel comme dissolvant, vulcanisant ou insecticide. Ce corps est l'analogue de l'anhydride carbonique et l'analogie est encore augmentée par l'existence des acides sulfocarboniques dans lesquels l'oxygène est remplacé atome par atome par le soufre : CO^2SH^2 , COS^2H^2 , CS^3H^2 (fig. 241 à 244).

Le sulfure de silicium SiS^2 est décomposé violemment par l'eau et cette réaction présente, d'après Frémy, une grande importance au point de vue géologique (fig. 259). Les sulfures de titane Ti^2S^2 , Ti^2S^3 , TiS^2

n'ont qu'un intérêt théorique, de même que le sulfure de zirconium. Avec le germanium, le soufre donne des sulfo-sels ; les sulfogermanates se trouvent à l'état naturel. Le germanium se rapproche ainsi de l'étain qui donne des

sulfostannates dérivés du bisulfure d'étain SnS^2 , homologue de l'acide carbonique et du sulfure de carbone ; on connaît ce corps dans l'industrie sous le nom d'or mussif. Le sulfure stanneux SnS , et le sesquisulfure (?) Sn^2S^3 , n'ont aucune application.

Un des sulfures les plus importants de cette famille est certainement la galène PbS (fig. 260), corps d'apparence métallique, qui constitue le minerai de plomb le plus répandu. Il est, en outre, utilisé directement dans l'art de la poterie et en télégraphie sans fil dans la

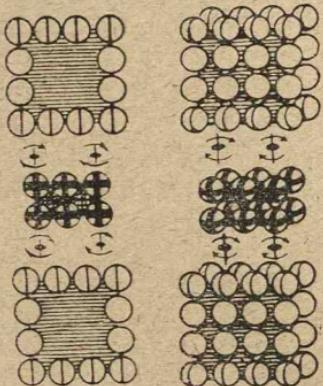


Fig. 258.
Schéma. Perspective.
Sulfure de carbone
 CS^2 .

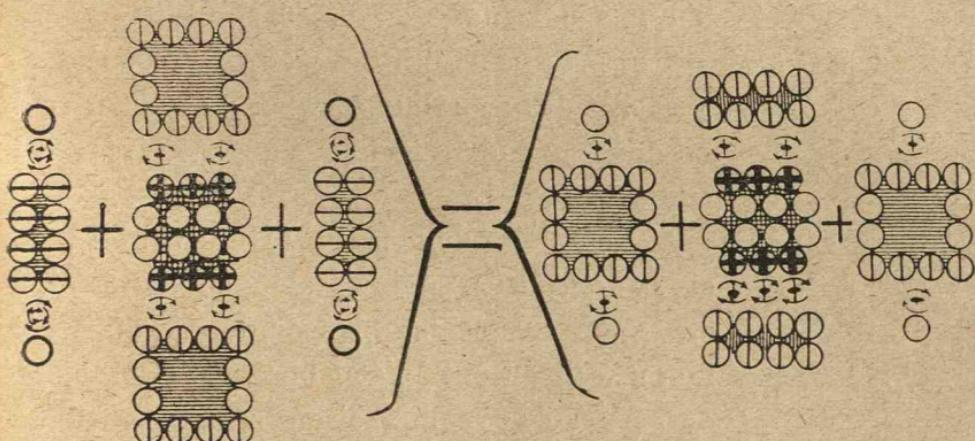


Fig. 259. — Formation de silice par l'action de l'eau sur le sulfure de silicium, $\text{SiS}^2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}^2 + 2\text{H}_2\text{S}$.

construction des détecteurs. Il existe également des sous-sulfures de plomb Pb^4S et Pb^2S . Le premier, de couleur rougeâtre, peut être le point de départ d'une erreur fré-

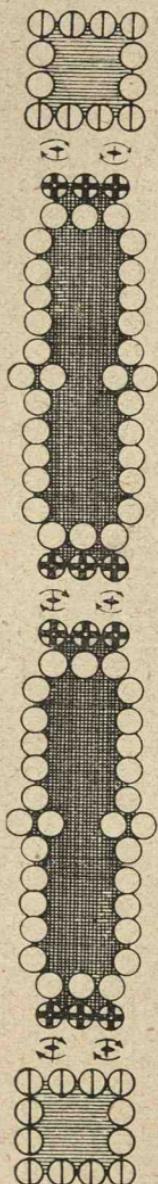


Fig. 260.
Sulfure de plomb
(Galène)
 Pb_2S_2 .

gar As_2S_3 (fig. 262), belle matière rouge et l'orpiment

quente en chimie analytique. Il prend en effet quelquefois naissance sous l'action de H_2S et peut être confondu avec le précipité de sulfure d'antimoine.

Le soufre donne avec l'azote des corps AzS et Az^2S^5 peu stables ; mais, en présence de l'oxygène, il forme un certain nombre de corps sulfoazotés ayant un caractère nettement acide.

Parmi les nombreux sulfures de phosphore décrits, P^2S , P^4S , P^4S^3 , P^2S^3 , P^3S^6 , P^2S^5 , P^2S^{12} , le plus important et le mieux connu est le sesquisulfure de phosphore P^4S^3 qui tend à remplacer le phosphore pur dans la fabrication des allumettes et présente l'avantage de ne pas causer d'accidents de nécrose. Le pentasulfure P^2S^5 (fig. 261) est un agent de sulfuration énergique, employé en chimie organique pour obtenir des dérivés sulfurés.

Le phosphore donne aussi avec le soufre et l'hydrogène des composés thiophosphorés analogues aux acides phosphoriques, que l'on ne connaît pas à l'état libre, mais dont on a préparé des combinaisons salines.

Les sulfures naturels des trois derniers éléments de cette famille présentent une certaine importance comme minéraux. Ce sont d'abord les deux sulfures d'arsenic, le réal-

As^3S^3 , d'une belle couleur jaune d'or ; viennent ensuite le sulfure d'antimoine : la stibine Sb^3S^3 (fig. 263), le plus répandu des minéraux d'antimoine ; le sulfure de bismuth : la bismuthine Bi^2S^3 , qui est également utilisée. En dehors de ces sulfures simples, on trouve un grand nombre de minéraux plus complexes dans lesquels le com-

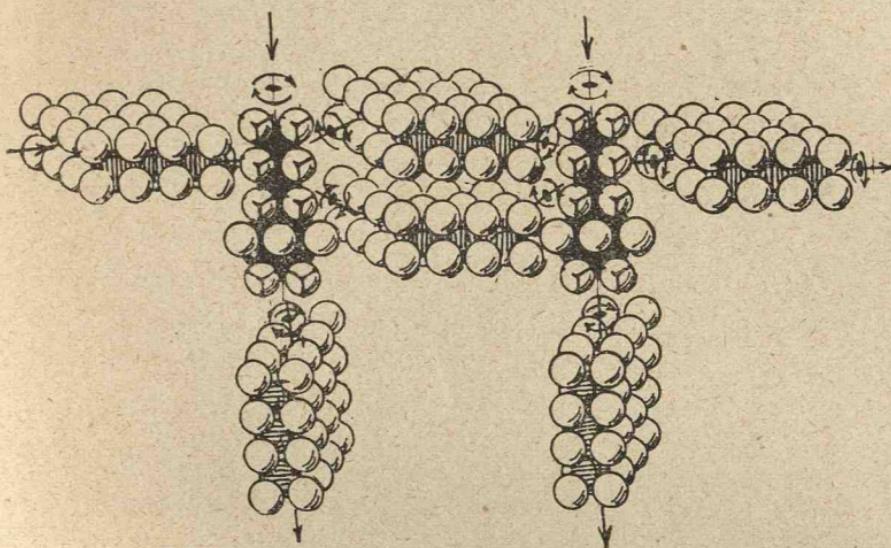


Fig. 261. — Pentasulfure de phosphore. P^2S^5 .

posé du soufre avec l'arsenic, l'antimoine ou le bismuth se comporte comme un acide donnant naissance à des sulfosels (v. chap. ix).

On prépare artificiellement les deux sulfures d'arsenic qui sont utilisés en peinture et en pyrotechnie, ainsi que des corps de moindre importance As^3S , As^4S^3 , As^2S^5 . Le sulfure d'antimoine artificiel impur, connu sous le nom de kermès minéral était très utilisé dans l'ancienne pharmacopée. Il en est de même du pentasulfure Sb^2S^5 , employé sous le nom de soufre doré d'antimoine.

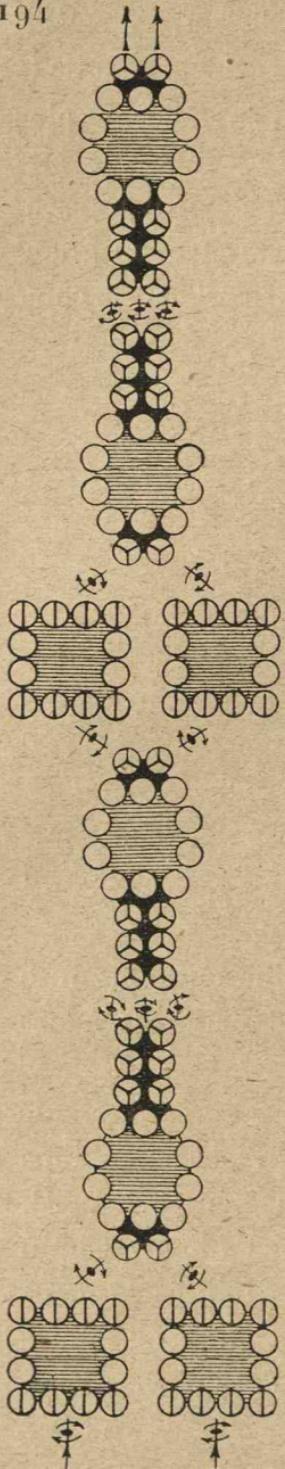


Fig. 262. — Sulfure d'arsenic (Réalgar). As_2S_3 .

On a également obtenu un protosulfure Bi^2S^2 et un sesquisulfure de bismuth.

Les sulfures de la *famille du vanadium* sont peu importants et mal connus. On semble avoir préparé V^2S^2 , V^2S^8 , V^2S^5 , TaS^2 (?). Avec le vanadium, le soufre donne quelques sulfosels (v. chap. IX).

Avec le bore, le soufre donne un sulfure Bo^2S^3 , qui cristallise en fines aiguilles blanches, décomposables par l'eau et que l'on peut préparer par sublimation.

Le sulfure d'aluminium Al^2S^3 (fig. 253) est un corps important en raison de son application industrielle à la préparation de l'aluminium métallique. Il est violemment décomposé par l'eau avec formation d'alumine et dégagement d'acide sulfhydrique. Les sulfures des métaux des terres rares (M^2S^3 ?) présentent la même propriété d'être décomposés par l'eau en oxyde et en H^2S . Les sulfures de gallium (?), d'indium In^2L^3 , de thallium (Tl^2S , Tl^2S^3 , Tl^2S^5) ne présentent qu'un intérêt théorique.

Séléniums. Tellurures.

Le sélénium comme le tellure sont des éléments relativement

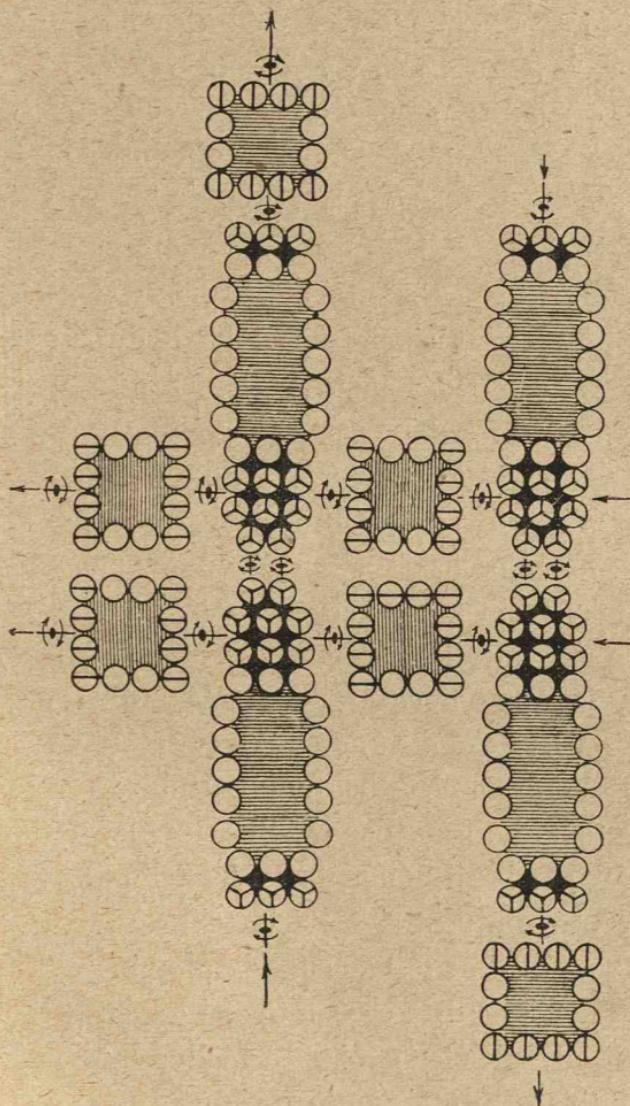


Fig. 263. — Sulfure d'antimoine (Stibine).

vement rares et leurs composés binaires, présentant un

intérêt pratique, sont peu nombreux. Ce sont des corps de couleur assez foncée en général, très facilement oxydables,

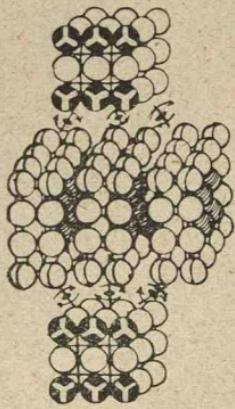


Fig. 264.
Sulfure d'aluminium.
 Al^2S^3 .

possédant pour la plupart l'éclat métallique. Les séléniums et les tellurures alcalins, qui sont seuls solubles, laissent déposer du sélénium ou du tellure de leurs solutions.

Un certain nombre existe à l'état naturel mais en trop faibles quantités pour présenter un intérêt particulier. Citons le sélénium de cuivre, la

berzéline qui s'unit : au sélénium de thallium pour donner la croockésite, au sélénium de plomb pour former la zorgite, au sélénium d'argent pour constituer l'eukaïrite ; le sélénium de mercure ou tiemannite, le sélénium d'argent ou naumannite (fig. 265), le sélénium de plomb ou clauthalite, le sélénium de bismuth qui forme deux minéraux, la guanajuatite et la silaonite. Parmi les tellurures naturels on peut signaler le tellurure de nickel, mélonite ; le tellurure de plomb, altaïte ; le tellurure d'argent, hessite ; le tellurure d'or, sylvane (fig. 266), le tellurure de bismuth, telluro-bismuthine, plus souvent unie à du soufre pour donner la téradymite. Parmi tous ces minéraux, seuls les tellurures

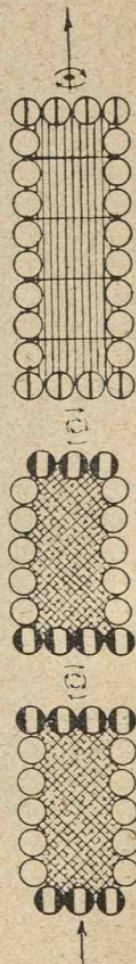


Fig. 265.
Sélénium
d'argent
(Naumannite).
 Ag^2S^2 .

d'argent et d'or réunis et désignés sous le nom de petzite peuvent constituer un mineraï exploitable.

Les produits artificiels sont nombreux. Le sélénium et le tellium donnent avec les métaux alcalins des sels analogues aux sulfures : Li^2Se , Na^2Se , Na^2S^4 , Na^2Te , Na^2Te^3 , K^2Se , K^2Te , K^2Te^3 . Les séléniums alcalino-terreux sont peu solubles, les tellurures insolubles. On connaît MgSe , MgTe , CaSe , SrSe , BaSe ; dans la famille du zinc ZnSe , ZnTe , CdSe , CdTe , HgSe , HgTe , dans celle du cuivre Cu^2Se , CuSe , Cu^2Te , Ag^2Se , Ag^2Se^2 , Ag^2Te , Au^2Te . Les métaux de la famille du fer donnent des composés de structure en général assez simple, très analogues aux oxydes et aux sulfures : FeSe , FeTe , Fe^3Se , Fe^2S^3 , Ir^2Se^3 , MnSe , CoSe , CoTe , Co^2Se , Co^3Se^4 , Co^2Se^3 , Ni^3Se^4 , Ni^2Se^3 , NiSe^2 , PdSe , PtSe , PtTe , PdTe^2 , CrSe , Cr^2Se^3 , W^2Se^3 , WSe^2 , USe , U^2Te^3 .

Dans la famille du carbone, on a décrit CSe^2 , CTe^2 , corps mal connu, SiSe^2 , décomposable par l'eau en silice et hydrogène telluré ; SnSe^2 , SnSe , SnTe , PbSe , PbTe .

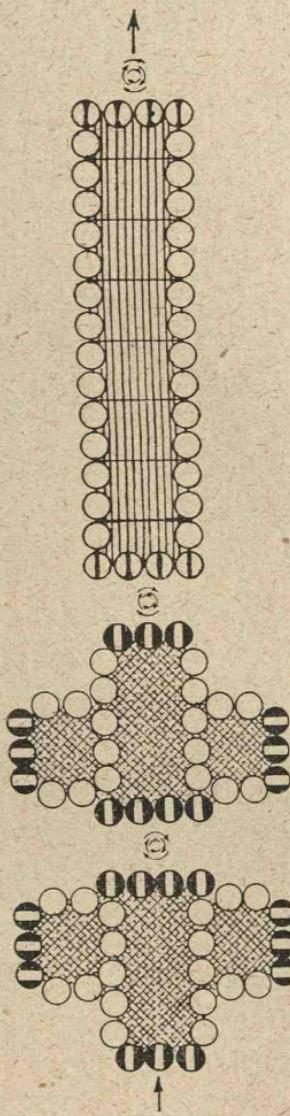


Fig. 266.
Tellurure d'or (Sylvane).
 Au^2Te .

Le sélénium s'unit à l'azote pour former un corps explosif de formule Az^2Se^2 . Les autres corps de la famille donnent avec lui de nombreux composés P^4Se , P^2SE , P^2Se^3 , P^2Se^5 , As^2Se , As^2Se^2 , As^2Se^3 , As^2Se^5 , Sb^2Se^3 , Sb^2Se^5 , Bi^3Se , Bi^2Se^3 , tous sans intérêt pratique. Comme composés tellurés de cette famille, on ne connaît que $AsTe$ et As^2Te^3 .

Le sélénium donne également quelques séléniums acides formant des sélénio-sels analogues aux sulfo-sels. On ne connaît aucun dérivé analogue du tellure.

CHAPITRE V

CARBURES. SILICIURES. AZOTURES. PHOSPHURES. ARSÉNIURES. ANTIMONIURES. BORURES

Etat naturel et préparation des carbures.

En dehors des carbures d'hydrogène, on ne trouve actuellement aucun carbure à l'état naturel dans l'écorce terrestre; mais certaines théories géologiques tendraient à admettre qu'il n'en a pas toujours été ainsi et que les carbures étaient abondants lorsque la température de la terre était encore très élevée. La décomposition de ces carbures par l'eau pourrait être le point de départ purement minéral des carbures d'hydrogène naturels.

Les autres carbures sont tous des produits artificiels que l'on peut obtenir par les procédés généraux suivants :

1^o Action de deux corps simples.

Le carbone s'unit directement à un grand nombre de corps simples, mais surtout à très haute température. C'est, en effet, l'usage du four électrique qui a permis l'obtention et l'étude d'un certain nombre de carbures. Le lithium, le glucinium, le fer, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium, l'aluminium et les métaux des terres rares donnent ainsi des composés nettement définis.

On peut obtenir également des carbures à plus basse température en distillant dans un courant d'hydrogène un amalgame métallique mélangé de charbon très divisé. On prépare ainsi les carbures des métaux alcalino-terreux.

Certains métaux (Pt, Ir, Pd, Ag, Cu) dissolvent à chaud de faibles quantités de carbone qu'ils abandonnent plus ou moins complètement en se refroidissant. De

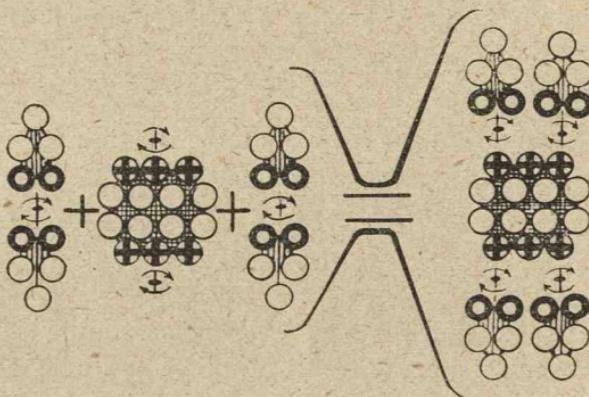


Fig. 267. — Préparation du siliciure de lithium. $\text{Si} + 2\text{Li}^2 = \text{SiLi}^4$.

petites quantités de carbone suffisent pour modifier profondément les propriétés physiques de ces métaux.

Le silicium peut également s'unir directement à haute température avec certains métaux (Li à 4 ou 500° (fig. 267); Fe, Cr, avant fusion du silicium ; Ni, Co, Cu, Pt après fusion du silicium) ; il se dissout dans d'autres (Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Au, etc...) et cristallise par refroidissement sans former avec eux de combinaisons stables.

2^o Action du charbon sur un composé binaire.

L'action réductrice du charbon sur les oxydes peut coexister avec sa réaction sur le métal qui résulte de cette réduction. C'est sur ces propriétés qu'est basée la

préparation des carbures industriels, au premier rang desquels il faut placer le carbure de calcium, résultant de

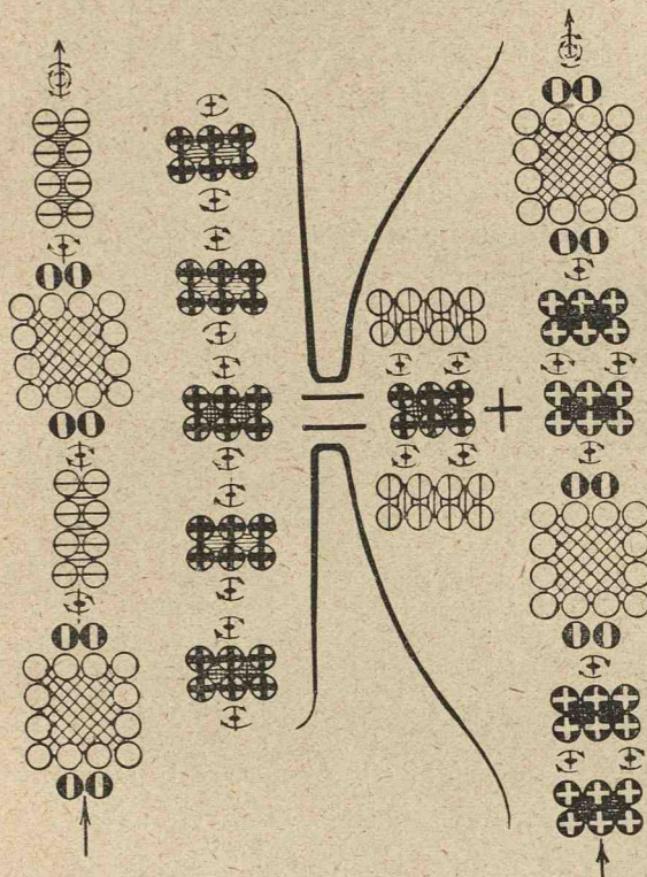


Fig. 268. — Préparation du carbure de calcium.
 $2\text{CaO} + 5\text{C} = 2\text{CaC}_2 + \text{CO}_2$.

l'action du charbon sur la chaux à la température du four électrique (fig. 268).

Les fontes sont aussi des carbures métalliques ou plutôt des solutions de carbures métalliques dans un métal. La fonte de fer, produit brut des hauts fourneaux, en est le meilleur type; mais on obtient de même des fontes de

manganèse, de chrome, de molybdène, de tungstène, d'uranium, de nickel, de thorium contenant de 5 à 15 pour 100 de carbone; les fontes de zirconium et de vanadium peuvent avoir une teneur en carbone de 25 pour 100. D'une manière générale, les fontes contiennent d'autant plus de carbone qu'elles ont été obtenues à une température plus élevée.

La préparation industrielle du carborundum (siliciure

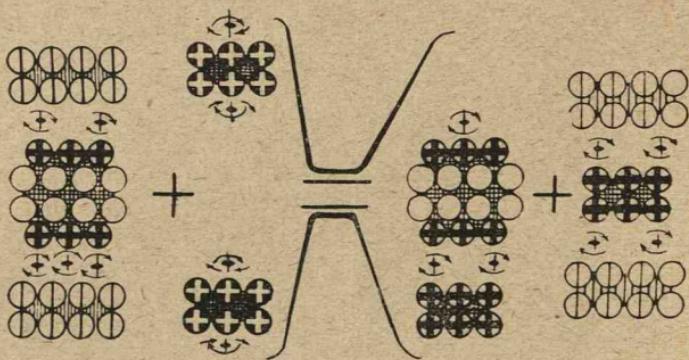


Fig. 269. — Préparation du carbure de silicium (Carborundum).
 $\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}_2$.

de carbone) est également basée sur la réduction de la silice par le carbone à la température du four électrique (fig. 269). On obtient de même le carbure de titane.

Le silicium peut agir sur les oxydes et donner des siliciures, soit directement (Fe, Cr, W, V), soit en présence de réducteurs (charbon pour la chaux, hydrogène pour l'oxyde de manganèse).

3^o *Action d'un composé du carbone ou du silicium sur un corps simple.*

L'acétylène peut former avec des métaux des carbures dans lesquels ces derniers se substituent à l'hydrogène.

En faisant agir soit l'acétylène gazeux sur le métal fondu (Na, K) (*fig. 270*) ou dissous dans le gaz ammoniac liquéfié (Ca, Sr, Ba), soit l'acétylène liquéfié sur les métaux alcalins à froid, on obtient des carbures de formules C^2M^2 ou C^2MH .

En ce qui concerne le silicium, les corps qui fournissent

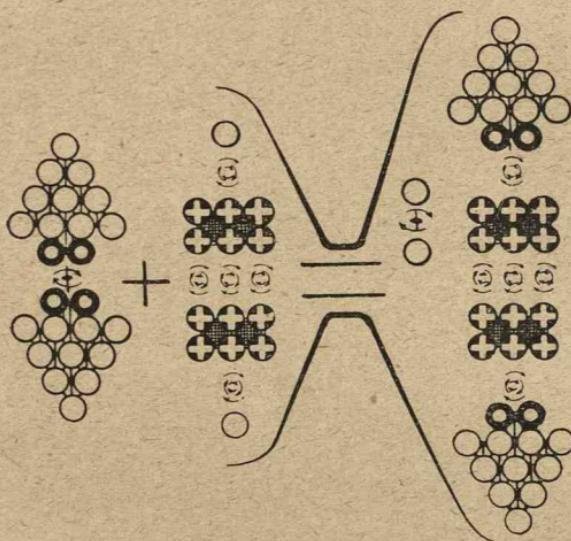


Fig. 270. — Préparation du carbure de sodium par l'action de l'acétylène sur le sodium. $Na^2 + C^2H^2 = H^2 + Ca^2C^2$.

ce corps simple peuvent être le fluosilicate de potasse (aluminium), la silice divisée (magnésium), le siliciure de cuivre (Mn, Cr, Co, Fe, Ru), le chlorure de silicium (Ti, Fe).

4^o Réduction d'un carbonate.

En chauffant le carbonate de lithine ou un carbonate alcalino-terreux avec du charbon, on obtient un carbure par suite d'une réaction qui peut se ramener à celle du carbone sur les oxydes (*fig. 271*).

5° *Par double décomposition.*

En chauffant un oxyde avec du carbure de calcium, on

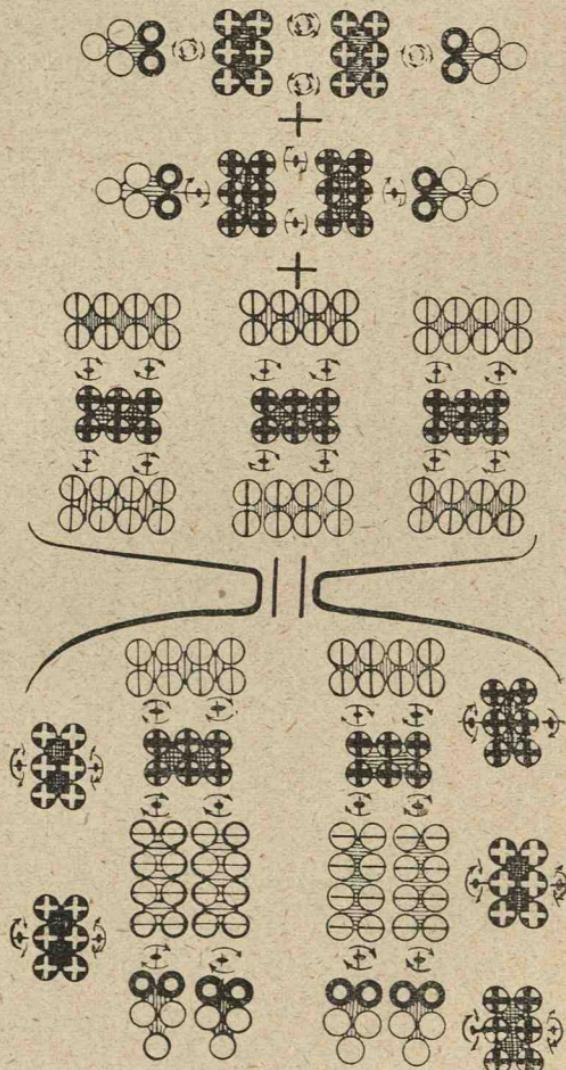


Fig. 271. — Préparation du carbure de lithium par la réduction du carbonate de lithium.
 $2\text{CO}_2\text{Li}^2 + 5\text{C} = 2\text{Li}^2\text{C}^2 + 3\text{CO}_2$.

peut obtenir par double décomposition un carbure et de la chaux. Il est possible de préparer ainsi les carbures de titane, de manganèse, de chrome, de molybdène, de tungstène, et surtout d'aluminium.

Systématique des carbures.

En dehors de celles qu'il présente pour l'oxygène, l'hydrogène, et secondairement l'azote, le carbone ne manifeste pas des affinités chimiques très intenses ; la plupart des carbures, en effet, présentent une chaleur de formation faible, nulle, ou même négative. Les combinaisons avec l'oxygène, l'hydrogène et l'azote présentent une importance exceptionnelle, puisque leur étude fait l'objet d'une branche spéciale de la chimie : la chimie organique (voir volume IV).

Nous avons étudié plus haut les oxydes du carbone CO et CO^2 et signalé ses hydrures et ses sulfures. La combinaison binaire du carbone et de l'azote donne naissance au cyanogène CAz ou du moins C^2Az^2 , composé très spécial qui, comme nous le verrons plus loin, se comporte le plus souvent comme un véritable radical métalloïdique et donne naissance aux corps les plus compliqués de la chimie minérale.

Les combinaisons du carbone avec les autres métalloïdes présentent presque les caractères d'alliages métalliques et sont formées de composés plus ou moins bien définis souvent même d'un mélange de composés.

Ces corps sont, en général, durs, infusibles, de coloration souvent foncée, très stables et sans action sur l'eau. La dureté et l'infusibilité de quelques-uns sont même utilisées industriellement. Tel est le carborundum (carbure de silicium SiC) et le borure de carbone (Bo^2C^2) ; les carbures de titane TiC (*fig. 272*), de zirconium ZrC , ZrC^2 , de vanadium CV n'ont aucune application.

Les carbures métalliques se présentent sous deux formes bien différentes. Tantôt le carbone agit *comme atome isolé* avec sa quadrivalence ; tantôt au contraire il se manifeste *sous le groupement C^2* qui peut être bivalent ou quadrivalent.

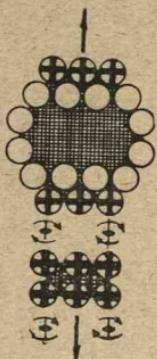


Fig. 272.
Carbure
de titane.
 TiC .

H de H^2O se portent sur C^2 , et O vient prendre la place de C^2 entre les deux atomes métalliques.

Les carbures de cet ordre sont ceux des métaux alcalins, alcalino-terreux et de la famille du cuivre. Les *carbures alcalins* sont très instables et peuvent être de deux formes : C^2M^2 et C^2MH . On connaît C^2Li^2 , C^2Na^2 , C^2NaH , C^2K^2 , C^2KH , C^2Rb^2 , C^2Cs (fig. 273).

Les *carbures alcalino-terreux* dont le type est le carbure de calcium que chacun connaît en raison de son emploi comme source d'acétylène, appartiennent tous au type C^2M . Les carbures de calcium C^2Ca , de strontium C^2Sr , de baryum C^2Ba , sont bien caractérisés. Celui de magnésium C^2Mg l'est beaucoup moins. On ne connaît aucun carbure des métaux de la famille du zinc,

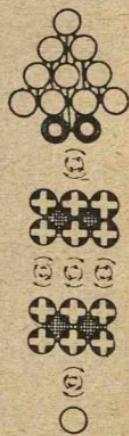


Fig. 273.
Acétylure
de sodium.
 C^2NaH .

sauf quelques carbures de mercure très instables C^2Hg^2 , C^2Hg , se décomposant avec explosion.

Parmi les *métaux de la famille du cuivre*, l'argent et l'or forment également des carbures explosifs C^2Ag^2 , C^2Au^2 . Quant au cuivre lui-même, il donne un composé plus complexe, l'acétylure de cuivre dans lequel deux atomes de cuivre sont réunis par un atome d'oxygène et dont la formule est $Cu^2C^4OH^2$ que l'on peut représenter de la manière ci-contre (fig. 274). Ce corps est stable et se forme facilement; il est utilisé comme réactif sensible de l'acétylène.

Le *carbure de glucinium* se sépare des carbures des autres métaux alcalino-terreux en ce qu'il donne du méthane au lieu d'acétylène lorsqu'il est décomposé par l'eau. Sa formule est du reste différente CGl^2 au lieu de C^2Gl .

Les carbures des *métaux des terres rares* ont été étudiés par Moissan. Les formules qui en ont été données correspondent à MC^2 , CeC^2 , PrC^2 , SmC^2 , YC^2 . Néanmoins, il ne semble pas que le carbone s'y trouve uniquement à l'état de groupement bivalent C^2 ; car la décomposition de ces carbures par l'eau donne un mélange d'acétylène (70 pour 100), de méthane (20 pour 100), d'éthylène et d'hydrogène (10 pour 100) environ. De ces carbures peuvent se rapprocher ceux du thorium, et celui d'uranium C^2U qui, eux aussi, donnent un mélange de carbures d'hydrogène et d'hydrogène pur.

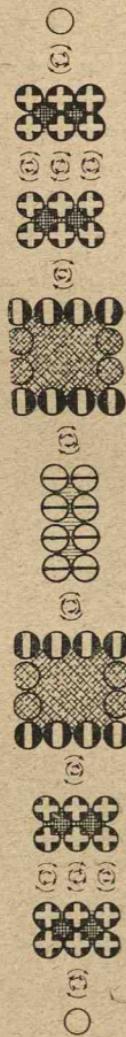


Fig. 274.
Acétylure
de cuivre.
 $Cu^2OC^4H^2$

Le carbure d'uranium qui ne donne naissance qu'à de faibles quantités d'acétylène forme une transition entre

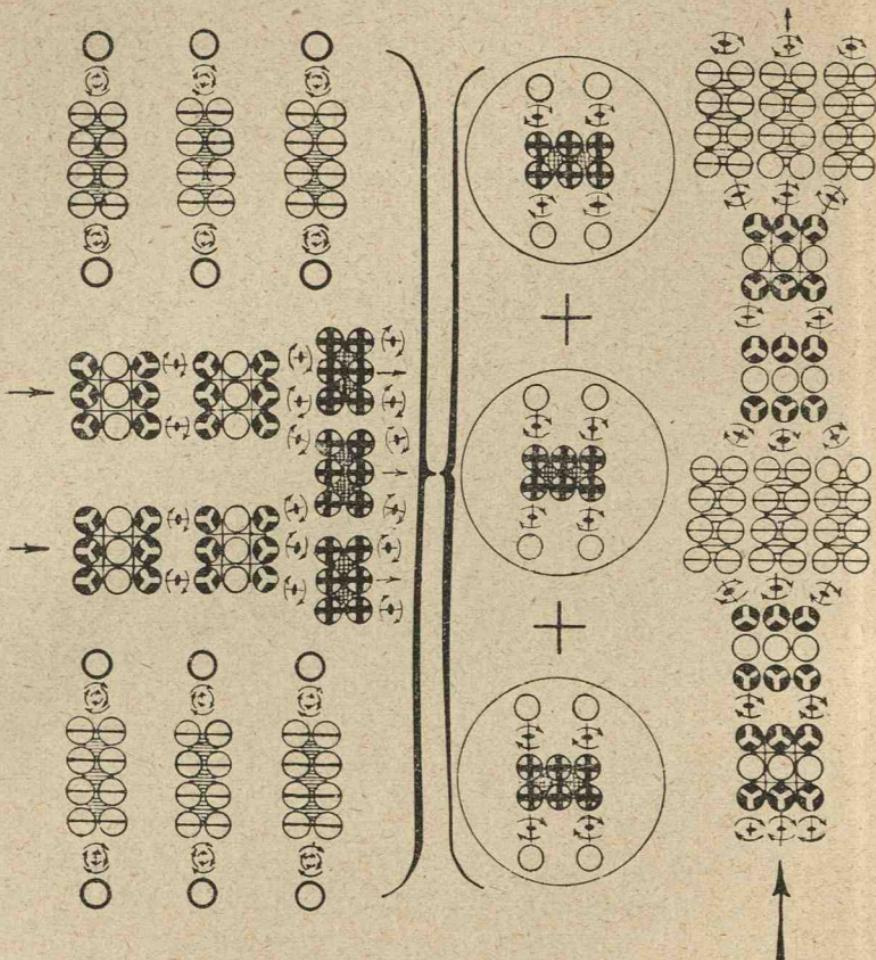


Fig. 275. — Décomposition du carbure d'aluminium par l'eau.
 $\text{Al}^4\text{C}^3 + 6\text{H}^2\text{O} = 2\text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{CH}^4$.

ces carbures et les suivants qui ne donne que du méthane pur, ce qui montre que le carbone s'y trouve à l'état d'atome de carbone isolé.

Il se rapproche ainsi du carbure d'aluminium C^3Al^4

qui se présente de la manière ci-contre et donne également du méthane pur (*fig. 275*). Le carbure de manganèse CMn^3 appartient également au groupe des carbures décomposés par l'eau en donnant du méthane.

Les autres carbures présentent vis-à-vis de l'eau une résistance plus grande. Quelques-uns s'altèrent à l'humidité comme les carbures de fer Fe^2C et de chrome C^2Cr^3 . Il est inutile d'insister ici sur l'importance des combinaisons carburées du fer. La plus grande partie de la métallurgie du fer consiste dans l'histoire des fontes et des aciers au carbone.

Viennent enfin les *carbures métalliques stables* parmi lesquels on connaît surtout les carbures de molybdène CMo , CMo^2 et de tungstène CW , CW^2 carbures qui se rapprochent beaucoup des carbures siliciques ou boriques.

Siliciures.

A côté des carbures, on peut étudier les siliciures qui s'en rapprochent beaucoup.

Il est, en effet, facile de distinguer parmi ces corps ceux qui sont stables, inattaquables par l'eau; ils se présentent sous forme de petits cristaux très durs, insolubles, peu fusibles, peu volatils, d'apparence en général métallique. Le carborundum SiC , que nous avons cité plus haut, en est le type et l'on peut en rapprocher les siliciures de titane $SiTi^2$, de zirconium $SiZr$, $SiZr^2$, de vanadium SiV , de molybdène, de tungstène, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt, de nickel, de cuivre, de ruthénium.

Quelques siliciures sont, au contraire, décomposables

par l'eau en donnant naissance à des siliciures d'hydrogène spontanément inflammables SiH^4 ou Si^2H^6 . Dans ce groupe, on connaît surtout le siliciure de lithium Si^2Li^6 (fig. 276) et le siliciure de magnésium SiMg^2 .

Quant aux siliciures des métaux alcalino-terreux, c'est en vain que la formule habituellement adoptée leur attribue

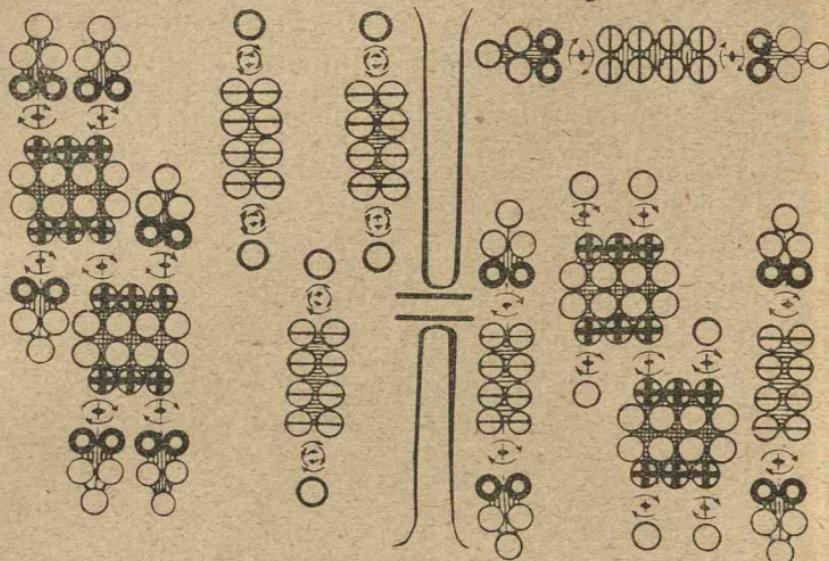


Fig. 276. — Décomposition par l'eau du siliciure de lithium.
 $\text{SiLi}^6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Si}^2\text{H}^6 + 3\text{Li}^2\text{O}$.

une structure analogue à celle des carbures analogues. L'action de l'eau est tout à fait différente. Lorsque le siliciure de calcium se délite à l'air humide ou est attaqué par les acides, on obtient de l'hydrogène pur et non du silico-acétylène. On ne saurait admettre que Si^2 se trouve dans ces carbures sous une forme — $\text{Si} \equiv \text{Si}$ —, analogue à celle de C^2 (fig. 277) ; il semble beaucoup plus probable qu'il faut doubler la formule moléculaire et admettre la structure suivante : — Si — Si — Ca — Si — Si —.

Azotures, phosphures, arséniures, antimoniuress. Etat naturel.

L'instabilité des azotures et des phosphures, la facilité avec laquelle ils s'oxydent, principalement en présence de l'eau, font que ces composés ne sauraient exister à l'état naturel. Les arséniures et les antimoniuress, au contraire, forment un certain nombre de minéraux dont quelques-uns sont utilisés comme minéraux.

L'arsenic s'unit à l'antimoine pour donner l'allemontite, au fer pour donner la löllingite. Les arséniures de nickel et de cobalt sont assez nombreux: nickeline où le nickel existe seul, smaltine où le cobalt prédomine, chloanthite, safflorite, rammelsbergite où les deux métaux coexistent fréquemment avec le fer. Le cuivre forme plusieurs arséniures naturels: la whitneyite (Cu^9As), l'algodonite (Cu^6As), la domeykite (Cu^3As). La sperrylite est un arséniure de platine rare. Il en est de même des arséniures de manganèse et de bismuth.

Parmi les antimoniuress, signalons l'antimoniuress de nickel (bretthauptite), d'argent (dyscrase), de cuivre (horsfordite).

Parfois la composition des minéraux est plus complexe. L'arsenic et l'antimoine peuvent former des arsénioanti-

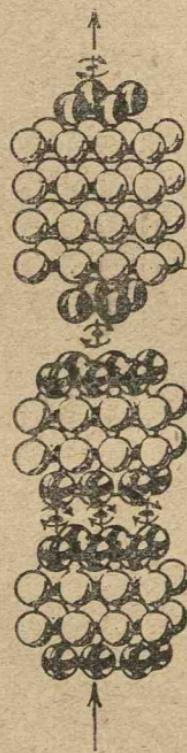


Fig. 277.
Siliciure
de calcium.
 CaSi^2 .

Forme improbable.

moniures d'argent (charnacillite), de nickel (arite). Mais, plus souvent, ils sont l'un ou l'autre uni au soufre pour constituer des sulfosels que nous étudierons plus loin.

Préparation.

On peut obtenir les composés binaires de cette famille à l'aide des divers procédés que nous avons déjà étudiés :

1° *Par l'action réciproque de deux corps simples.*

L'azote se combine directement avec un certain nombre

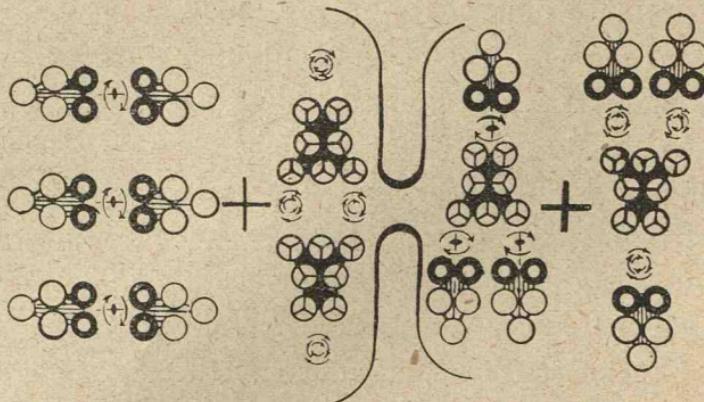


Fig. 278. — Préparation de l'azoture de lithium. $3\text{Li}^2 + \text{Az}^2 = 2\text{AzLi}^3$.

de métaux. Le lithium seul se combine à l'azote à la température ordinaire (*fig. 278*) ; mais on peut obtenir des azotures en chauffant au rouge dans un courant d'azote, le calcium, le baryum, le magnésium, le thorium, le cuivre. Enfin le titane brûle dans l'azote avec dégagement de lumière.

La présence de carbure de calcium facilite la réaction par suite de la chaleur d'oxydation du carbure et de

l'absorption de l'oxygène. C'est ainsi qu'en présence de ce composé, le magnésium, l'aluminium, le zinc, le fer et même le cuivre fixent l'azote de l'air.

La vapeur de phosphore se combine directement à chaud avec les métaux alcalino-terreux, ceux de la famille du zinc ($ZnCd$), du cuivre (Cu , Ag , Au), le platine, l'aluminium. L'action du phosphore est encore plus intense lorsqu'il agit à l'état naissant (décomposition à chaud du phosphure de cuivre par une limaille métallique) et l'on obtient ainsi les phosphures de fer, de nickel, de cobalt, de chrome, de tungstène. A l'état

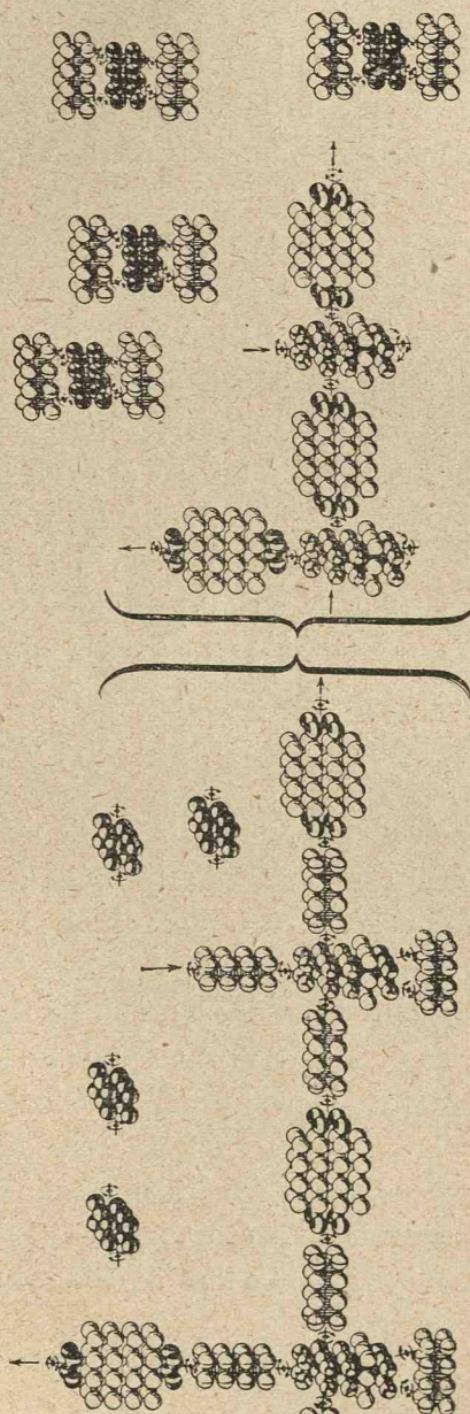


Fig. 279. — Préparation du phosphure de calcium. $P_2O_5Ca^3 + 4C = 4CO^2 + P_2Ca^3$.

de solution dans le xylène, il attaque directement le sodium à la température ordinaire.

L'arsenic, chauffé dans un creuset avec du tellure ou un métal alcalino-terreux, donne des arséniures. Un mélange d'arsenic et d'aluminium, en présence de bioxyde de baryum, donne une réaction très vive aboutissant à la production d'un arséniure d'aluminium. La vapeur d'arsenic s'unit au cuivre et au platine, chauffés au rouge.

L'antimoine s'unit directement au lithium et au sodium, mais on emploie quelquefois une méthode indirecte donnant le métal à l'état naissant par réduction et, dans ce but, l'on calcine l'antimoine avec un bitartrate alcalin. Il se combine également avec l'aluminium en présence du bioxyde de sodium fondu. Avec les autres métaux, l'antimoine donne un certain nombre de combinaisons se rapprochant plutôt des alliages.

2^o Action d'un corps de la série de l'azote sur un corps composé.

Les faibles affinités de l'azote ne lui permettent guère de déplacer un autre métalloïde dans un composé; aussi cette méthode n'est-elle pas employée en ce qui le concerne.

Il n'en est pas de même du phosphore qui agit à chaud sur certains chlorures en donnant du chlorure de phosphore et un phosphure (fer, nickel, chrome, manganèse, cobalt, cuivre). De même, certains oxydes sont réduits dans les mêmes conditions en donnant un phosphure. On connaît la préparation classique du phosphure de calcium par la réaction du phosphore sur la chaux vive au rouge.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine réagissent sur les métaux alcalins dissous dans l'ammoniaque liquéfié en donnant directement des composés alcalins binaires.

3^o *Action d'un composé de la famille de l'azote sur un corps simple.*

Les composés hydrogénés, ammoniac (AzH^3), hydrogène phosphoré (PH^3), arsénier (AsH^3), stibié (SbH^3), sont les agents les plus employés. L'ammoniac agit sur le lithium, le sodium, le magnésium, le baryum en donnant parfois comme corps intermédiaires des amidures MAzH^2 (fig. 280). Le chrome, le fer, le cuivre, en fils chauffés dans un courant de gaz ammoniac absorbent de l'ammoniac en donnant des composés instables.

On peut utiliser également l'action des composés halogénés du phosphore et de l'arsenic sur les métaux.

On prépare ainsi les phosphures de fer, de nickel, de cobalt à l'aide du trichlorure de phosphore, le phosphure de mercure à l'aide du biiodure de phosphore, les arsénures de nickel et de cobalt au moyen du chlorure d'arsenic (fig. 281).

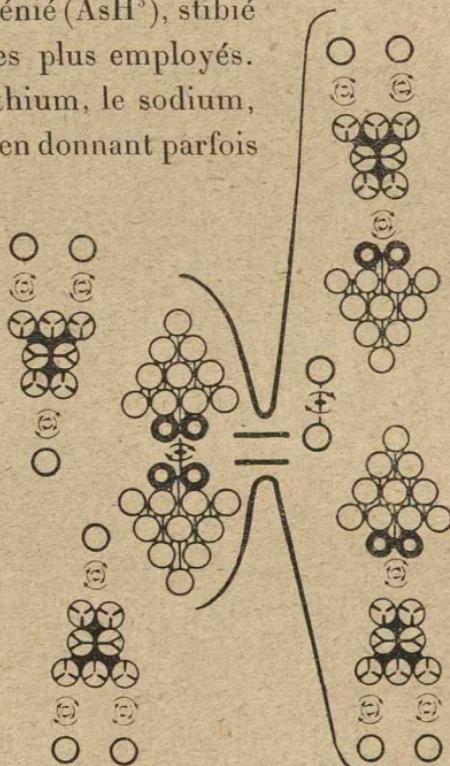


Fig. 280.
Préparation de l'amide de sodium.
 $\text{Na}^2 + 2\text{AzH}^3 = \text{H}^2 + 2\text{NaAzH}^2$.

L'action de l'acide azothydrique sur les métaux est analogue à celle d'un hydracide et donne des azotures spéciaux (azothydrates) sur lesquels nous reviendrons plus loin ; mais le procédé est dangereux en raison du manie-

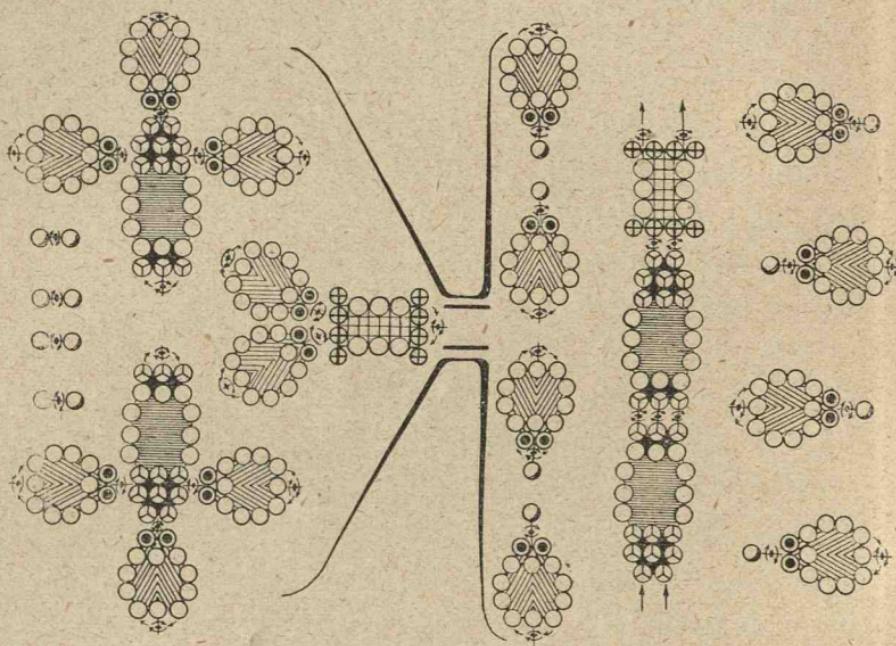


Fig. 281. — Préparation de l'arsénure de cobalt.
 $\text{CoCl}_2 + 2\text{AsCl}_3 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CoAs}_2 + 8\text{HCl}$.

ment difficile de cet acide et l'on opère plutôt par double décomposition d'un azothydrate alcalin.

4^o Réduction d'un composé oxygéné.

En chauffant avec du charbon des phosphates ou des phoshphites (fig. 279) (Ca, Sr, Ba, Cu, W), des arsénates (alcalins et alcalino-terreux) (fig. 282), des antimonates, on obtient des phosphures, des arsénures, des antimo- niures.

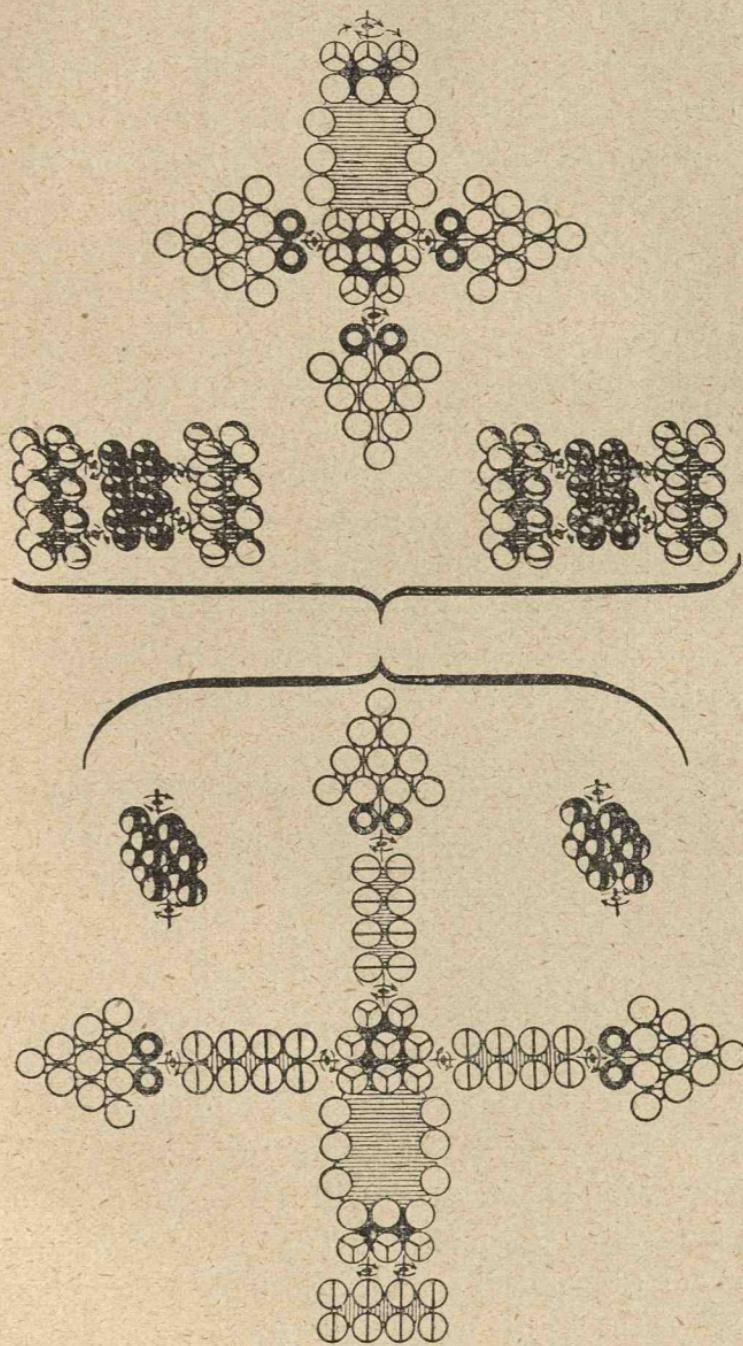


Fig. 282. — Préparation d'un arsénure par réduction. $\text{AsO}_4^{\text{Na}^3} + 2\text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}^2 + \text{AsNa}^3$.

5° *Par double décomposition.*

Les azotures alcalins (azothydrates), de formule Az^3M , que l'on obtient par l'action de l'oxyde azoteux sur l'amidure du métal, servent à préparer par double décomposition les azothydrates alcalino-terreux, ceux de mercure, d'argent, de plomb, de thallium, de chrome, de fer, de manganèse, de nickel, d'uranium, et des métaux des terres rares.

Le gaz ammoniac agissant sur les chlorures forme de l'acide chlorhydrique et un azoture. On prépare ainsi l'azoture de titane, de fer, de manganèse, de niobium, de tantale. Il peut aussi réduire les oxydes et donner les azotures de cuivre et de mercure.

L'azoture de bore s'obtient par l'action de l'acide borique sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

L'azoture de lithium soluble sert à préparer les azotures de fer, de chrome, de nickel, de cobalt, de mercure, d'argent, etc...

Par des réactions analogues, on obtient le phosphure et l'arséniure de tungstène en faisant passer les hydrures PH^3 , AsH^3 sur l'hexachlorure de tungstène chauffé.

Le chlorure de phosphore décompose le chlorure d'argent à 400° en formant un biposphure.

Systématique des azotures, phosphures, etc.

Les composés binaires de l'azote et de sa famille appartiennent à deux groupes bien différents.

Les uns semblent être des *produits de substitution dans lesquels un métal est substitué à l'hydrogène*. La plupart d'entre eux empruntent donc leur formule à l'ammoniaque AzH^3 , dans lequel un H peut être remplacé par un

métal monovalent, 2H par un métal bivalent, 3H par un métal trivalent.

Les azotures alcalins du type AzM^3 , soit $AzNa^3$ (*fig. 283*), AzK^3 , $AzLi^3$, seuls connus, sont des corps extrêmement instables qui se détruisent au contact de l'eau ou de l'air humide en donnant de l'ammoniaque.

Le produit de substitution incomplet, du type $AzMH_2$, c'est-à-dire les amidiures de potassium, de sodium, de lithium, de rubidium, sont plus stables et peuvent être obtenus à l'état cristallisé. L'eau les décompose également en hydrate d'oxyde et ammoniaque.

Les phosphures alcalins, de formule PM^3 ou $P^2M^3H^3$, sont très voisins des azotures et se décomposent au contact de l'eau en donnant de l'hydrogène phosphoré. On connaît PK^3 , PNa^3 , $P^2Na^3H^3$, PLi^3 . Les arséniures $AsLi^3$, $AsNa^3$, As^2Na^3 , AsK^3 , sont également décomposés par l'eau et les acides en produisant de l'hydrogène arsénié. Les antimoniures $SbLi^3$, $SbNa^3$, ne sont pas moins instables et donnent avec l'eau ou les acides dilués, soit de l'hydrogène antimonié, soit de l'antimoine et de l'hydrogène. Quant au bismuthure de sodium $BiNa^3$, c'est un corps d'apparence métallique assez mal connu; on connaît mieux le bismuthure de thallium $TlBi$.

Les métaux bivalents donnent avec les corps de la famille de l'azote un assez grand nombre de composés du type ammoniac Az^2M^3 . Le type de ce genre est un corps

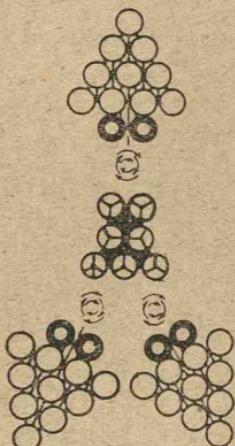


Fig. 283.
Azoture de sodium.
 $AzNa^3$.

connu de tout le monde, le phosphure de calcium, P^2Ca^3 , qui sert à la préparation du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable. L'eau décompose ces corps

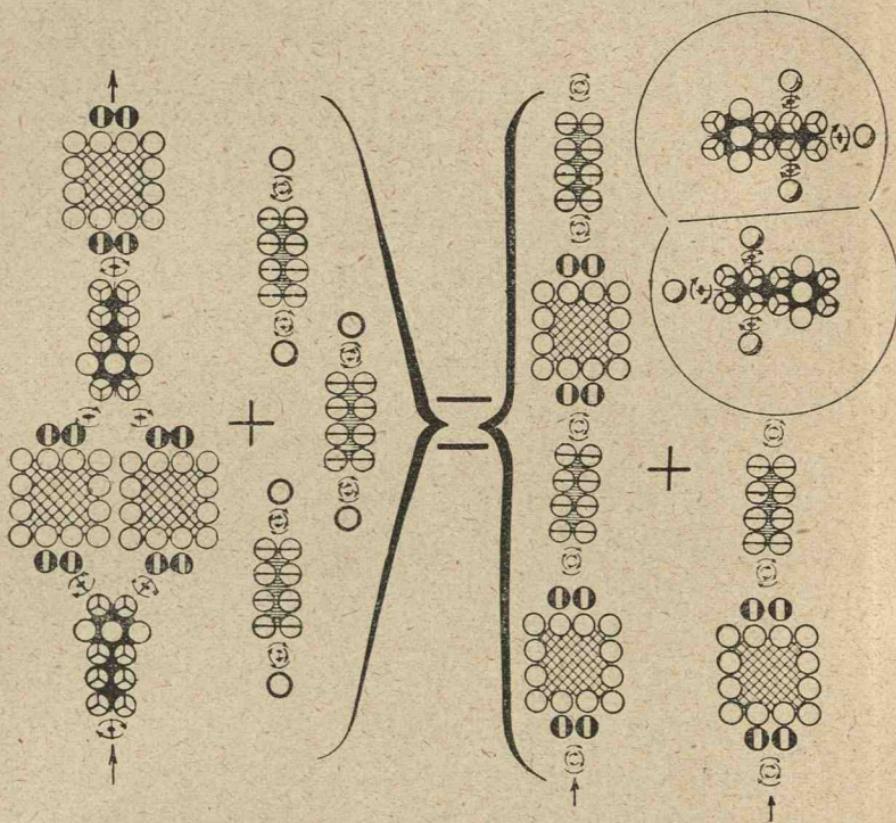


Fig. 284. — Décomposition du phosphure de calcium par l'eau.
 $P^2Ca^3 + 3H^2O \rightleftharpoons 3CaO + 2PH^3$.

en donnant de l'ammoniaque, du phosphure (*fig. 284*), de l'arséniure ou moins fréquemment de l'antimonure d'hydrogène. Dans une première catégorie, nous placerons les corps qui sont décomposés par l'eau pure; dans une seconde ceux qui le sont seulement par les acides dilués, ce qui suppose une stabilité un peu plus grande.

Les azotures de la première catégorie (donnant AzH^3 avec l'eau) sont ceux de calcium Az^2Ca^3 , de strontium Az^2Sr^3 , de baryum Az^2Ba^3 , de magnésium Az^2Mg^3 , de zinc Az^2Zn^3 . On peut en rapprocher l'azoture de cuivre Az^2Cu^6 , dans lequel le cuivre apparaît sous forme d'agré-gat diatomique Cu^2 . Dans la seconde catégorie on peut placer l'azoture de mercure Az^2Hg^3 .

Les phosphures qui donnent de l'hydrogène phosphoré au contact de l'eau sont ceux de calcium P^2Ca^3 , de strontium P^2Sr^3 , de baryum P^2Ba^3 , de magnésium P^2Mg^3 . L'action des acides dilués est nécessaire pour décomposer les phosphures de zinc P^2Zn^3 , de cadmium P^2Cd^3 , de cuivre P^2Cu^3 , de mercure P^2Hg^3 (?) un peu plus stables.

Les arséniures connus s'éloignent un peu plus du type. Les arséniures de calcium As^2Ca^3 , de strontium As^2Sr^3 , de baryum sont encore décomposés par l'eau avec déga-gement d'hydrogène arsénié. Mais l'arséniure de magné-sium est déjà plus stable. Les arséniures de zinc As^2Zn^3 , AsZn^2 , AsZn , sont décomposables par les acides et ser-vent à la préparation de l'hydrogène arsénié pur. Les arséniures de cadmium AsCd^3 et As^2Cd^3 sont encore plus stables. L'arséniure de mercure As^2Hg^3 est un corps très oxydable qui, au contact de l'air humide, se change en acide arsénieux et mercure.

Parmi les antimoniures du type Sb^2M^3 , le mieux connu est l'antimoniure de calcium Sb^2Ca^3 . L'antimo-niure de magnésium, et surtout les antimoniures de zinc Sb^2Zn^3 et SbZn donnent avec les acides dilués de l'hy-drogène antimonié pur. L'antimoniure de mercure

Sb^2Hg^3 est instable et assez mal connu. Les antimoniuress de zinc décomposent l'eau à 100°.

Enfin, à la formule de l'ammoniaque, on peut rattacher les azotures et phosphures d'aluminium Az^2Al^2 , P^2Al^2 ,

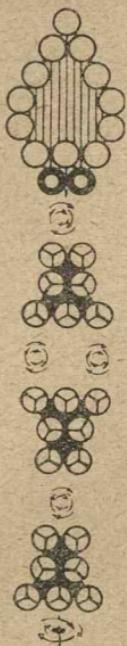


Fig. 285.
Azothydrate
de potassium.
 K_3Az^3 .

dans lesquels les trois valences de l'azote sont saturées par les trois valences libres de l'aluminium. Ces corps sont décomposables par l'eau en donnant naissance à de l'ammoniaque ou à de l'hydrogène phosphoré de même du reste que les autres phosphures, P^3Al^5 , PAI^2 , P^2Al ; l'antimonure d'aluminium, qui se forme avec augmentation de volume, et les arséniures, antimoniuress et bismuthures de thallium, AsTl , SbTl , BiTl .

Des azotures du type ammoniaque, on peut rapprocher les *azothydrates* qui sont formés par la substitution d'un métal à l'hydrogène de l'acide azothydrique. L'ion Az^3 se comporte comme un halogène; mais les corps auxquels cette substitution donne naissance sont très instables et se décomposent avec explosion.

Avec les métaux monobasiques, on a des corps du type Az^3M . On connaît bien les azothydrates de lithium Az^3Li , de sodium Az^3Na , de potassium Az^3K (fig. 285); on peut encore leur rattacher l'azothydrate thalleux Az^3Tl . On doit doubler cette formule pour les éléments agissant sous forme de molécule M^2 divalente Az^6Hg^2 , Az^6Ag^2 , Az^6Cu^2 , qui, surtout les deux premiers, sont des explosifs violents.

Avec les métaux alcalino-terreux, les corps revêtent la

forme Az^6M . On connaît les azothydrates de calcium Az^6Ca (fig. 286), de strontium Az^6Sr , de baryum Az^6Ba .

Avec le nickel, on obtient un azothydrate neutre NiAz^6 et un azothydrate basique $\text{NiAz}^3(\text{OH})$. Avec le cobalt on ne connaît que l'azothydrate basique $\text{CoAz}^3(\text{OH})$. Tous ces corps sont des explosifs violents. Enfin le plomb forme un azothydrate PbAz^6 , qui cristallise en belles aiguilles très explosives.

L'instabilité de ces composés forme un *contraste frappant avec tout un autre groupe de composés métalliques des corps de la famille de l'azote*, qui présentent au contraire une stabilité telle que certains d'entre eux peuvent exister à l'état naturel et être utilisés comme minérais ; d'autres ne semblent pas être d'origine terrestre, mais météorique tels que la schreibersite $\text{Fe}^4\text{Ni}^2\text{P}$, et les composés de ferro-nickel phosphoré que Nordenskiold a recueillis sur les glaces flottantes.

Certains sont des curiosités comme le siderazote Az^2Fe^4 , trouvé dans la lave de l'Etna. Nous citerons seulement l'allemantite As^2Sb , la nickeline NiAs , la breihauptite NiSb et le corps intermédiaire l'arite $\text{Ni}(\text{AsSb})$, la rammelsbergite $(\text{NiCoFe})\text{As}^2$, la safflorite $(\text{CoFeNi})\text{As}^2$, la smaltine $(\text{CoNiFe})\text{As}^2$, la chloanthite $(\text{NiCoFe})\text{As}^2$, la leucopyrite Fe^3As^4 , la löllingite FeAs^2 (fig. 287), la kanéite MnAs^4 , la dyscrase

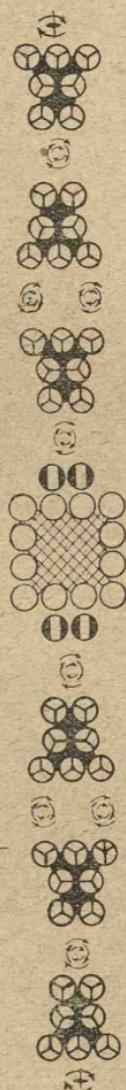


Fig. 286.
Azothydride
de calcium.
 CaAz^6 .

Ag²Sb, la sperrylite PtAs², les arséniures de cuivre, whitneyite Cu⁹As, domeykite Cu³As, algodonite Cu⁶As,

l'antimoniuire de cuivre, hosfordite Cu⁵Sb, la chanarcilite, arsénio-antimoniuire d'argent, le bismuthure d'or, maldonite, Au²Bi.

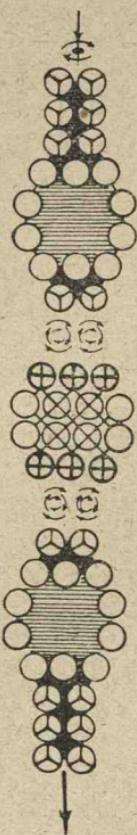


Fig. 287.
Arsénure
de fer
(Löllingite).
As²Fe.

Ce sont des corps durs, cassants, cristallisés, très stables, d'aspect métallique, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, se rapprochant de certains borures et carbures. Les produits obtenus artificiellement présentent les mêmes caractères. On connaît les azotures de bore B²Az², de niobium Nb²Az², de vanadium V²Az², de tantale Ta²Az², et Ta³Az⁵, de titane Ti²Az², de thorium Th³Az⁴, de chrome CrAz, de fer Az²Fe⁴, de tungstène W³Az² et W²Az³, de molybdène Mo³Az², d'uranium V³Az⁴.

Les phosphures métalliques ayant les mêmes caractères sont assez nombreux. Tels sont les phosphures de bore PB, d'étain PSn, P²Sn³, P³Sn, qui entrent dans la préparation des bronzes phosphoreux, de chrome CrP, de cobalt Co²P, Co³P², Co²P³, Co⁴P³, de nickel, de manganèse Mn³P², de molybdène MoP², de tungstène W⁴P², d'uranium U³P⁴.

Les phosphures de fer présentent un intérêt spécial en sidérurgie. On en a signalé plusieurs Fe²P, Fe³P², Fe³P⁴, Fe⁴P³, Fe²P³; mais le seul qui présente une importance réelle est le premier Fe²P que l'on rencontre dans les fontes et qui, rendant le métal cassant, nécessitent

la déphosphoration (Thomas et Gilchrist). Les phosphures de cuivre ont également une application industrielle ; car on emploie le phosphore pour augmenter la dureté et la fusibilité du cuivre. On connaît un certain nombre de composés plus ou moins définis, dont le plus important est le phosphure tricuivreux P^2Cu^6 , dicuivrique P^2Cu^2 et tricuivrique P^2Cu^3 .

Parmi les arséniures et les antimoniures artificiels, les uns présentent les caractères des minérais naturels que nous avons cités plus haut, par exemple Si^6As , U^3As^4 , Pt^3As^2 , $PtSb^2$, $PdSb^2$. D'autres forment de véritables alliages qui sont employés dans l'industrie. Ces alliages sont tantôt des solutions solides, tantôt des composés définis. Tels sont les alliages d'arsenic et d'antimoine, de bismuth, d'étain, de plomb, etc..., Sb^2As , Bi^3As^4 , As^6Sn^2 , $PbAs$, Pb^3As^4 , Pb^4As , Cu^2As (cuivre blanc), Cu^3As^2 , Cu^5As^2 ; les alliages d'antimoine et de bismuth (caractères d'imprimerie, métal anglais, alliage de Réaumur) $BiSb$, d'étain $SbSn$, de plomb Pb^2Sb , $PbSb$, $PbSb^2$, $PbSb^6$, etc..., de cuivre $CuSb^2$, Cu^2Sb^2 , Cu^3Sb^2 , Cu^4Sb^2 , Cu^6Sb^2 , Cu^8Sb^2 , d'argent Ag^6Sb , Ag^9Sb , d'or $AuSb$. Une petite quantité suffit pour modifier les propriétés d'un métal ; par exemple, le cuivre et l'or sont rendus cassants, par des quantités très faibles d'un corps de cette famille.

Le bismuth forme principalement des alliages avec le plomb, l'étain, l'or, etc...

Borures. Préparation.

Les borures n'existent pas à l'état naturel.

On peut les obtenir :

1^o *Par l'action du bore sur un corps simple.*

On prépare ainsi à haute température les borures de fer, de nickel, de cobalt, de zirconium. Les alcalino-terreux, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le platine, l'aluminium donnent également des composés encore mal étudiés.

2^o *Par l'action du bore amorphe sur un composé binaire.*

Le borure de thorium obtenu en chauffant du bore amorphe avec de la thorine dans un creuset de charbon en est un bon exemple.

3^o *Par l'action d'un composé du bore sur un corps simple.*

Le chlorure de bore en vapeur est surtout employé dans ce but. On obtient ainsi un borure (fer, aluminium) et un chlorure.

4^o *La réduction d'un borate ou d'un mélange d'acide borique et d'oxyde à l'aide du charbon donne également des borures (alcalino-terreux, aluminium, manganèse, fer).*

Systématique.

Les borures métalliques, dont aucun n'existe à l'état naturel se rapprochent beaucoup des carbures et des composés stables de la famille de l'azote.

Ce sont des corps très durs, se présentant sous forme de petits cristaux insolubles, peu fusibles, peu volatils ; les borures de zinc et d'aluminium sont incolores et transparents ; les autres sont de couleur foncée, jaune pour le borure de calcium, brun rougeâtre pour ceux de baryum

et de strontium, gris plus ou moins métallique pour les autres ; ils sont peu altérables sauf le type BM, qui comprend les borures de fer BFe, de chrome BCr, de cobalt, de nickel, corps qui s'oxydent à l'air humide en donnant de l'acide borique et un oxyde métallique.

Les autres corps correspondent aux types suivants :

BM³, borures alcalins BNa³ (*fig. 288*).

B⁶M, borures alcalino-terreux B⁶Ca, B⁶Sr, B⁶Ba. B²M, borures de manganèse B²Mn, de tungstène B²W, de platine B²Pt.

B³M, borure de silicium B³Si.
B⁴M³, borure de molybdène B⁴Mo³, et de zirconium.
Enfin les deux borures d'aluminium connus ont pour formules B⁴Al² et B⁶Al².

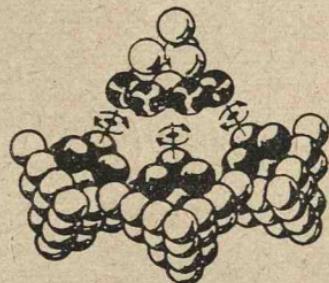


Fig. 288.
Borure de sodium.
BNa³.

CHAPITRE VI

COMPOSES BINAIRES FAISANT FONCTION DE CORPS SIMPLES

Sur la limite des composés binaires et des composés ternaires, se trouvent les corps chimiques *formés de trois éléments dont deux sont groupés de manière à se comporter exactement comme un métalloïde ou un métal.*

Les deux meilleurs exemples que nous puissions choisir sont les composés du *cyanogène*, qui se rapproche des haloïdes, et de l'*ammonium*, qui se comporte comme un métal alcalin.

Cyanogène et cyanures.

Le cyanogène est un gaz formé par la combinaison d'un atome de carbone avec un atome d'azote. On peut l'étudier à l'état d'ions CAz^- , de molécule gazeuse C^2Az^2 , ou solide C^nAz^n . Plusieurs hypothèses ont été émises sur la structure du composé CAz (Cy). On l'a considéré comme une combinaison de l'azote trivalent au carbone quadrivalent, laissant ainsi une valence libre du carbone. D'autre part, on l'a également décrit comme formé par de l'azote quin-tivalent gardant une de ses valences après la neutralisation des quatre autres par le carbone (fig. 289 à 295). Ces deux hypothèses qui ont chacune à leur appui des

faits appartenant à la chimie organique (v. dans le volume IV l'existence des nitriles vrais et des carbylamines), ne donnent ni l'une ni l'autre une représentation exclusive des cyanures métalliques. En effet, le cyanure de

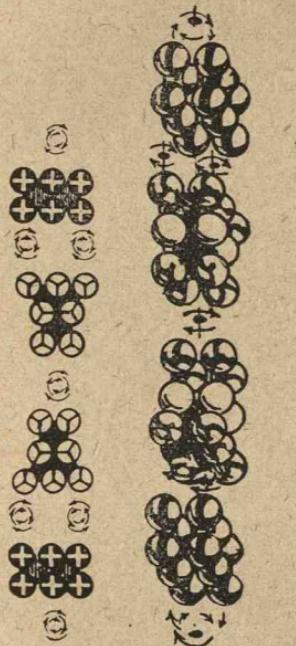


Schéma.

Perspectives.

Fig. 289, 290, 291.

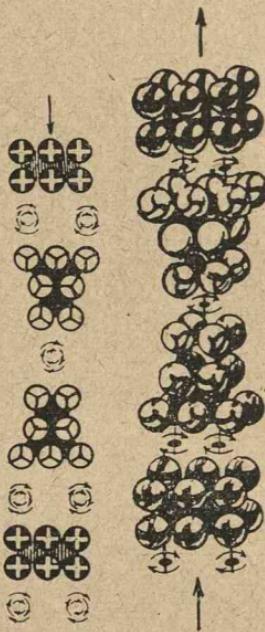
Cyanogène — en plan et dans l'espace.
 CAz (CAz)².

Schéma. Perspective.

Fig. 292, 293.

Cyanogène polymérisé.
 $(CAz)^n$.

potassium (*fig. 296*) donne des nitriles vrais dans lesquels la valence libre semble correspondre à l'atome de carbone. Le cyanure d'argent (*fig. 297*) forme des carbylamines dans lesquelles l'insertion de l'électron interatomique semble se faire sur l'atome d'azote. On peut donc concevoir deux structures du cyanogène — $C \equiv Az$ ou $|C = Az|$ — pouvant du reste se transformer facilement l'une en l'autre.

Le cyanogène, se comportant comme un métalloïde, donne un hydrure acide CAzH (fig. 298), l'acide cyanhydrique ou prussique dont on connaît les propriétés toxiques.

L'intervention de l'oxygène rend plusieurs combinaisons possibles. L'oxygène peut échanger ses deux valences avec les deux valences inoccupées du carbone en donnant l'acide cyanique ou isocyanique $\text{O} = \text{C} = \text{Az} - \text{H}$ (fig. 299 et 300), dont la polymérisation donne l'acide cyanurique. Il peut, au contraire, être formé par un hydroxyle,

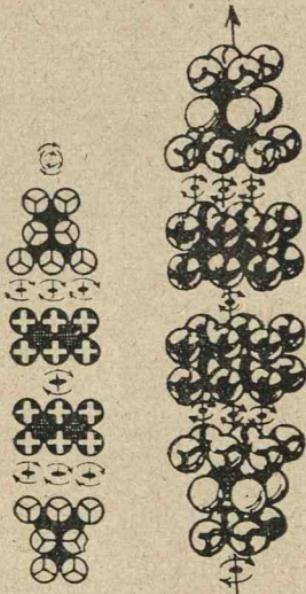


Schéma. Perspective.
Fig. 294, 295.
Autre forme possible
du cyanogène.

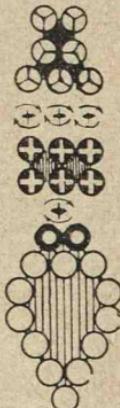


Fig. 296.
Cyanure
de potassium.
KCAz.

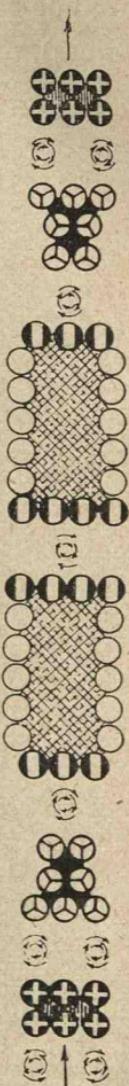


Fig. 297.
Cyanure
d'argent.
 $\text{Ag}^2(\text{CAz})^2$.

s'insérant sur le carbone ou sur l'azote. Une de ces deux formes constitue l'acide fulminique (fig. 301 et 302), plus

instable que son isomère. Les fulminates d'argent et surtout de mercure sont très employés en vertu de la violence et de la brusquerie de leur onde explosive.

Le cyanogène peut s'allier aux halogènes en donnant naissance à des composés volatils. C'est d'abord le

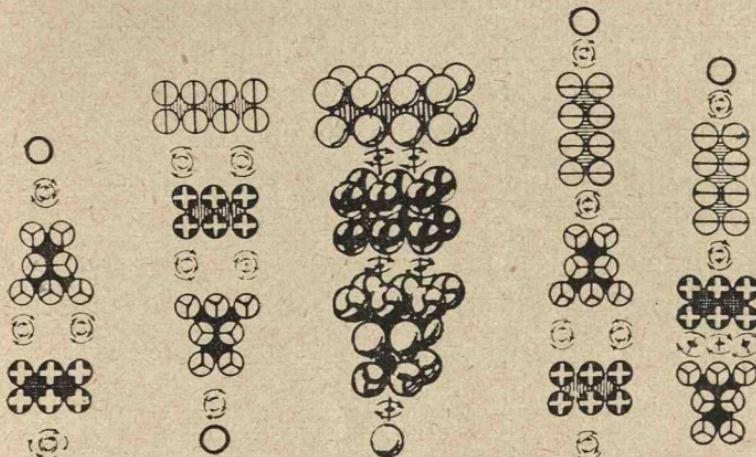


Fig. 298.
Acide
cyanhydrique.
CAzH.

Schéma. Perspective.
Fig. 299 et 300.
Acide cyanique
en plan et dans l'espace.
OCAzH.

Fig. 301 et 302.
Acide fulminique
et son isomère.
CAzOH.

chlorure de cyanogène gazeux CyCl (fig. 303), qui peut se polymériser en chlorure liquide (CyCl)² ou en chlorure solide (CyCl)ⁿ. On a préparé également le bromure et l'iодure de cyanogène.

Avec le soufre, il donne des composés neutres Cy^2S (fig. 304) et Cy^2S^3 , ou des composés acides tels que $CySH$, susceptibles de polymérisation et que nous retrouverons à propos des sulfosels.

La famille de l'azote ne fournit qu'un composé assez instable, le cyanure d'arsenic.

Les cyanures métalliques peuvent être rapprochés des sels halogénés.

Les *cyanures alcalins et alcalino-terreux* sont solubles, incolores, peu stables. On connaît les cyanures de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium. Malgré son extrême toxicité, le cyanure de potassium (fig. 296) est assez fréquemment employé dans l'industrie métallurgique (traitement des boues auffères) ou galvano-plastique. On utilise surtout la propriété qu'ont les cyanures

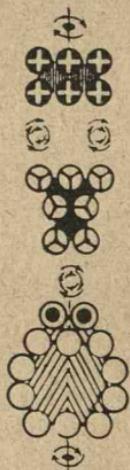


Fig. 303.
Chlorure
de cyanogène.
 $\text{Ca}(\text{C}\text{N})_2$.

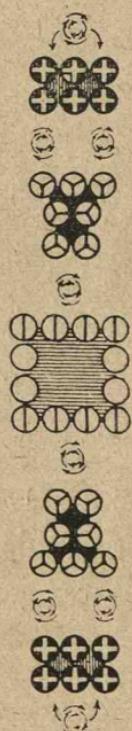


Fig. 304.
Sulfure
de cyanogène.
 $\text{S}(\text{C}\text{N})_2$.

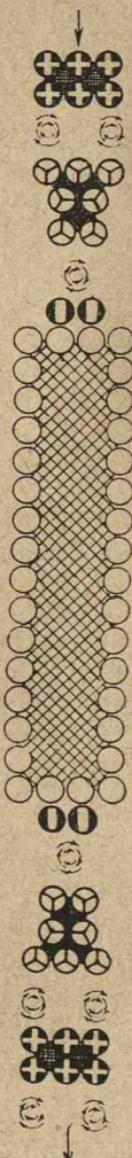


Fig. 305.
Cyanure
de baryum.
 $\text{Ba}(\text{C}\text{N})_2$.

alcalins de former avec les cyanures insolubles (or,

argent, etc.) des cyanures doubles solubles (v. chapitre VIII, sels doubles).

Les cyanures *alcalino-terreux* sont des corps très déliquescents et se décomposent facilement. On a préparé $MgCy^2$, $CaCy^2$, $SrCy^2$, $BaCy^2$ (fig. 305). Ce dernier composé a seul reçu une application industrielle dans la cémentation du fer.

Les cyanures de zinc $ZnCy^2$ et de cadmium $CdCy^2$ sont insolubles et assez stables. Le cyanure de cadmium ne se décompose qu'au-dessus de 200° en donnant de l'azote et un mélange de cadmium et de charbon. Le cyanure de mercure $HgCy$ (fig. 306) est assez soluble pour être employé comme antiseptique. La chaleur le décompose et cette propriété est utilisée pour la préparation du cyanogène. Il forme également un grand nombre de sels doubles.

Les cyanures cuivreux Cu^2Cy^2 (fig. 307) et cuivrique $CuCy^2$ (fig. 308) sont des corps insolubles, susceptibles de se combiner l'un à l'autre pour former des cyanures cuivrosocuivriques. Le cyanure d'argent est blanc, insoluble et forme avec l'acide cyanhydrique un composé acide, l'acide argentocyanhy-

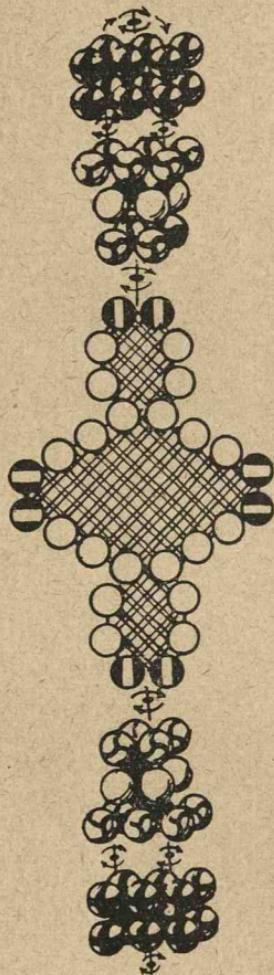


Fig. 306.
Cyanure de mercure.
 $Hg(CN)_2$.
Mi-schématique.

drique, plus ionisable que l'acide cyanhydrique. Les cyanures d'or Au^2Cy^2 et Au^2Cy^6 ont une grande importance industrielle. Leur formation est la base de la métallurgie de l'or par voie humide et leur décomposition est employée dans la dorure.

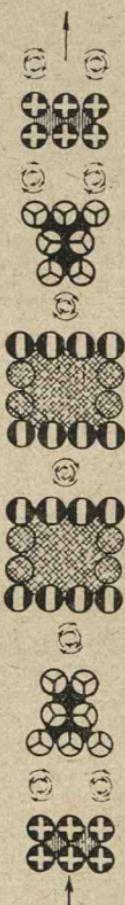


Fig. 307.
Cyanure
cuivreux.
 $\text{Cu}^2(\text{CAz})^2$.

Les cyanures simples de la famille du chrome sont peu connus.

Les cyanures de la famille du fer présentent une grande tendance à former des composés complexes dont les ferrocyanures FeCy^6M^4 et les ferricyanures $\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{M}^6$ sont les meilleurs types (v. chap. XI).

Les cyanures de fer proprement dits sont peu connus et ne semblent pas avoir été obtenus à l'état pur. Le cyanure de rhodium Rh^2Cy^6 est mieux déterminé ; mais on obtient plus facilement des rhodicyanures. De même on ne connaît pas de cyanures d'iridium, mais des iridicyanures.

Le cobalt donne avec Cy une série très complète. Le cyanure de cobalt CoCy^2 a été préparé mais est assez instable ; on obtient assez facilement des cobaltocyanures et des cobaltocobaltcyanures.

Le nickel donne surtout des nickelocyanures. Le cyanure palladeux est stable. Son insolubilité est utilisée

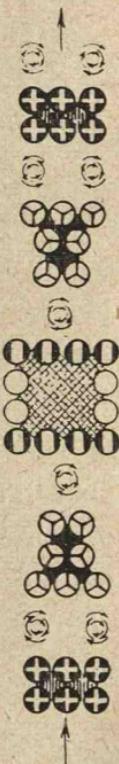


Fig. 308.
Cyanure
cuivreux.
 $\text{Cu}(\text{CAz})^2$.

pour séparer le palladium des autres métaux du platine. Il forme facilement des palladocyanures. Le cyanure platineux est plus soluble et donne des platocyanures.

Dans la *family du manganèse*, on ne semble avoir obtenu qu'un cyanure d'osmium, mais on prépare facilement des mangano et des manganicyanures, des ruthéniocyanures et des osmiocyanures.

Le bore ni l'aluminium ne donnent de composés définis avec le cyanogène. Il en est de même des terres rares, du gallium et de l'indium.

Le thallium forme un sel thalleux $TlCy$, soluble et stable.

Ammonium et sels ammoniacaux.

On voit par l'ensemble de ces propriétés à quel point le composé Cy se comporte comme un corps simple, analogue aux halogènes, et combien la notion de métalloïde doit être considérée comme relative. Nous allons voir par l'étude de l'ammonium combien est également relative la notion de métal.

On a été en effet amené par les faits à admettre l'existence d'un radical métallique, l'ammonium AzH^+ (*fig. 309*), pour expliquer l'existence des composés salins dans lesquels ce radical se comporte absolument comme un métal alcalin. Les sels ammoniacaux sont, en effet, très homologues des sels de potassium avec lesquels quelques-uns sont isomorphes.

En nous reportant à ce que nous avons dit de l'atome d'azote à la fois asymétrique et quadrivalent, on comprend que, dans le cas où il aura fixé quatre atomes

d'hydrogène dont les positions 2, 3, 4, 5, il existera forcément par suite de la loi de symétrie, un pôle électrique 1, très faible mais susceptible néanmoins de fixer un électron interatomique. L'agrégat AzH^+ se comportera comme un corps monoatomique ayant pour l'électron une faible affinité, c'est-à-dire comme un métal

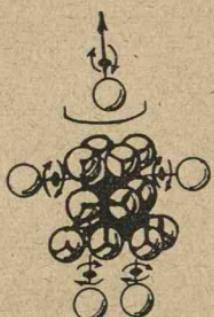


Fig. 309.
Ammonium.
 AzH^+ .

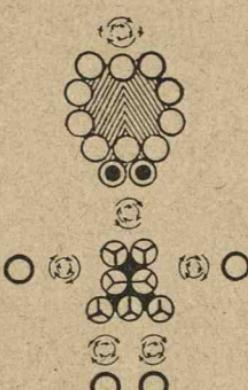


Fig. 310.
Chlorure d'ammonium.
 ClAzH^+ .

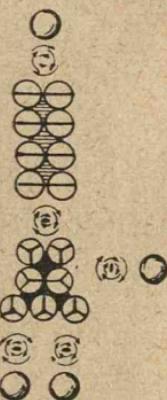


Fig. 311.
Hydrate d'ammonium.
 $\text{AzH}^+(\text{OH})$.

alcalin. Cette cinquième valence anormale ne se manifeste du reste que vis-à-vis d'un corps ou d'un radical nettement électro-négatif : halogène, oxyhydrile, radical acide.

Le radical métallique AzH^+ n'a jamais été complètement isolé. Néanmoins, si l'on décompose un sel ammoniacal par l'amalgame de potassium ou de sodium ou si l'on électrolyse un sel d'ammoniaque en employant du mercure comme cathode, on obtient un amalgame volumineux, ayant les propriétés physiques d'un amalgame alcalin et se détruisant peu à peu en laissant dégager de l'hydrogène et du gaz ammoniac.

L'ammonium se combine avec les halogènes pour donner du fluorure neutre AzH^4F ou du fluorure acide $\text{AzH}^4\text{F}^2\text{H}$, du chlorure d'ammonium AzH^4Cl (*fig. 310*) qui existe à l'état naturel et est très employé en industrie

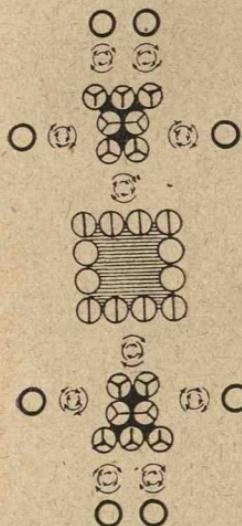


Fig. 312.
Sulfure
d'ammonium.
 $\text{S}(\text{AzH}^4)^2$.

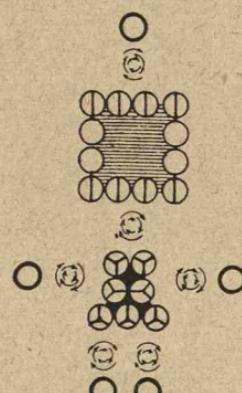


Fig. 313.
Sulphydraté
d'ammoniaque.
 $\text{S}(\text{AzH}^4)\text{H}$.

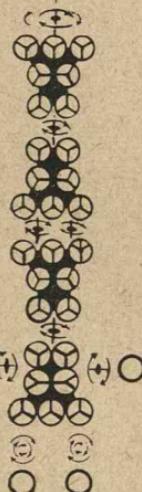


Fig. 314.
Azothydraté
d'ammoniaque.
 $\text{Az}^3(\text{AzH}^4)$.

sous le nom de sel ammoniac, du bromure d'ammonium AzH^4Br , de l'iodure d'ammonium AzH^4I , du cyanure d'ammonium AzH^4Cy .

Avec l'oxygène, ou mieux avec l'ion OH^- , l'ammonium donne un oxyde basique $\text{AzH}^4 - \text{OH}$ (*fig. 311*), analogue à la potasse et à la soude, mais beaucoup moins facilement ionisable. On a également décrit un oxyde d'ammonium $(\text{AzH}^4)^2\text{O}^2$ que l'on aurait obtenu en mélange avec l'eau oxygénée.

Le soufre donne avec l'ammonique du sulfure neutre $(\text{AzH}^+)^2\text{S}$ (fig. 312) ou du sulfure acide AzH^+SH (fig. 313),

bien connu comme réactif sous le nom de sulfhydrate d'ammoniaque. Le sélénium et le tellure donnent également des composés $(\text{AzH}^+)^2\text{Se}$, AzH^+SeH , $(\text{AzH}^+)^2\text{Te}$.

Le seul corps de la famille de l'azote se combinant à l'ammonium est l'azote sous la forme Az^3H qui donne un azothydrate d'ammonium explosif (fig. 314).

Nous verrons en chimie organique qu'à un ou plu-

sieurs atomes d'hydrogène de l'ammonium peuvent se substituer des radicaux alcooliques et principalement les radicaux méthyle (méthyl (fig. 315), diméthyl, triméthyl, tétraméthylammonium) ou éthyle. Tous ces corps possèdent une cinquième valence qui se combine toujours avec un radical électronégatif, principalement OH ou un halogène.

Le phosphore formerait également un composé analogue à l'ammonium, le phosphonium PH^+ (fig. 316), dont l'existence ne semble pas très bien établie.

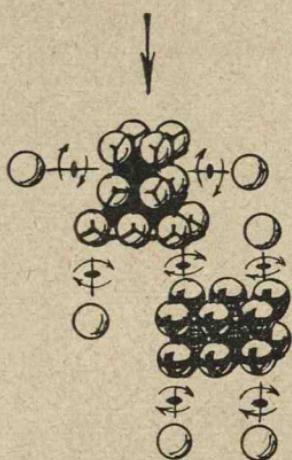


Fig. 315.
Monométhylammonium.
 $\text{AzH}^3(\text{CH}^3)$.

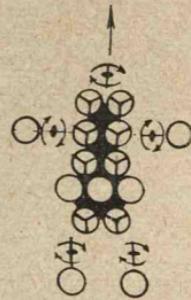


Fig. 316.
Phosphonium.
 PH^+ .

CHAPITRE VII

SELS OXYGÉNÉS SIMPLES

Préparation.

L'état naturel des sels et leurs gisements dépendent beaucoup de leur solubilité et de leur stabilité ; nous aurons à les étudier avec plus de fruit avec les caractères particuliers à chaque groupe salin.

Mais en ce qui concerne leur préparation, il est possible de formuler dès maintenant quelques règles générales, qui sont l'application de la loi des masses et des règles de Berthollet, ainsi que nous l'avons montré dans le volume II de cet ouvrage.

1^o La méthode la plus simple et la plus logique d'obtenir un sel oxygéné est de faire réagir un oxacide sur une base.

Nous serons bref sur le cas où l'acide est gazeux ainsi que la base. Ces conditions ne sont réalisées que par certains hydracides en ce qui concerne la première et le gaz ammoniac en ce qui concerne la seconde (formation du chlorure d'ammonium par l'action des deux gaz HCl et AzH^3). En raison des difficultés d'ordre pratique, l'ammoniaque est utilisé surtout à l'état de solution où il se trouve sous la forme AzH^5O qui correspond à la véritable définition de la base.

Le cas le plus simple est la réaction d'un acide liquide ou soluble sur une base soluble, en présence de l'eau (fig. 317). La neutralisation d'une base alcaline par une

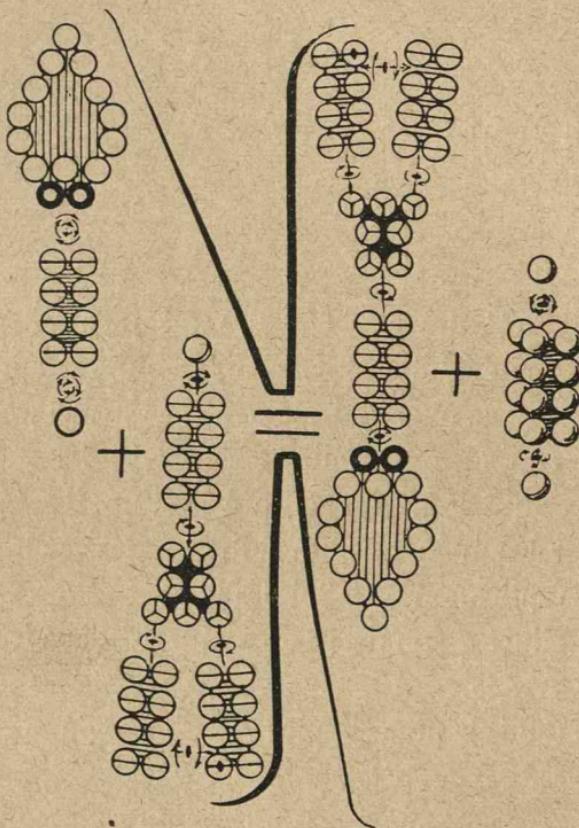


Fig. 317. — Préparation de l'azotate de potasse par l'action de l'acide azotique sur la potasse. $\text{AzO}_3\text{H} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{AzO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$.

solution acide est la base de l'acidimétrie et de l'alcalimétrie.

La solubilisation d'une base insoluble dans une solution acide par la formation d'un sel soluble (oxyde de fer (fig. 318), de zinc dans l'acide sulfurique) est également une réaction fréquemment utilisée.

Il en est de même de la solubilité de certains acides dans les bases alcalines (acides stannique, tungstique, etc... dans la potasse ou la soude).

Lorsque l'oxyde est également insoluble, on peut

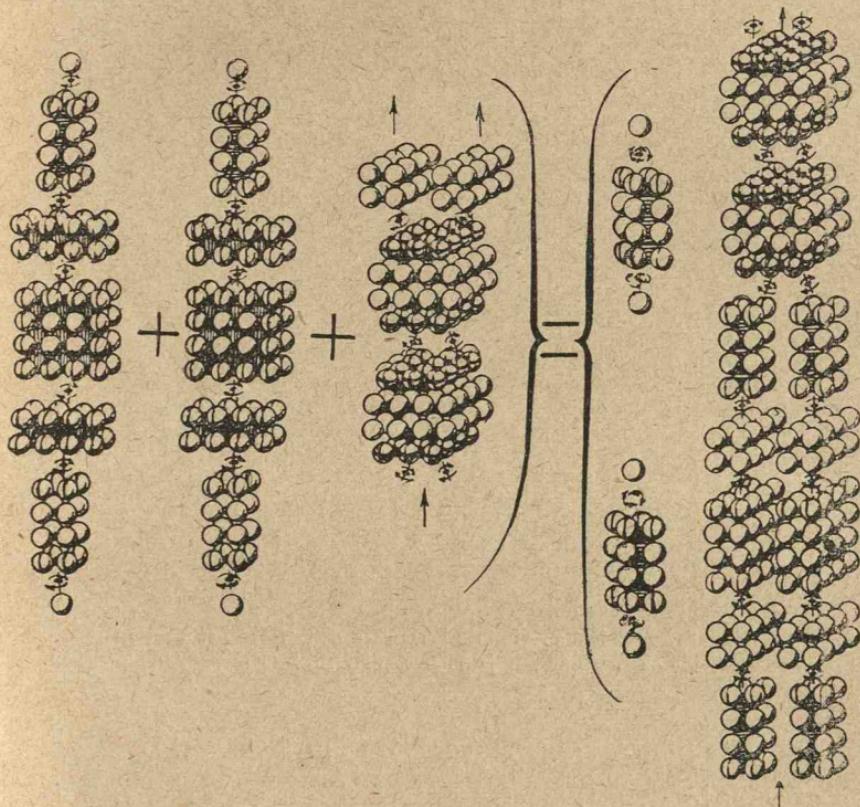


Fig. 318. — Préparation du sulfate ferreux par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde ferreux. $Fe^2O^2 + 2SO^4H^2 = Fe^2(SO^4)^2 + 2H^2O$.

procéder par fusion avec ou sans l'intervention d'un fondant qui agit comme un dissolvant.

Parfois, au lieu d'employer l'acide, on utilise l'anhydride que l'on peut obtenir plus facilement. C'est ainsi que l'on peut préparer des carbonates en faisant barboter

l'anhydride carbonique dans une solution alcaline (*fig. 319*) (absorption dans les tubes de Liebig ; précipitation du carbonate dans l'eau de chaux). La silice, anhydride silicique, SiO_2 est également employée pour

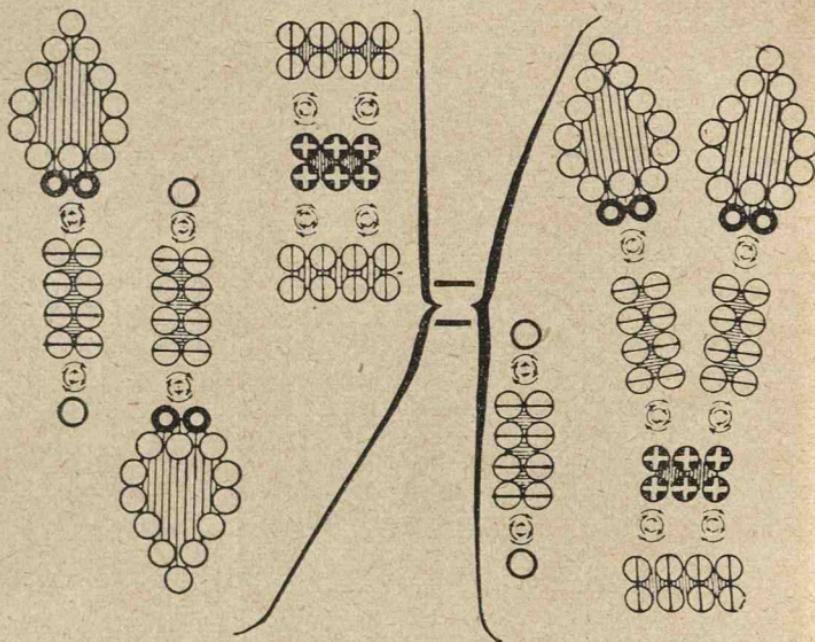


Fig. 319. — Préparation du carbonate de potasse par l'action de l'anhydride carbonique sur la potasse. $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{K}^2 + \text{H}_2\text{O}$.

l'obtention des silicates (préparation des verres et des cristaux).

2^o Une méthode couramment employée est la *réaction d'un oxacide sur un métal* ; mais dans ce cas il y a forcément mise en liberté de l'hydrogène de l'acide. Les ions H^+ trouvent dans la molécule diffuse du métal les électrons nécessaires à la formation de la molécule et l'hydrogène se dégage (préparation du sulfate de zinc et de l'hydrogène par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc métal)

(fig. 320). Si la molécule de l'acide n'est pas très stable

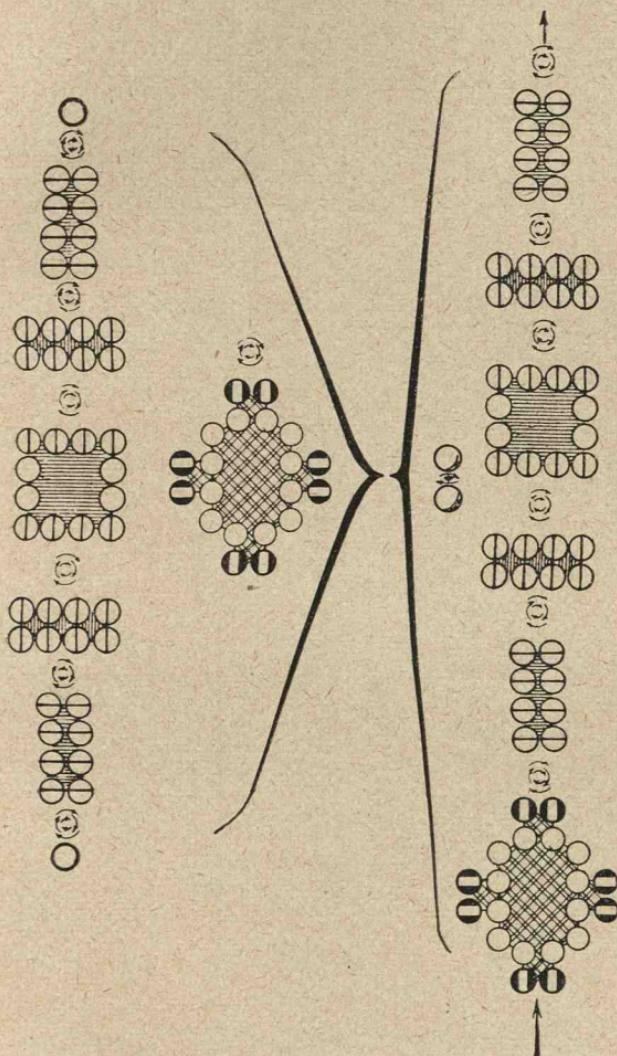


Fig. 320. — Préparation du sulfate de zinc par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc métallique. $\text{SO}_4^{\text{H}^2} + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4^+ + \text{H}_2$.

il peut se produire une réaction secondaire, l'hydrogène naissant agissant comme réducteur. Tel est le cas de

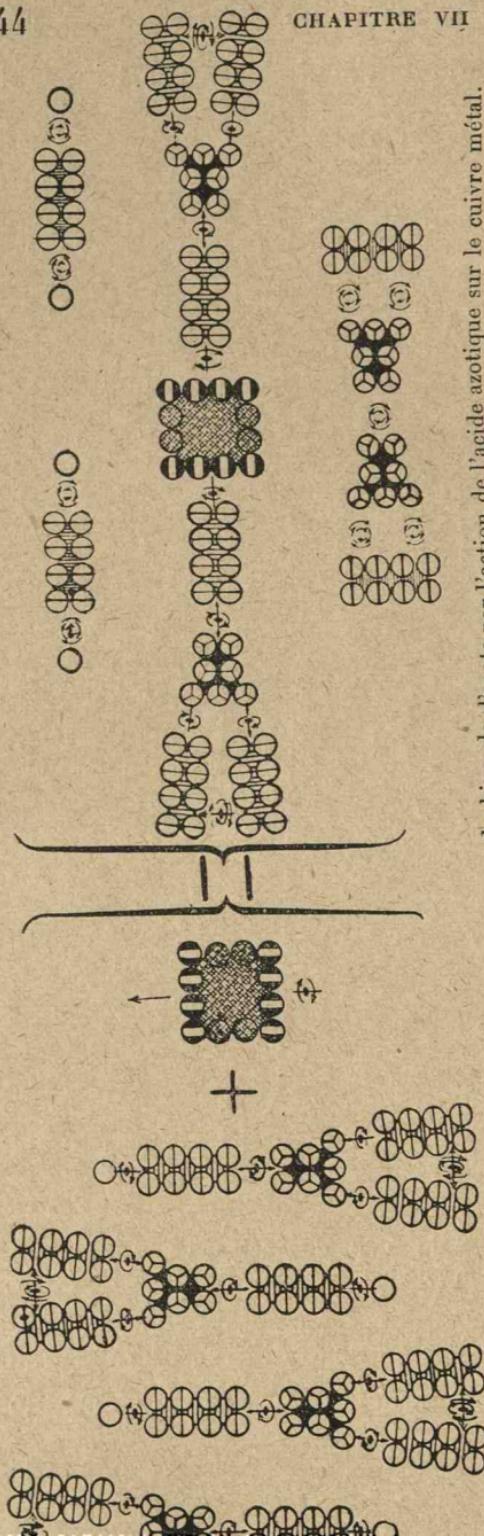


Fig. 321. — Préparation de l'azotate de cuivre et du bioxyde d'azote par l'action de l'acide azotique sur le cuivre métal.
 $4\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

l'attaque d'un métal par l'acide azotique. L'hydrogène s'unit à une partie de l'oxygène de AzO^3H pour former de l'eau et il se dégage du bioxyde d'azote (préparation du nitrate de cuivre et du bioxyde d'azote par l'action de l'acide azotique sur le cuivre) (fig. 321).

3^e *Le déplacement d'un acide par un autre est également un moyen de préparation facile d'un certain nombre de sels. Si l'un des corps sort facilement du système à l'état solide ou gazeux, cette méthode peut être*

préférable à la réaction directe de l'acide sur la base.

Par exemple, les carbonates seront fréquemment employés dans ce but (*fig. 322* pages 248-249), car le dégagement d'acide carbonique agit mécaniquement par dislocation et brassage pour faciliter la réaction.

De même, l'acide silicique peut être facilement éliminé d'un silicate soluble.

Enfin le sel produit peut être lui-même insoluble (précipité de sulfate de baryte par l'action de l'acide sulfurique sur un sel soluble de baryum).

4° *Le déplacement d'une base par une autre* s'effectue surtout si la base éliminée est insoluble. On peut également opérer sur un sel ammoniacal et se débarrasser par évaporation de cette base volatile. Il est même possible si l'acide du sel est suffisamment stable de procéder par fusion d'une base insoluble avec un sel ammoniacal.

5° L'action d'un sel sur un sel est surtout employée lorsque l'un des corps résultant du chassé-croisé des acides et des bases est insoluble. Il est, en effet, éliminé du système et l'on peut le séparer par filtration. Si l'on calcule exactement les doses de manière à ce qu'il n'y ait d'excès d'aucun des deux réactifs, on peut ainsi utiliser la réaction pour la préparation de l'un ou l'autre sel, ou des deux.

Ainsi en combinant du sulfate de cuivre et de l'azotate de baryum, on obtient du sulfate de baryum et de l'azotate de cuivre. Du chlorure de baryum et de l'azotate d'argent donneront du chlorure d'argent et de l'azotate de baryum, du sulfure de baryum (soluble) et du sulfate de zinc (soluble) donneront du sulfure de zinc (insoluble) et

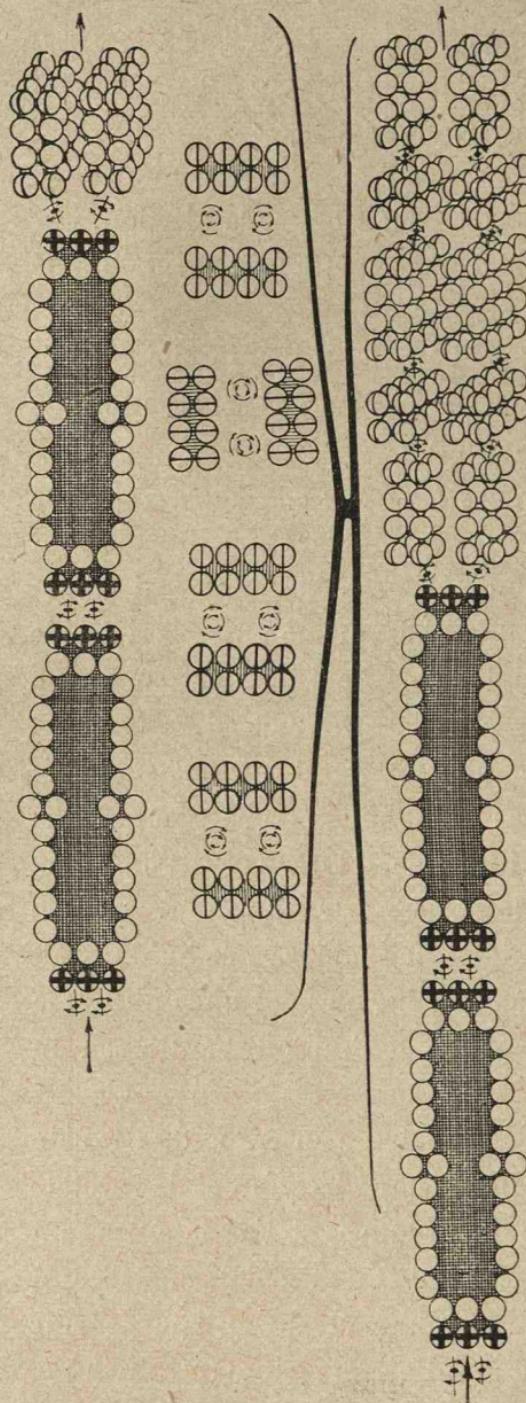


Fig. 323. — Préparation du sulfate de plomb par le grillage de la galène. $\text{Pb}_2\text{S}^2 + 4\text{O}_2 = \text{Pb}^2(\text{SO}_4)^2$.

du sulfate de baryte (insoluble) (Préparation du lithopone).

6^e On peut également obtenir un sel oxygéné en oxydant un corps binaire non oxygéné. On peut utiliser la chaleur et l'oxygène de l'air (transformation industrielle de la galène en sulfate de plomb par grillage) (fig. 323). L'eau oxygénée transforme également certains sulfures en sulfates et cette réaction est utilisée pour éclaircir les peintures altérées par l'action des vapeurs sulfureuses sur les sels de plomb.

Dans certains cas, d'une importance industrielle de plus en plus grande, le corps oxydant est l'eau ou plutôt l'ion OH^- qui se porte à l'anode dans l'électrolyse. C'est

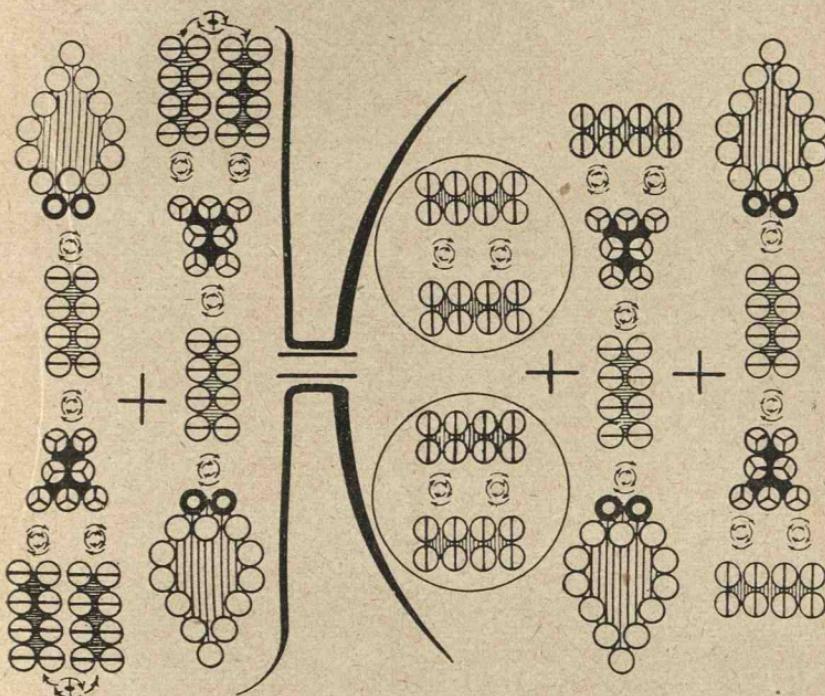


Fig. 324. — Transformation de nitrite en nitrate.
 $2\text{AzO}^2\text{K} + \text{O}^2 = 2\text{AzO}^3\text{K}$.

ainsi que par l'action du courant électrique sur les chlorures alcalins, on prépare soit des hypochlorites, si employés dans le blanchiment et la désinfection, soit les explosifs précieux que sont les chlorates.

7° On peut également pour les mêmes éléments *passer d'un sel moins oxygéné à un sel plus oxygéné, ou réciproquement* par oxydation et réduction. La transformation des nitrites en nitrates (fig. 324) et vice versa, que des micro-

organismes différents peuvent accomplir, sont des exemples intéressants de cette réaction.

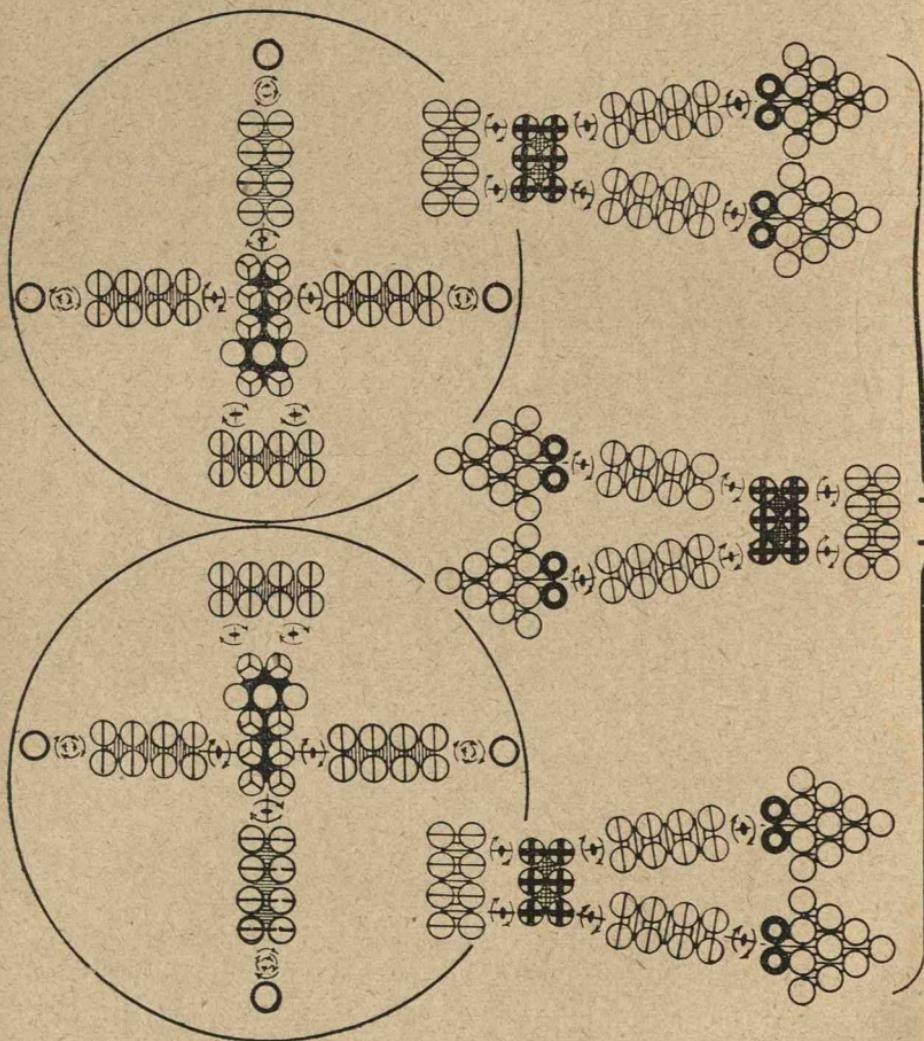
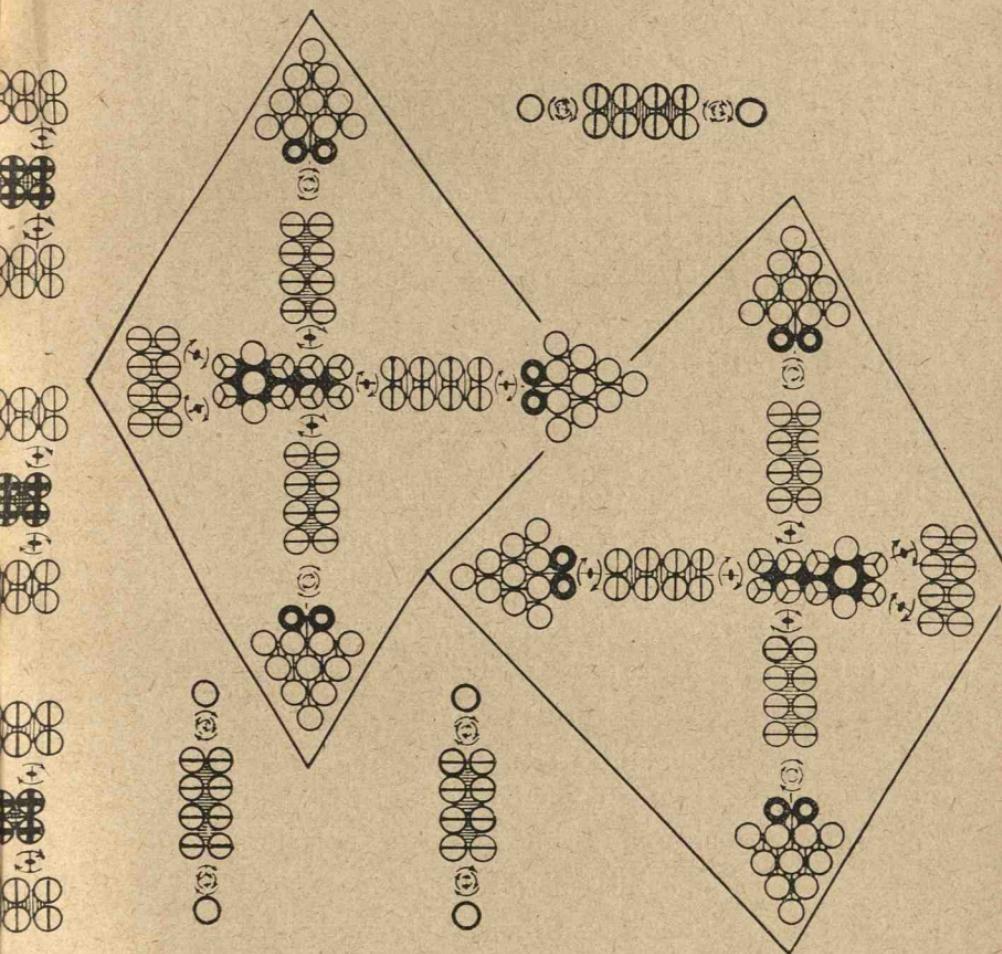


Fig. 322. — Préparation du phosphate de soude
 $2\text{PO}_4\text{H}_3 + 3\text{CO}_3$

Sels à acides monobasiques.

Le nombre d'ions qui provient de la dissociation d'un

composé ternaire oxygéné dépend évidemment de la valence de l'acide et de celle de la base. Nous examinerons



de l'acide orthophosphorique sur le carbonate de soude.
 $Na^4 + 3CO^2 + 3H^3O.$

donc les différents cas.

Le cas le plus simple est celui d'un acide univalent, qui se comportera donc exactement comme un halogène.

L'acide azotique donne les azotates qui sont les types les plus importants des sels dont l'acide est univalent. Ils sont généralement solubles ; seuls quelques nitrates basiques sont insolubles. On les obtient bien cristallisés de leurs solutions ; leur coloration dépend uniquement du métal, l'ion AzO_3^3 étant incolore.

Les *azotates* étant le produit de décomposition ultime des matières organiques sous l'influence des ferment humiques, ils devraient exister en abondance à l'état naturel, si, d'une part, leur solubilité ne les entraînait loin de leur lieu de formation et si, d'autre part, ils ne rentraient le plus souvent sous cette forme dans le cycle biologique. Ils constituent en effet l'unique source d'azote des plantes à chlorophylle et, à ce titre, sont utilisés comme engrais de premier ordre. Néanmoins, le nitrate de soude (nitratine) forme d'énormes dépôts au Chili, où il est le point de départ d'une industrie très prospère. Le nitrate de potasse (salpêtre) vient s'effleurer fréquemment sur les calcaires, les marnes, dans les cavernes. Dans les mêmes conditions, on rencontre plus rarement les nitrates de cuivre (gerhardtite), d'ammoniaque (nitrammite), de chaux (nitrocalcite), de magnésie (nitromagnésite).

Les métaux qui s'unissent à l'ion azotique AzO_3^3 peuvent être univalents : tels les métaux alcalins. On connaît les nitrates de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium, d'ammonium, tous sels incolores très solubles et cédant facilement leur oxygène, comme tous les azotates, sous l'influence de la chaleur. Les nitrates de potasse et de soude formaient les bases de toute l'ancienne pyrotechnie.

Il faut également citer l'azotate d'ammonium qui sert à la fabrication de certains explosifs et est d'un usage fréquent dans les laboratoires comme réactif (préparation de Az^2O ou de certains mélanges réfrigérants) (fig. 325).

Les métaux bivalents donnent également des sels solubles. Les métaux alcalino-terreux forment des sels incolores parmi lesquels les nitrates de strontiane (fig. 326) et de baryum sont employés en pyrotechnie. Dans la famille du zinc, on connaît les azotates de zinc, de cadmium, de mercure. En dehors de ce dernier, employé en médecine, on obtient également des azotates basiques insolubles. Dans la famille du cuivre, l'azotate d'argent présente une importance industrielle particulière ; on prépare également un azotate cuivreïque soluble, et un azotate basique insoluble, Cu^4O^3 (AzO^3).

Les azotates de la famille du fer appartiennent au type $\text{M}^2(\text{AzO}^3)^4$ ou au type $\text{M}^2(\text{AzO}^3)^6$, suivant que la valence

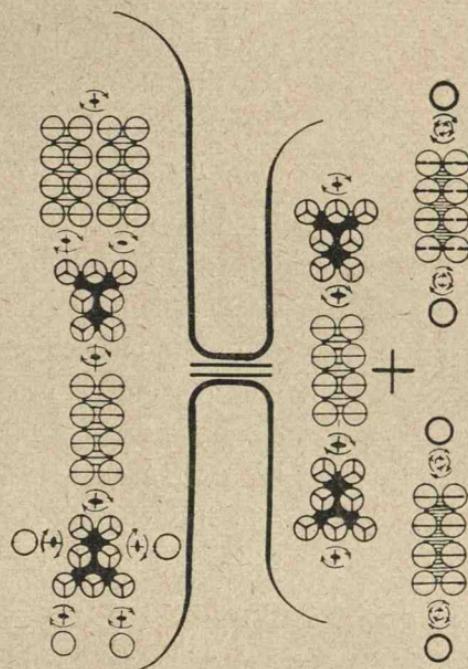


Fig. 325. — Dissociation de l'azotate d'ammoniaque (préparation du protoxyde d'azote).
 $(\text{AzO}^3)(\text{AzH}^4) = \text{Az}^2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

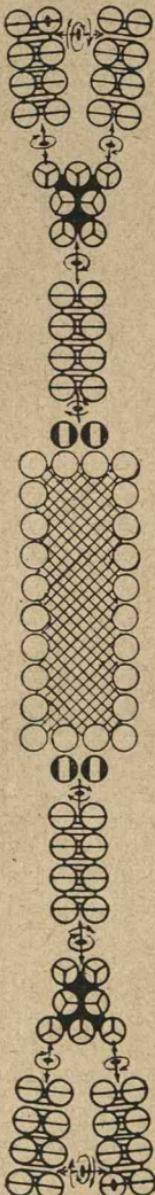


Fig. 326.

Azotate de strontium.
 $\text{Sr}^2(\text{AzO}^3)^2$.

et des sels basiques $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}—(\text{PbO})^n$.

apparente du métal est double ou triple. Les métaux à valence paire comme le fer peuvent donner des molécules libres $\text{Fe}(\text{AzO}^3)^2$. Parmi ces derniers, on connaît les nitrates de nickel, de cobalt, de palladium; le nitrate de cobalt est employé comme réactif dans les essais au chalumeau. Parfois, les autres électrons sont neutralisés par de l'oxygène formant des bases complexes, comme dans l'azotate d'uranyle (fig. 327), connu industriellement sous le nom incorrect d'azotate d'urane. Au type $\text{M}^2(\text{AzO}^3)^4$ appartient le nitrate manganeux; au type $\text{M}^2(\text{AzO}^3)^6$, le nitrate ferrique, l'azotate de rhodium, de chrome, d'aluminium, de gallium, d'indium, et des terres rares.

L'acide azotique ne donne pas de combinaisons avec les premiers corps de la famille du carbone. Avec le zirconium, on obtient un azotate neutre $(\text{AzO}^3)^4\text{Zr}$ dans lequel les quatre valences du zirconium sont combinées à l'ion azotique; l'azotate de thorium $(\text{AzO}^3)^4\text{Th}$ se rapporte au même type. L'étain donne un azotate stanneux bien défini $(\text{AzO}^3)^2\text{Sn}$, ou plutôt $(\text{AzO}^3)^4\text{Sn}^2$ et des azotates basiques de stannyle $(\text{AzO}^3)^2\text{SnSnO}$ ou de métastannyle. Il en est de même du plomb qui forme un azotate neutre $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$

Dans la famille de l'azote, peu de corps se combinent avec l'acide azotique. Le bismuth seul donne des composés bien définis : un azotate neutre $(\text{AzO}^3)^2\text{Bi}$ et des azotates basiques divers dont le mélange forme le produit connu en pharmacie sous le nom de sous-nitrate de bismuth.

Cette série très complète de sels permet de se représenter la structure d'autres sels à acide univalent, parmi lesquels les principaux sont les *hypoazotites* et les *azotites*.

Les *chlorates* forment également un type intéressant des sels à acide monovalent. Leur instabilité fait qu'ils n'existent pas à l'état naturel et, leur formation à partir des chlorures étant endothermiques, ils ont une grande tendance à céder leur oxygène ; ils se comportent donc comme des oxydants et des explosifs puissants.

Ils sont tous solubles dans l'eau, le chlorate de K étant le moins soluble ; l'ion ClO_3^- étant incolore, ils présentent la couleur caractéristique du métal.

Leur structure est tout à fait analogue à celle des azotates ainsi que l'on peut s'en convaincre par la comparaison des figures. Le chlorate de potassium et le

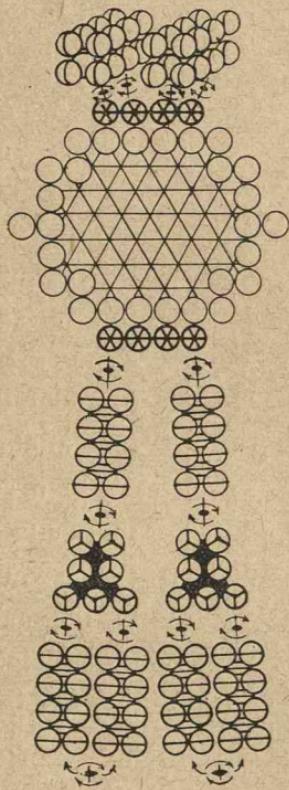


Fig. 327.
Azotate d'urane ou d'uranyle.
 $(\text{UO}^2)(\text{AzO}^3)^2$.

chlorate de soude employés comme explosifs ont seuls une importance industrielle.

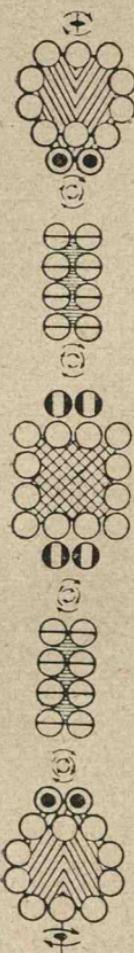


Fig. 328.
Hypochlorite
de chaux.
 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

Les chlorates de baryum et de strontium sont toutefois employés en pyrotechnie pour produire des flammes colorantes.

Les *hypochlorites* (fig. 328), sels instables, cédant facilement leur oxygène et employés dans le blanchiment sous le nom d'eau de Javel, liqueur de Labarraque, les chlorites, les perchlorates, les hypobromites, les bromites, les bromates, les perbromates, les hypoiodites, les iodites, les iodates, les periodates, les cyanates possèdent une structure analogue.

On a rapproché les perchlorates des permanganates à cause de leur isomorphisme et l'on a voulu se baser sur ce fait pour placer le manganèse à côté du chlore dans la nomenclature naturelle. La raison est certainement insuffisante et nous renvoyons à ce que nous avons déjà dit à propos de l'isomorphisme. *L'acide permanganique* MnO_4H donne une série de sels dont la solution est colorée par l'ion MnO_4^- qui est d'un beau rouge. Le permanganate de potassium (fig. 329) est très employé comme oxydant.

Parmi les autres sels à acide monovalent, les *hypophosphites* (fig. 330) dans lesquels un seul H est remplaçable par un métal présentent un intérêt pharmaceutique. Il en est de même des *métarsénites* AsO_2M , dont

le plus connu AsO_2K constitue l'agent actif de liqueur de Fowler, et des métaantimonites SbO_2M .

Les rares métavanadates VO_3M , pervanadates VO_4M , métaniobates NbO_3M , métatantalates TaO_3M , ne

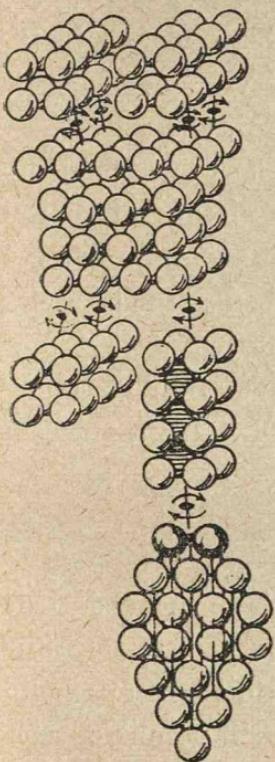


Fig. 329.
Permanganate
de potassium.
 MnO_4K .

Fig. 330.
Hypophosphite
de sodium.
 (PONa) .

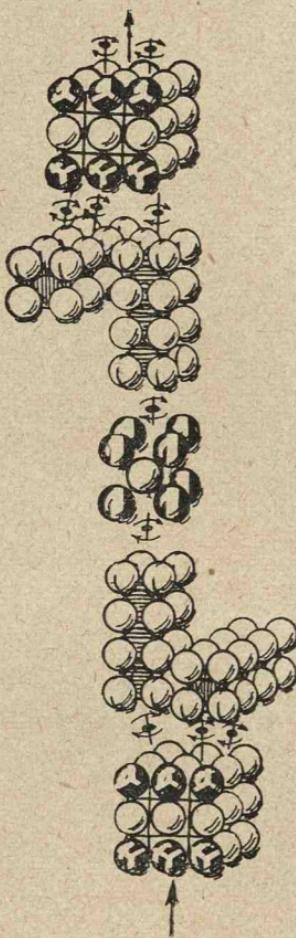


Fig. 331.
Métaluminate de glucinum
(Chrysobéryl).
 $\text{Gl}(\text{AlO}_2)_2$.

présentent qu'un intérêt théorique. Il en est de même des plombites.

Les minéraux connus sous le nom de spinelles sem-

blent également être formés par l'union d'un acide monobasique avec un métal se comportant comme bibasique. On a la formule $M''(M'''O^2)$ dans laquelle M'' peut être

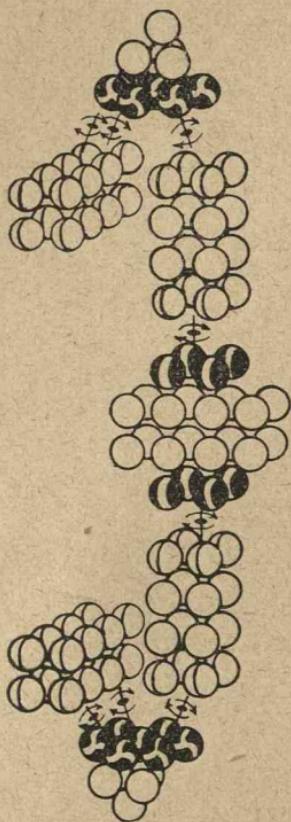


Fig. 332.

Métaborate de magnésium
(Pinnoïte) $Mg(BO^2)_2$.

Mg , Gl , Zn , Fe , Mn , Cr , et M''' peut être surtout représenté par Al , plus rarement par Fe , Cr . Les types sont le rubis balais $(AlO^2)_2Mg$, et le chrysobéryl ou cymophane $(AlO^2)_2Gl$ (fig. 331).

On peut en rapprocher des métaborates dans lesquels le radical B se comporte comme Al . On compte parmi les métaborates divers minéraux tels que la pinnoïte $(BO^2)_2Mg$ (fig. 332), la jérémiévite $(BO^2)(AlO)$, la rhodizite $(BO^2)_3(AlO)_2K$.

Sels à acide bibasique.

Parmi les sels oxygénés à acide bibasique, il y a lieu d'établir une importante distinction morphologique. Dans une première catégorie, en effet, se classent les acides,

dérivant d'un métalloïde divalent et dans lesquels *les deux valences sont dirigées suivant les deux extrémités d'un axe*. Dans la seconde, au contraire, se rangent les aides provenant de corps simples d'une valence supérieure à deux et dans lesquels *les valences sont dirigées suivant deux lignes parallèles*.

Le type du premier genre est réalisé par *les sulfates*, le type du second par *les carbonates*.

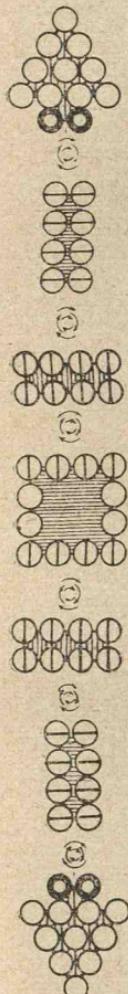


Fig. 333.
Sulfate
de soude
(Thénardite).
 SO_4Na^2 .

Les sulfates sont des sels en général solubles, bien que cette règle comporte d'importantes exceptions telles que celles des sulfates de chaux, de strontiane, de baryte, de plomb.

Un certain nombre existe à l'état naturel. Parmi les sels solubles, on trouve les sulfates de potasse (glasérite), de soude (thénardite) (fig. 333), de magnésie (epsomite) (fig. 334), d'alumine (alumiane, alunogène), plus rares sont les sulfates de manganèse (fausérite), ferreux (mélantérite (fig. 335), ferrique (coquimbite), de cobalt (biebérite), de nickel (pyroméline), de zinc (gosalrite).

Parmi les sulfates insolubles, certains présentent une importance de premier ordre. Tel est le gypse (sulfate de chaux naturel servant à la fabrication du plâtre), l'albâtre, la karsténite ou anhydrite (sulfate de chaux anhydre), la célestine qui sert à la fabrication des sels

de strontium, la barytine ou sulfate de baryte qui est la matière première la plus répandue des industries

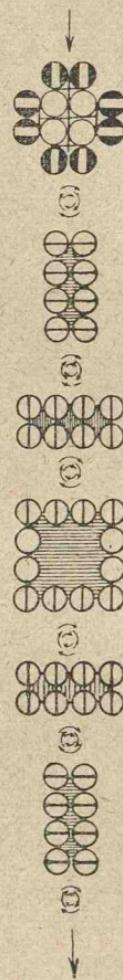


Fig. 334.
Sulfate
de magnésie
(Epsomite).
 SO_4Mg .

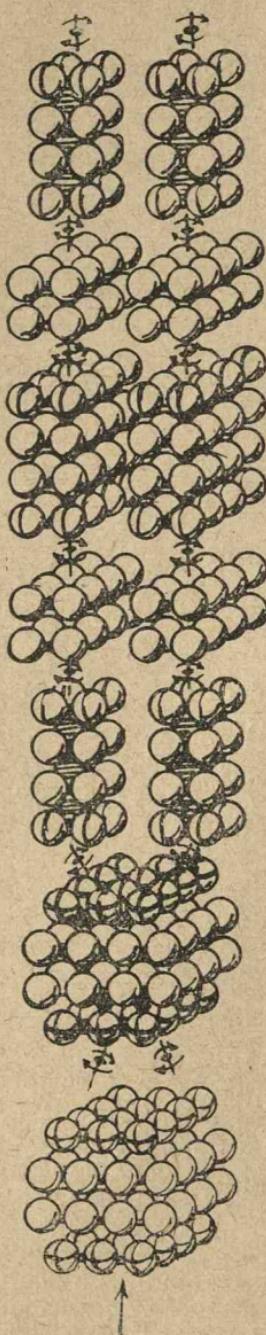


Fig. 335. — Sulfate ferreux. $\text{Fe}^2(\text{SO}_4)^2$.

barytiques, l'anglésite, sulfate de plomb qui constitue un minéral assez répandu ; plus rares sont les sulfates de fer insolubles, la copiapite et, la raimondite, etc.

Avec les métaux monovalents, l'acide sulfurique donne des sels solubles de formule SO^4M^2 . Ce sont des sels neutres SO^4Li^2 , SO^4Na^2 , SO^4K^2 , $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$, SO^4Rb^2 , SO^4Cs^2 . Il existe également des sulfates acides ou bisulfates dans lesquels un seul ion H^+ est remplacé par un métallique. Les bisulfates sont principalement employés en industrie en raison de leur tendance à former des sels doubles : SO^4KH , SO^4LiH , SO^4NaH , SO^4RbH , SO^4CsH , $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)\text{H}$.

Les sulfates de soude, de potasse, le sulfate d'ammoniaque, que l'on obtient en abondance dans la distillation de la houille, présentent un intérêt industriel considérable, et les deux derniers sont utilisés comme engrais.

Avec les métaux bivalents, se forment des composés de formule SO^4M , dont quelques-uns sont

solubles; SO^4Gl , SO^4Mg , SO^4Zn , SO^4Cd , SO^4Cu , d'autres insolubles SO^4Ca , SO^4Sr , SO^4Ba , SO^4Ag^2 , SO^4Au .

Avec les corps d'une valence plus élevée, l'acide sulfurique donne des composés de plusieurs ordres: les uns de la forme $(\text{SO}^4)^2\text{M}^2$, les autres de la forme $(\text{SO}^4)^3\text{M}^2$. A la première catégorie appartiennent les sulfates chromeux, ferreux, manganéus; les sulfates de cobalt, de nickel, de ruthénium et de palladium. A la seconde les sulfates ferriques, chromiques, manganiques, cobaltiques; les sulfates de rhodium et d'iridium. On peut en rapprocher les sulfates d'aluminium, de gallium, d'indium et des métaux des terres rares.

Parmi les corps de la famille du carbone, le titane, le zirconium, l'étain, le plomb, le thorium, se combinent avec l'ion SO^4 , tantôt en échangeant avec lui toutes leurs valences comme dans $(\text{SO}^4)^2\text{Ti}$, $(\text{SO}^4)^2\text{Zr}$, $(\text{SO}^4)^2\text{Sn}$, $(\text{SO}^4)^2\text{Pb}$, $(\text{SO}^4)^2\text{Th}$, dont on peut rapprocher $(\text{SO}^4)^2\text{U}$; tantôt en échangeant seulement deux valences comme dans le sulfate stanneux $(\text{SO}^4)^2\text{Sn}^2$, et le sulfate plombeux $(\text{SO}^4)^2\text{Pb}^2$, qui correspond à l'anglésite; tantôt enfin en échangeant deux valences avec celles d'un atome d'oxygène et deux valences avec l'ion SO^4 : on a ainsi le sulfate de titanyle, de zirconyle, de stannyle, d'uranyle.

Les seuls corps de la famille de l'azote se combinant avec l'acide sulfurique sont le bismuth et le vanadium. Le bismuth donne un sulfate neutre $(\text{SO}^4)^3\text{Bi}^2$, des sulfates acides et basiques. Le vanadium donne une série importante de sulfates, différant par le degré d'oxydation de l'ion vanadique.

A côté des sulfates neutres, il y a lieu de considérer les

sulfates acides, dans lesquels un seul des ions H a été déplacé par un métal (*fig. 338*).

Des sulfates, on peut rapprocher, au point de vue de la structure, les autres sels dont l'acide est formée par des métalloïdes bivalents et spécialement les autres acides du soufre. Ce sont principalement les *hyposulfites* parmi lesquels l'*hyposulfite de soude* (*fig. 336 et 337*), très employé en photographie, en raison des propriétés solubilisantes de sa solution sur les sels d'argent, les *sulfites*, les *bisulfites* (*fig. 339*) analogues aux bisulfates, les *pyrosulfates*, les *thionates*.

Aucun de ces sels ne se rencontre dans la nature.

Il en est de même des *sélénites*, *séléniates*, *tellurites* *tellurates* qui n'offrent qu'un intérêt théorique.

On peut morphologiquement rapprocher également des sulfates les sels dont l'acide est formé par un métal bivalent tels que les *zincates*, les *cuvrates* qui sont, en général, mal définis.

Les acides bibasiques qui sont formés par des corps simples possédant une valence plus élevée que deux, ne peuvent se construire d'une manière identique à celle des sulfates. Les deux hydroxydes s'unissent en effet sur une même face, la face opposée de l'atome métallique s'unissant soit à l'oxygène, soit à un autre atome métallique.

Le type le plus important des sels de la première catégorie nous est fourni par les *carbonates*.

Ce sont des sels incolores ou colorés par le métal, décomposables par la chaleur, principalement en pré-

sence de vapeur d'eau, en donnant de l'anhydride carbonique. Les carbonates alcalins sont seuls solubles.

Ils existent en abondance à la surface du

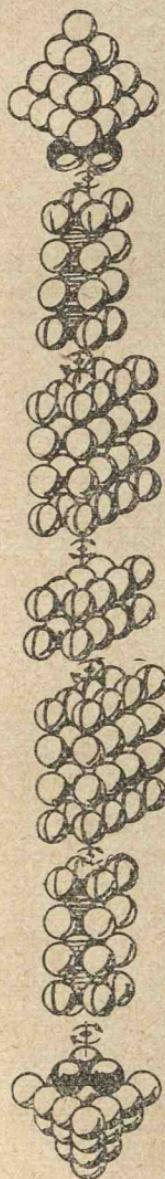


Fig. 336 et 337.
Hypsulfite de soude,
en plan et dans l'espace.
 $S^2O^3Na^2$.

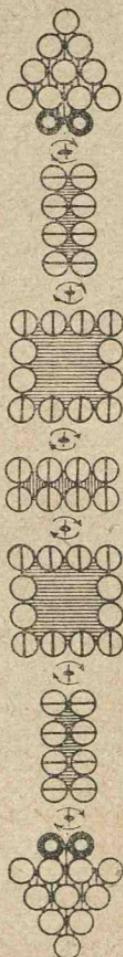
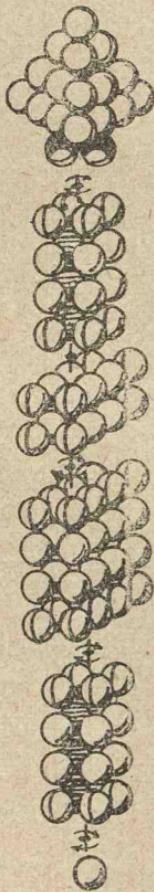


Fig. 338.
Sulfate acide
de potassium.
 SO^4KH .



Fig. 339.
Bisulfite
de sodium.
 SO^3NaH .



globe. Les carbonates solubles sont peu fréquemment rencontrés surtout le carbonate de potasse qui est déliquescent. On connaît pourtant de toute antiquité le carbonate de soude ou natron (fig. 340)

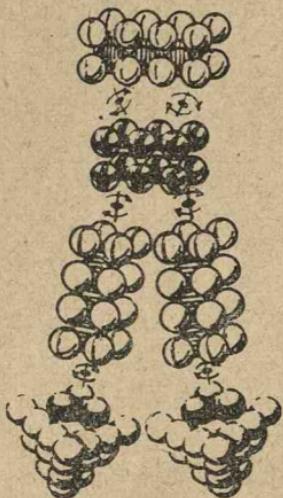


Fig. 340.
Perspective.
Carbonate de sodium.
Natron. CO_3Na_2 .

dans les efflorescences des lacs d'Égypte et de Hongrie. Le bicarbonate d'ammoniaque se trouve également en petites masses dans les couches de guano.

Parmi les carbonates insolubles, le plus important de beaucoup est le carbonate de chaux ou calcaire qui peut cristalliser sous deux formes : la calcite et l'aragonite (fig. 341 et 342). Les autres carbonates alcalino-terreux, la giobertite ou magnésite (carbonate de magnésie), la strontianite (carbonate de strontiane), la

withérite (carbonate de baryte) sont également assez répandus.

La smithsonite (carbonate de zinc) (fig. 343) est un des minéraux de zinc les plus recherchés en raison de la facilité de son traitement ; il en est de même de la zinconite qui est un carbonate de zinc hydraté. Les carbonates de cuivre hydratés, la malachite, l'azurite sont également d'excellents minéraux de cuivre.

Dans la famille du fer, on emploie également comme minéraux, la sidérose ou fer spathique, la dialogite ou carbonate de manganèse, plus rarement les carbonates de cobalt (sphérocobaltine), de nickel, ou d'urane (liébigite).

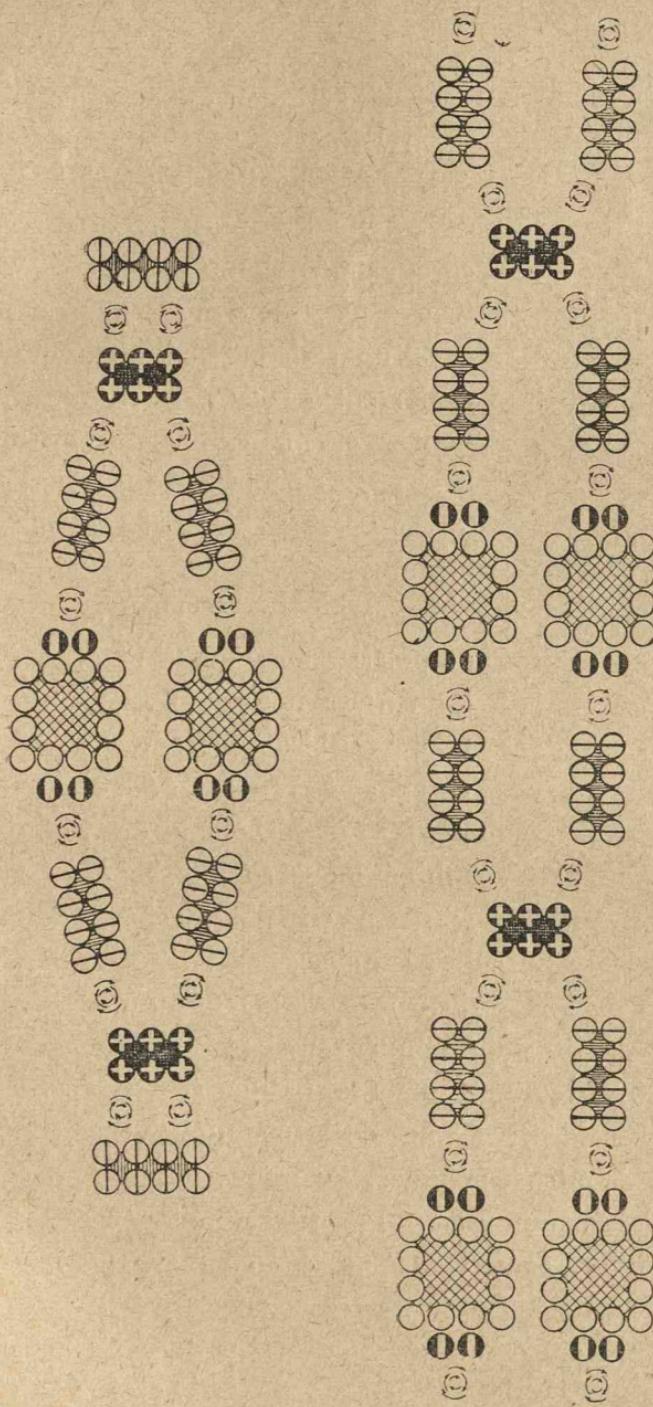


Fig. 341 et 342. — Deux formes possibles du carbonate de chaux (Calcite et aragonite). CO₃Ca.

Les terres rares forment également quelques carbonates naturels.

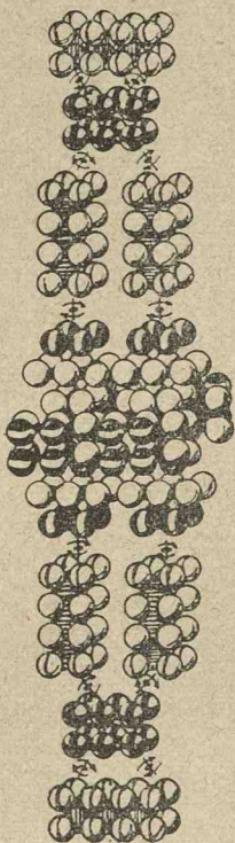


Fig. 343.
Carbonate de zinc
(Smithsonite).
 CO_3Zn .

industriel comme matière première des industries de la chaux, de la magnésie et des produits barytiques. Le carbonate de plomb basique ou céruse était très employé en peinture avant d'être proscrit en raison de sa toxicité. Les autres carbonates artificiels de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt, de

Dans la famille du carbone, le produit naturel le plus important est le carbonate de plomb (cérusite) que l'on trouve parfois en masses importantes. C'est un carbonate basique. On trouve également à l'état naturel un carbonate neutre et un carbonate encore plus basique. Dans la famille de l'azote, le seul minéral est le carbonate de bismuth.

Les carbonates solubles d'ammonium, de potasse, de soude sont des produits industriels importants. Il en est de même des bicarbonates ou carbonates acides (fig. 344). Le carbonate de lithine, moins soluble, est employé en pharmacie. Les carbonates de chaux, de baryte, de magnésium présentent aussi un intérêt

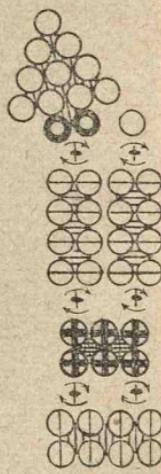
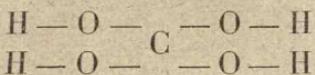


Fig. 344.
Bicarbonate
de soude.
 CO_3NaH .

nickel, d'argent, de cuivre, d'or, d'aluminium n'ont aucune application pratique.

Les carbonates sont au fond des *métacarbonates* ; l'acide orthocarbonique aurait la formule suivante



et devrait être tétrabasique.

On peut leur attribuer deux structures, ce qui pourrait expliquer le dimorphisme de certains carbonates dont le carbonate de chaux est le type (calcite et aragonite).

Les sels *siliciques* qui forment la plus grande partie de l'écorce terrestre présentent une telle complexité que leur étude constitue certainement la partie la plus difficile de la minéralogie. Parmi eux, néanmoins, on peut dégager un groupe qui semble dériver de l'*acide métasilicique* analogue à l'*acide carbonique*. C'est le groupe des pyroxènes dont les représentants unimétalliques sont : l'enstatite SiO_3Mg , la wollastonite SiO_3Ca (fig. 345), la rhodonite SiO_3Mn , la babingtonite SiO_3Fe , dont les formules doivent être doublées.

Les métasilicates alcalins constituent les verres solubles et contiennent le plus souvent une quantité de silice bien supérieure à celle qui est nécessaire pour neutra-

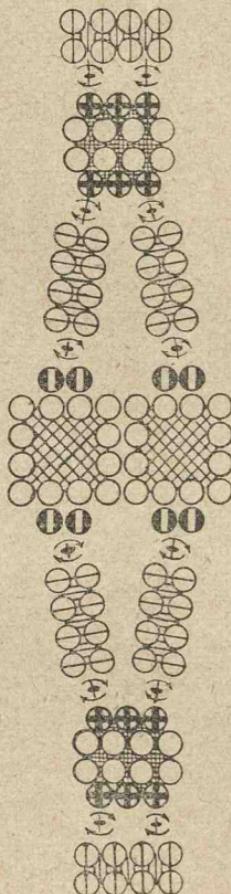


Fig. 345.
Métasilicate de calcium
(Wollastonite).
 SiO_3Ca .

liser le métal : par exemple, le verre soluble de potasse $K^2Si^4O^9$.

Les corps plus élevés de la série du carbone donnent également des métasels à deux valences. Le *titane* constitue une série analogue à celle des pyroxènes, comprenant le geikiélite TiO^3Mg , la perowskite TiO^3Ca , la pyrophanite TiO^3Mn , l'ilménite TiO^3Fe . Il existe également des *métazirconates*, ZrO^3M^2 , des *métastannates* SnO^3M^2 , plus connus sous le nom de stannates, $Sn^5O^{11}M^2$ (métastannates ou parastannates), des *métaplombates* PbO^3M^2 , des *métathorates* $Th^4O^9M^2$, dont la formule est semblable à celle du verre soluble.

Parmi les métaux du groupe du fer, la plupart, principalement ceux de la famille du chrome forment avec d'autres métaux des sels oxygénés bivalents, c'est-à-dire susceptibles de donner trois ions.

Le meilleur type de cette famille de sels est formé par les *chromates* qui forment une transition entre les sels bivalents des deux catégories. L'isomorphisme des chromates alcalins avec les sulfates peut faire supposer qu'ils appartiennent à la même forme. Mais l'hétéromorphisme du chromate naturel, la crocoïse CO^4Pb et de l'anglésite permet d'assigner à ce chromate

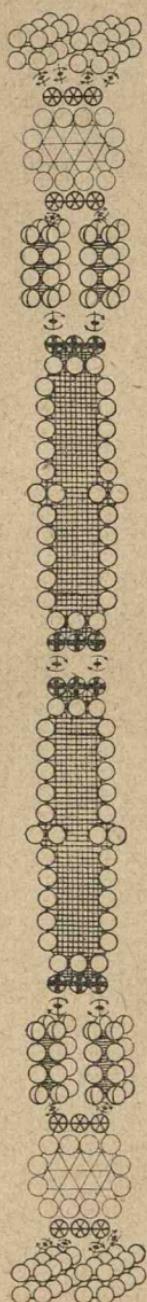


Fig. 346. — Molybdate de plomb (Wulfénite) $(MoO_4Pb)_2$.

la deuxième forme des sels bivalents. On comprend mieux ainsi la formation des sels basiques auxquels appartient la phénicite $(CrO^4)^2Pb(Pb^2O)$.

Les sels de chrome sont utilisés dans l'industrie, soit en raison de leurs propriétés oxydantes (bichromates de potasse, de soude, d'ammoniaque), soit en raison de leur coloration (chromates de plomb, de mercure, d'argent).

Les *molybdates* se rapprochent des chromates comme structure. On trouve à l'état naturel la powellite MoO^4Ca , et la wulfénite MoO^4Pb (fig. 346). Les molybdates, parmi lesquels le molybdate d'ammonium est très employé comme réactif, ont une grande tendance à donner des produits polymérisés $M^2(MoO^4) (MoO^3)^n$.

Il en est de même du *tungstène*. La scheelite WO^4Ca , la stolzite WO_4Pb , la hubnérite WO_4Mn , la ferbérite WO_4Fe , sont des tungstates neutres naturels. Dans les sels artificiels, l'acide tungstique se polymérise le plus souvent et l'on obtient des paratungstates, ou des mét tungstates $M^2(WO^4)(WO^3)^n$ analogues aux molybdates et aux polychromates.

Les *uranates* se rapprochent complètement des sels précédents ; on connaît des uranates neutres UO_4M^2 ; des uranates biacides $U^2O^7M^2$, triacides $U^3O^{10}M^2$, etc...

Les *manganates* sont des sels instables ayant une tendance à se transformer en permanganates. L'isomorphisme des manganates avec les chromates, sulfates, etc., permet de leur assigner la même structure. Il en est de même des *ruthéniates* RuO_4M^2 et des *osmiates* OsO_4M^2 .

Sels à acide tribasique.

Le meilleur type des sels dont le radical acide oxygéné est trivalent est certainement les *phosphates* qui sont les corps de cette catégorie, les plus répandus, les mieux étudiés et les plus importants au point de vue industriel en raison du rôle capital de l'acide phosphorique en agriculture. Les ions H^+ de l'acide phosphorique peuvent être incomplètement remplacés par un ion métallique. On a ainsi les *phosphates monobasiques acides* PO^4H^2M' , les *phosphates neutres ou bibasiques* PO^4HM^2 , et les *phosphates tribasiques* PO^4M^3 .

Parmi les phosphates alcalins, les plus importants sont les phosphates d'ammonium, de sodium, de potassium. Mais les corps les plus intéressants de la série sont certainement les phosphates alcalino-terreux et surtout les phosphates de chaux qui forment la base des engrains phosphorés.

Le phosphate monocalcique, phosphate acide, est le principe le plus actif des superphosphates, dus à l'action de l'acide sulfurique sur les phosphates naturels qui sont tribasiques (fig. 347). Les autres phosphates artificiels ne présentent qu'un intérêt pratique restreint. Presque tous les métaux se combinent avec l'acide phosphorique pour donner des sels simples ou doubles.

A l'état naturel, les phosphates constituent un grand nombre d'espèces minérales plus ou moins isomorphes avec les arsénates, les antimonates et les vanadates. Dans la nomenclature minéralogique courante, les dénominations n'ont pas exactement la même valeur

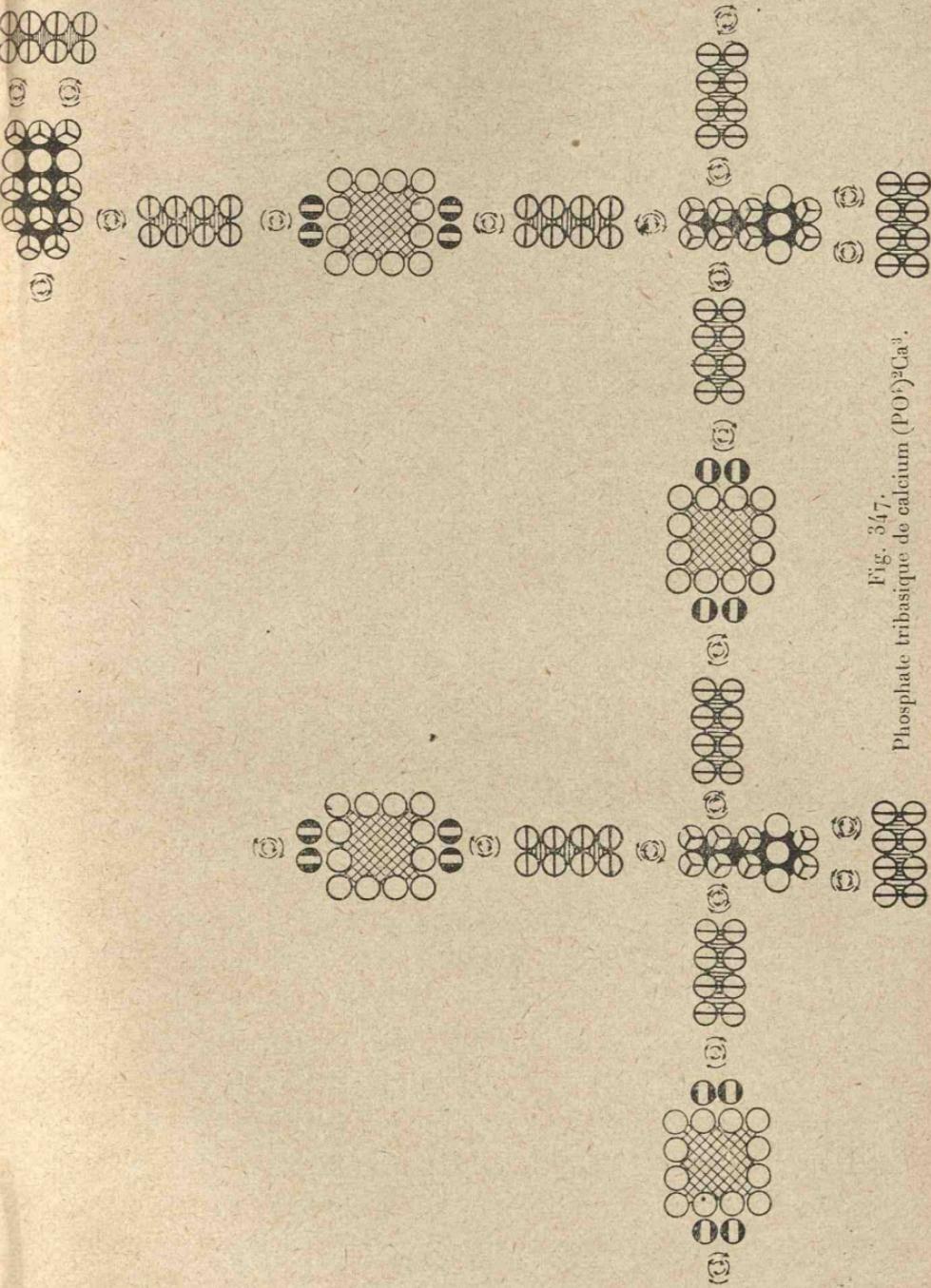


Fig. 347.
Phosphate tribasique de calcium $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$.

qu'en chimie ; ainsi on distingue sous le nom de phosphates acides tous ceux dans lesquels il reste quelques ions H^+ non saturés, de phosphates normaux, ceux dans lesquels tous les ions H^+ sont remplacés par des ions métalliques, de sels basiques ceux dans lesquels le métal est, en outre, combiné à un nombre plus ou moins grand d'ions OH^- .

Parmi les phosphates naturels acides nous pouvons citer le minéral anhydre : la monétite (Ca) et les minéraux hydratés, la newbéryte PO^4MgH , la brushite PO^4CaH et la martinite $(PO^4)^2Ca^3H^2$. Les minéraux normaux les plus importants sont parmi les phosphates anhydres le xénotime (Y), parmi les phosphates hydratés : la vivianite $(PO^4)^2Fe^3$, la bobierrite (Mg^3), la collophane (Ca^3), l'hopéite (Zn^3), les phosphates d'aluminium : berlinite, callaïnite, minervite, variscite, zépharovichite, gibbsite, ou de fer trivalent : strengite, koninckite.

Les phosphates basiques anhydres comprennent la libéthénite $PO^4Cu(CuOH)$, la dihydrite $(PO^4)^2Cu(CuOH)^4$, la phosphorochalcite $PO^4(CuOH)^3$, l'augélite $PO^4Al^2(OH)^3$, la dufrénite $PO^4Fe^2(OH)^3$.

Les phosphates basiques hydratés se rapprochent des précédents. Citons parmi eux le pseudolibéthénite $PO^4Cu(CuOH)$, la tagilite $PO^4Cu(CuOH)$, l'ehlite $(PO^4)^2Cu(CuOH)^4$, la ludlamite $(PO^4)^4Fe^5(FeOH)^2$, l'éleonorite $PO^4(FeOH)^3$, la béraunite $(PO^4)^4Fe^5(OH)^6$, la cacoxyne PO^4Fe_2OH , et le delvauxite $(PO^4)^2Fe^4(OH)^6$, la wavellite $(PO^4)^2(AlOH)^3$, la turquoise $PO^4Al^2(OH)^3$ et ses variétés (péganite, fischérite), l'évansite $PO^4Al^3(OH)^6$, la sphérite $(PO^4)^2Al^5OH$, la phosphuranite $(PO^4)^2(UO^2)^3$.

Les *arséniates* et les *antimoniates* ont une structure absolument semblables à celle des *orthophosphates*. Il existe des *arséniates* mono, bi, tribasiques.

Parmi les *arséniates* artificiels, l'*arséniate de soude* est

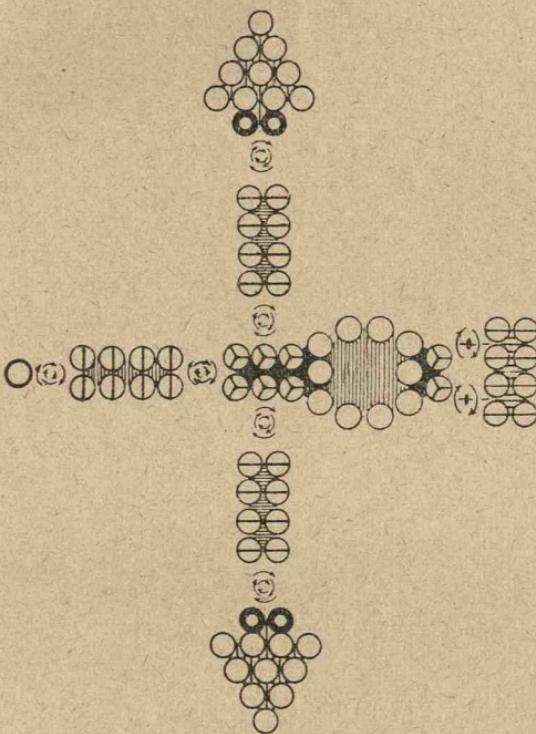


Fig. 348. — *Arséniate de soude. AsO⁴Na²H.*

employé en pharmacologie où il forme la base de la liqueur de Pearson ($\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H}$) (fig. 348). L'*arséniate de plomb* est de plus en plus employé comme insecticide. Les *verts de Scheele* et de *Schweinfurt* sont des *arséniates de cuivre*.

Les *arséniates* naturels forment un grand nombre de minéraux que l'on peut diviser de la même manière que

les phosphates correspondants avec lesquels ils sont le plus souvent isomorphes.

Arséniates acides hydratés : Roesslérite (MgH), haidingerite (CaH), pharmacolite (CaH).

Arséniates normaux hydratés : Hoernésite ($AsO_4^4)^2Mg^3$.

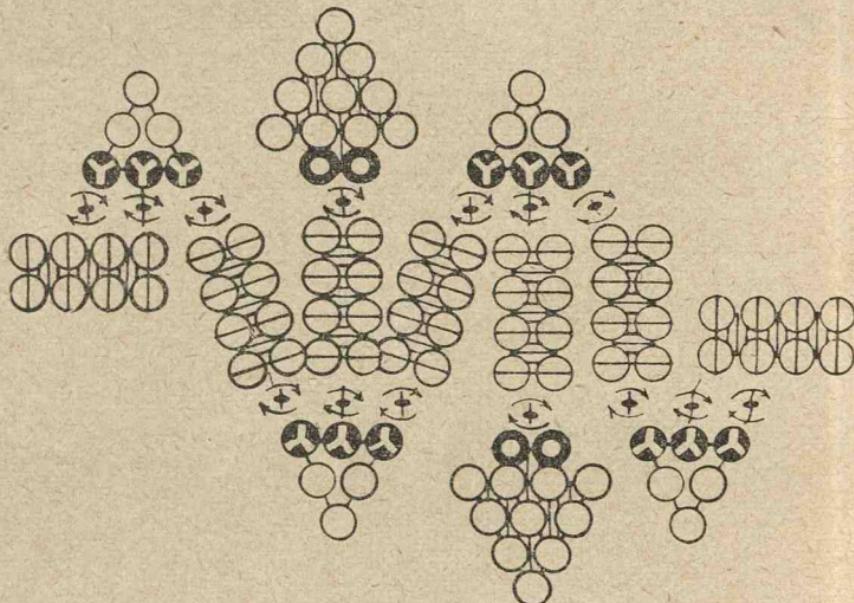


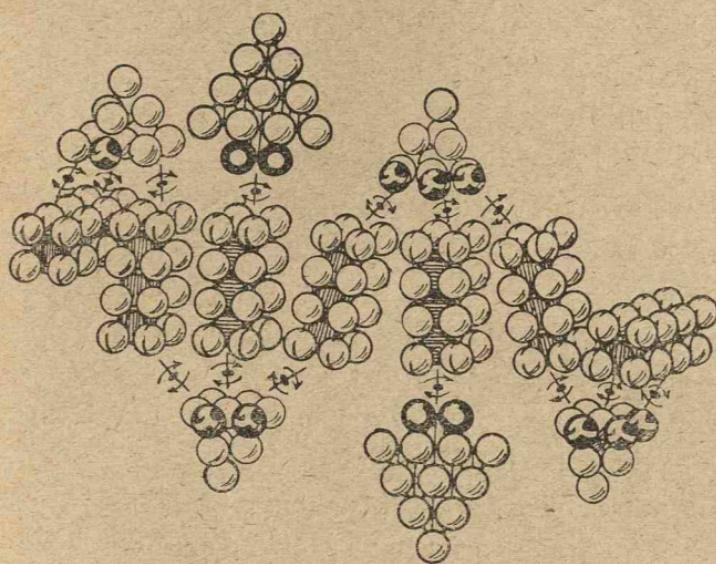
Fig. 349. — Biborate de soude (borax). $B_4O_7Na_2$.

trichalcite (Cu^3), symplésite (Fe^3), scorodite (Fe), érythrine Co^3 , annabergite Ni^3 .

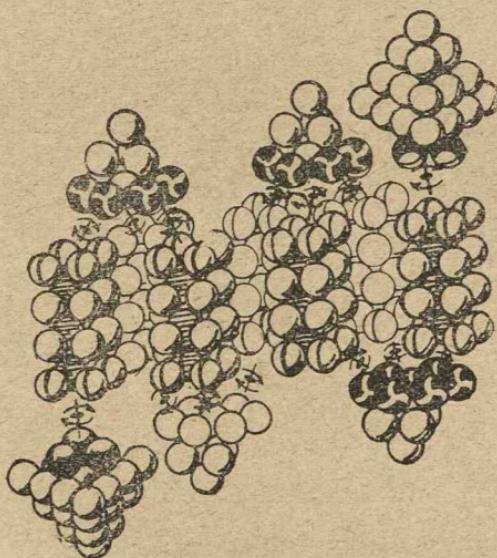
Arséniates basiques anhydres: Olivenite $AsO_4^4(CuCuOH)$, érinite $(AsO_4^4)^2Cu(CuOH)^4$, aphanèse $(CuOH)^3$, adamine $Zn(ZnOH)$, sarkinite $Mn(MnOH)$.

Arséniates basiques hydratés : euchroïte ($CuCuOH$), cornwallite $(AsO_4^4)^2Cu(CuOH)^4$, tyrolite $(AsO_4^4)^2CuCuOH$, chalcophyllite $AsO_4^4(CuOH)^3(CuOH)^2$, pharmacosidérite $(AsO_4^4)^2(FeOH)^3$, hemaïbrite $AsO_4^4(MnOH)^3$.

Les antimoniates naturels sont l'antimoniate de plomb :



Schématique.



Perspective.

Fig. 350 et 351. — Baborate de soude. Deux formes possibles.

monimiolite $(\text{SbO}^4)^2\text{Pb}^3$, d'antimoine SbO^4Sb , les antimo-niates hyperbasiques de manganèse (manganostibite, hématostilbite).

Les sels des acides *vanadique*, *niobique* et *tantalique* se rapprochent aussi beaucoup de la structure des corps précédents et forment une transition avec le groupe suivant. Sauf quelques sels vanadiques employés en médecine, la plupart de ces composés n'ont qu'un intérêt théorique. A l'état naturel, on trouve quelques minéraux de ce groupe la puchérite VO^4Bi , la mottramite VO^4CuCuOH , la stibiotantalite $(\text{NbTa})\text{O}^4\text{Sb}$.

Les autres acides trivalents donnent rarement des sels normaux. L'*acide borique*, en effet, ne donne qu'un petit nombre d'orthoborates de formule $(\text{BO}^3)^2\text{M}'''^3$; le plus souvent, les borates sont des sels d'acides boriques polymérisés échangeant entre eux un certain nombre de valences. Le type de ces borates est le borax, biborate de soude (fig. 349 à 351), excellent solvant des oxydes métalliques et qui est employé à ce titre dans les laboratoires et dans l'industrie. Le borax existe à l'état naturel (tinkal); d'autres polyborates forment également des minéraux tels que les borates de chaux (pandermite, colémanite) et la larderellite, polyborate d'ammoniaque $\text{B}^{10}\text{O}^{16}(\text{AzH}^4)^2$.

Mais, le plus souvent, l'acide borique se présente sous la forme d'acide *métaborique* monovalent qui donne des minéraux se rapprochant des spinelles (voir plus haut).

Les *aluminates*, proches parents des borates, prennent exceptionnellement la forme normale. On a pourtant décrit des aluminates normaux alcalino-terreux.

Sels à acides tétrabasiques.

Les *orthosilicates* sont les meilleurs types des sels dus aux acides tétrabasiques. Ils jouent certainement un rôle incomplètement défini dans l'industrie de la verrerie et des émaux ; mais, surtout, ils offrent un intérêt capital en minéralogie, car ils constituent une classe importante des silicates naturels.

Les *orthosilicates* à un seul élément basique forment la plus grande partie des minéraux appartenant au genre *péridot*. L'*orthosilicate de magnésie* (*forstérite*), de *glucinium* (*phénakite*), de *zinc* (*willémite*), de *fer* (*fayalite*), de *manganèse* (*téphroïte*), forment des types bien définis. L'*orthosilicate de cuivre* $\text{SiO}_4^{\text{4-}}\text{CuH}_2^{\text{2+}}$ (fig. 352) (*dioprase, chrysocolle*) peut-être utilisé comme minéral.

Les silicates alumineux, de formule générale $\text{SiO}_4^{\text{4-}}\text{Al}^{\text{3+}}$, forment plusieurs isomères qui constituent une transition entre les métasilicates et les *orthosilicates*. En effet, l'*andalousite* et la *sillimanite* semblent appartenir aux *orthosilicates* alors que le *disthène*, isomère et isomorphe, paraît appartenir aux métasilicates.

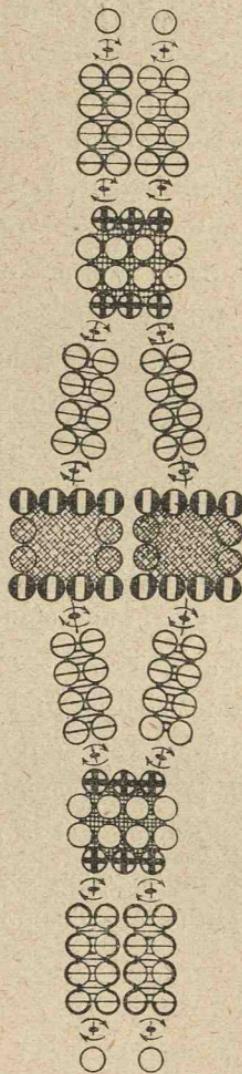


Fig. 352.
Orthosilicate
de cuivre hydraté
(Dioprase).
 $\text{Si}_2\text{O}_4^{\text{4-}}\text{Cu}_2^{\text{2+}}(\text{OH})_2^{\text{2+}}$

Le talc, la kaolinite, la nontronite tiennent le milieu entre les métasilicates et les orthosilicates. La kaolinite et la nontronite se relient franchement à SiO^4 ; le talc relève plutôt de l'acide métasilicique Si^2O^6 également quadrivalent. Les kaolins et les argiles qui forment la matière première des arts céramiques se rapprochent plus ou moins suivant leur pureté de la formule de la kaolinite.

On peut également signaler comme sels à acide quadrivalents les pyrophosphites et les pyrophosphates.

Les autres corps de la série du carbone sont également susceptibles de former des sels à acides quadrivalents, les *orthozirconates*, les *orthostannates*, les *orthoplombates*, dont on a obtenu principalement les sels alcalins.

Quant aux acides oxygénés ayant une valeur supérieure à quatre, ce sont généralement des acides polymérisés dont chaque molécule soudée conserve quelques valences libres. Tels sont les acides *polymétaphosphoriques*, *polysiliciques*, *polymolybdiques*. On obtient ainsi des polyméta-phosphates $(\text{PO}^3)^n\text{M}^n$, des polymolybdates, dont le type est donné par les molybdates alcalins ordinaires de formule $\text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{M}^6$, des polysilicates, des diorthosilicates.

CHAPITRE VIII

SELS DOUBLES

On désigne sous le nom de sels doubles des composés chimiques dont la molécule contient deux éléments basiques différents, unis à un élément métalloïdique ou à un radical acide.

Métalloïde ou radical acide univalent.

Si les halogènes ne possédaient aucune valence secondaire, susceptible d'entrer en action dans des circonstances spéciales, l'existence des sels doubles halogénés serait impossible.

Mais, comme nous l'avons vu, ces atomes possèdent sur la face la plus étendue du tronc de pyramide qui les constitue un électron extra-atomique saturant deux valences. Cet électron peut servir de lien entre deux surfaces semblables, la seconde valence étant neutralisée par l'électron extra-atomique de l'autre atome. Il se produit ainsi un assemblage diatomique bivalent (*fig. 353*) dont les deux valences peuvent se combiner à deux métaux différents et donner ainsi des sels doubles.

Le *fluor* s'unit fréquemment à lui-même de cette façon

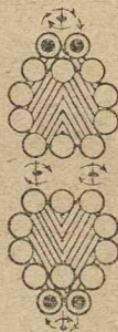


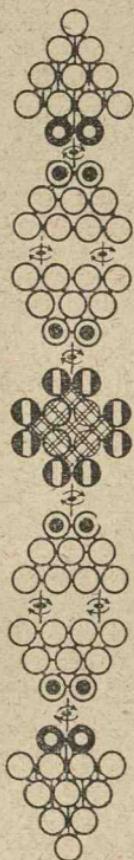
Fig. 353. —
Constitution
d'un groupe
bivalent par
l'union de
deux atomes
d'halogène.
 $\text{Cl} = \text{Cl}$.

et nous avons vu que la formule normale de l'acide fluorhydrique à la température ordinaire était non pas FH, mais F^2H^2 . Le type des *fluorures doubles* est fourni par les fluorures doubles alcalins. On obtient en effet assez facilement un fluorure acide de potassium (fluorhydrate de fluorure de potassium), de sodium ou d'ammonium.

Ce corps est susceptible d'attaquer un autre métal : glucinium, magnésium (fig. 354), baryum, cuivre, cobalt, nickel, chrome, fer, manganèse, uranium, uranyle, aluminium, antimoine, étain, etc.

Parmi ces fluorures doubles, le plus intéressant est le minéral naturel connu sous le nom de cryolite et qui est utilisé comme mineraï d'aluminium. C'est un fluorure double d'aluminium et de sodium Al^2F^6 ($6FNa$) (fig. 355), qui est employé comme fondant de la bauxite dans la métallurgie de l'aluminium. Il existe également quelques autres fluorures doubles naturels plus rares (chiolite, prosopite, pachnolite, thomsenolite, gearsutite, ralstonite, ytrocérite, etc.).

Fig. 354.
Fluorure
double
de magnésium
et de sodium.
 F^2MgNa^2 .



Les *chlorures doubles* se forment de la même manière par l'accolement des deux surfaces du chlore opposées à la surface monovalente. Le type le meilleur de chlorure double est le chlorure de magnésium et de potassium qui constitue la carnallite (fig. 356), sel soluble formant une couche importante des sels de Stassfurt. Il a pour formule $MgCl^2$, KCl .

Signalons également la douglasite FeCl_2KCl , la tachyhydrite $2\text{MgCl}_2\text{CaCl}_2$, la pseudocotunnite PbCl_2KCl . Nous étudierons plus loin les combinaisons du chlore avec les métaux du platine, qui ne forment pas des sels doubles proprement dits, le radical chloroplatiné, iridié, etc., se comportant nettement comme un radical acide.

Les *bromures doubles* sont peu stables et de moindre intérêt que les chlorures doubles dont ils se rapprochent complètement au point de vue de la structure.

Les *iodures doubles* sont plus stables que les bromures. Les iodures doubles de mercure et de potassium (fig. 357), d'argent et de potassium sont les mieux connus.

Mais les sels doubles les plus importants, se rapportant à cette famille, sont les *cyanures doubles* (fig. 358), résultant de la mise en action de l'électron extra-atomique qui neutralise les deux valences de l'atome de carbone.

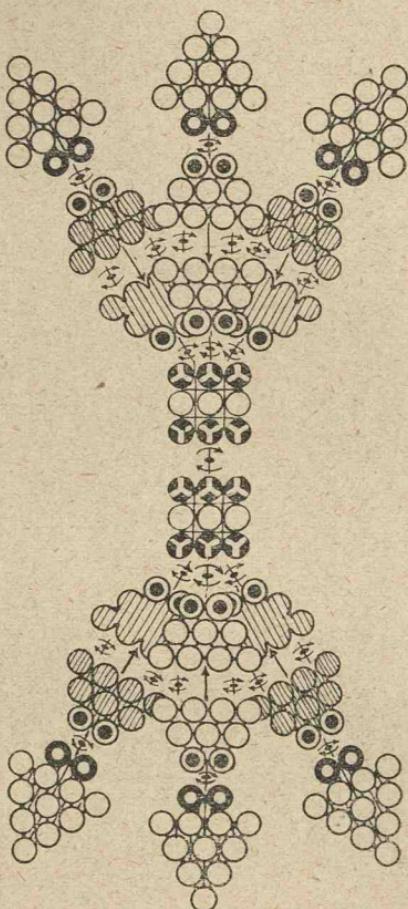


Fig. 355.
Fluorure double d'aluminium
et de sodium (Cryolite).
 $\text{F}^{12}\text{Al}^2\text{Na}^6$.

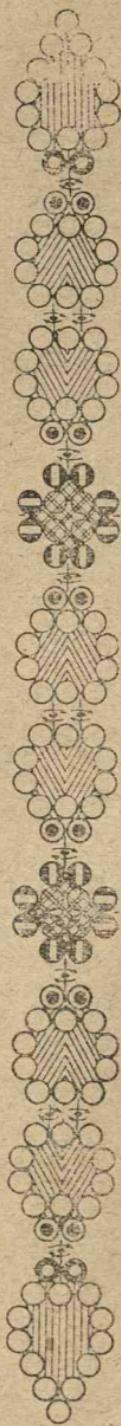


Fig. 356. — Chlorure double de magnésium et de potassium (Carnallite) $(\text{Cl}_3\text{MgK})_2$.

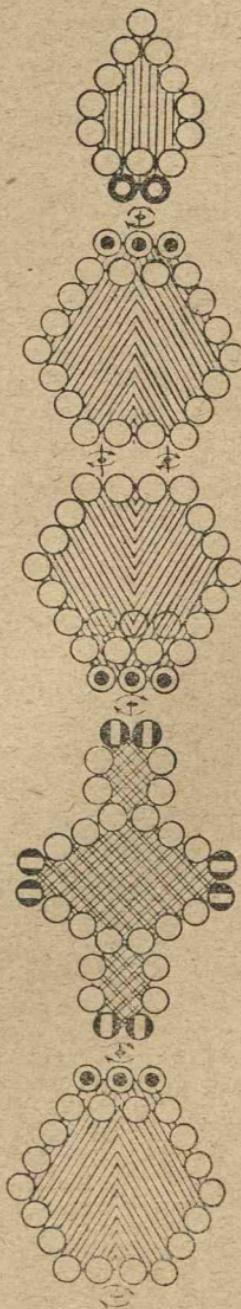


Fig. 357. — Iodure double de potassium et de mercuric. I_3HgK .

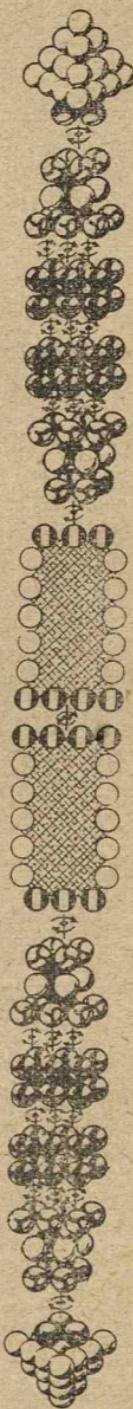


Fig. 358. — Cyanure double d'argent et de sodium. $\text{Cy}^4\text{Ag}^2\text{Na}_2$.

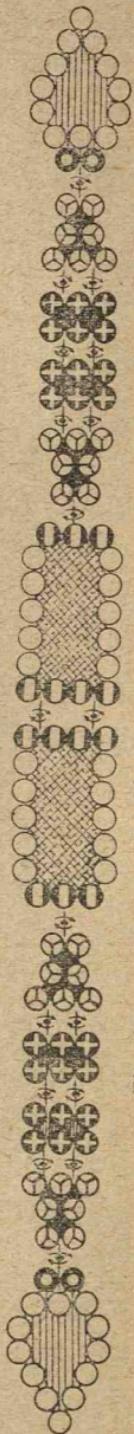


Fig. 359. — Cyanure double d'argent et de potassium. $\text{Cy}^4\text{Ag}^2\text{K}_2$.

La solubilité des *cyanures doubles* permet de les utiliser pour l'extraction des métaux précieux. La formation d'un cyanure double d'or et de potassium est la base du traitement des résidus provenant de la préparation mécanique des minerais aurifères. Ce sel est également employé dans la dorure. Sa composition ne semble pas très exactement définie ; elle paraît être : Au — Cy = Cy — K ; mais il présente cette particularité que l'ionisation se produit toujours au niveau de K et que l'ion négatif est composé de AuCy^2 : cet ion est incolore alors que l'ion Au est jaune. Ce composé est donc sur la limite des sels doubles et des sels à acides complexes. L'auricyanure AuCy^4K est encore plus nettement caractérisé comme appartenant à cette dernière catégorie.

Le cyanure double d'argent et de potassium (fig. 359) est employé dans l'argenture électrolytique. Les cyanures doubles de mercure sont extrêmement nombreux et forment, pour la plupart, des composés bien caractérisés.

Les acides univalents oxygénés donnent rarement des sels doubles. Néanmoins, on a décrit quelques azotates et azotites doubles dont la structure pourrait être comprise de la manière ci-contre (fig. 360), mais dont l'existence réelle n'est pas toujours bien démontrée.

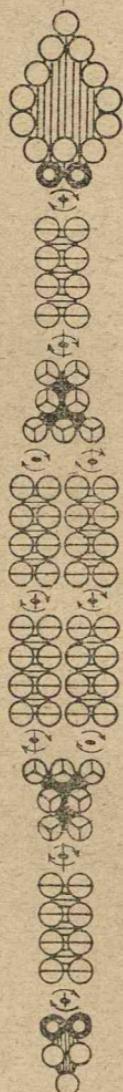
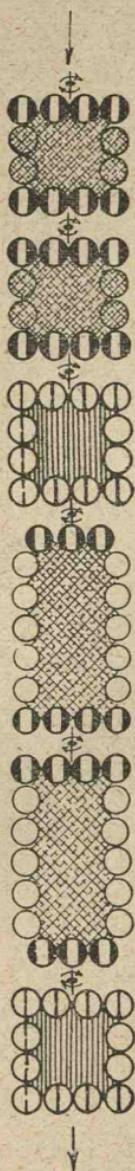


Fig. 360.
Azotate
double
de potassium
et de lithium
 $(\text{AzO}_3)^2\text{KLi}$.



Métalloïdes et radicaux bivalents.

Les métalloïdes et les radicaux bivalents peuvent facilement donner des sels doubles par la combinaison des deux valences avec deux métaux différents.

En partant des sulfhydrates de sulfures, on obtient facilement des *sulfures doubles*. Un des métaux est le plus souvent un métal alcalin : K, Na, AzH⁴, plus rarement un métal alcalino-terreux ; l'autre peut être : Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au ; Fe, Ir, Mn, Co, Ni, Pb, Al, In.

Dans la nature, on trouve, en dehors des sulfosels que nous étudierons plus loin, un certain nombre de sulfures doubles : wurtzite (Zn et Fe), érythrozincite (Zn et Mn), jalpaïte (fig. 361) et stromeyérite (Cu et Ag). On trouve aussi quelques séléniures et tellurures doubles parmi lesquels les plus intéressants sont la naumannite (Pb et Ag) et la petzite, tellurure double d'argent et d'or.

Parmi les sels oxygénés bivalents, les meilleurs exemples de sels doubles sont fournis par les sulfates.

Les *sulfates doubles* les plus simples sont ceux qui forment la série magnésienne, dont le meilleur type est le sulfate double de magnésium et de potassium qui se trouve à l'état naturel à Stassfurth (schönite) (fig. 362) ou dans

Fig. 361.
Sulfure double
de cuivre
et d'argent
(Jalpaïte).
S₂Ag₂Cu₂.

les produits volcaniques (picromérite). Le potassium peut être remplacé par un autre métal alcalin, le magnésium par un autre métal bivalent (Zn , Cu) ou quatrivalent (Fe (fig. 363), Mn , Ni , Co). Il faut, dans ce dernier cas, doubler la formule.

Les aluns, dont quelques-uns présentent une importance industrielle, forment un groupe homogène de sels isomorphes, contenant 24 équivalents d'eau, ce qui indique une forme moléculaire laissant de grands vides entre les atomes. Ils sont tous constitués par un métal trivalent, uni à un autre semblable par deux SO_4^{2-} , et dont la troisième valence est neutralisée par un ion $SO_4^{2-}M^+$. On comprend que ces corps se forment facilement par suite de la difficulté qu'il y a à concentrer sur la même face trois ions SO_4^{2-} . Un d'eux a évidemment une tendance

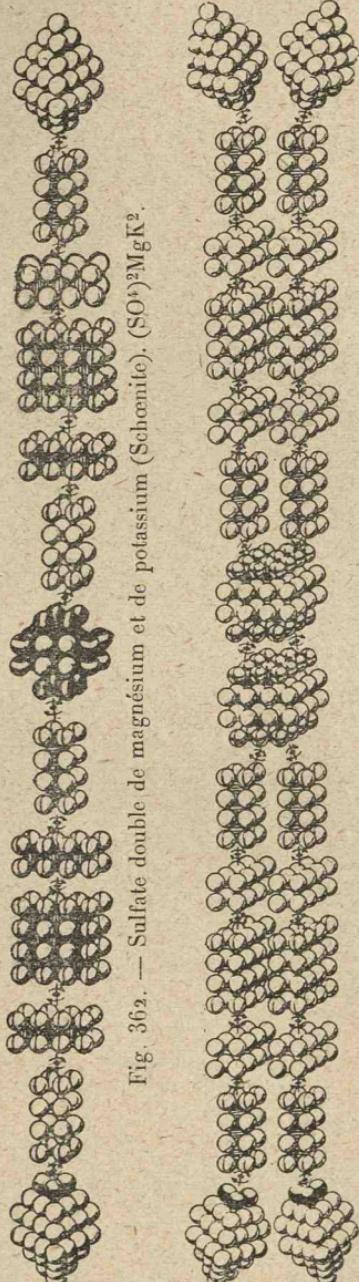


Fig. 362. — Sulfate double de magnésium et de potassium (Schoniger). $(SO_4)^2MgK^2$.

Fig. 363. — Sulfate double de fer et de potassium $(SO_4)^2Fe^2K^4$.

à s'écartier de la ligne droite, ce qui facilite l'adjonction d'un métal univalent à l'autre extrémité. Le métal univalent est le plus souvent K, mais Na, AlH^+ , Rb, Tl, Cs peuvent s'y substituer. Le métal trivalent est le plus souvent l'aluminium (fig. 364) — d'où vient le nom d'alun — mais ce métal peut être remplacé par le fer, le chrome, plus rarement le manganèse, le cobalt, la gallium, le vanadium.

Les sulfates doubles de potassium et de terres rares offrent également un intérêt chimique en ce qu'ils permettent, par leur différence de solubilité, de séparer les terres rares du groupe cérique des terres rares du groupe yttrique.

Les sulfates doubles naturels sont assez nombreux. Quelques-uns sont anhydres : arcanite et glasérite (K, Na), glaubérite (Ca,

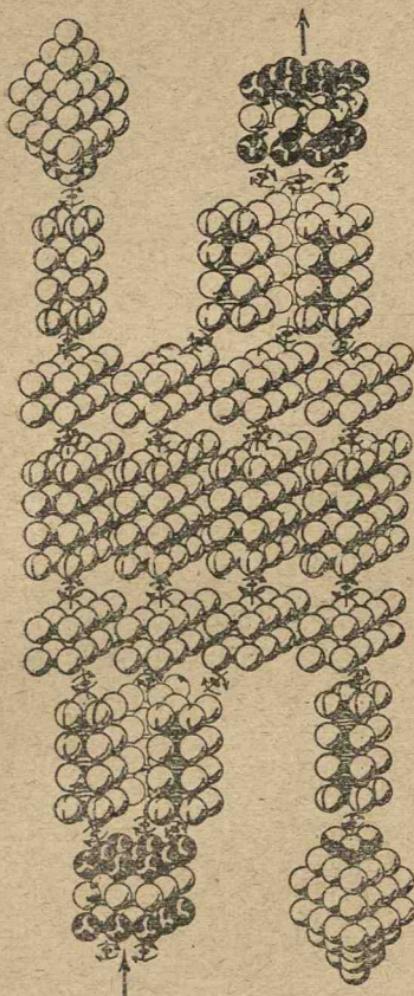


Fig. 364.
Sulfate double d'alumine
et de potassium
 $(\text{SO}_4)^4\text{Al}_2\text{K}_2$.

Na), vanthofsite (Mg, Na), langbeinite (Mg, K), barytocélestine (Sr, Ba), alunite (Al, K), jarosité (Fe, K), natrojarosite (Fe, Na), plumbojarosite (Fe, Pb), lina-

rite (Pb, Cu), pisanite (Fe, Cu), cupromagnésite (Cu, Mg).

D'autres sont hydratés : syngénite (Ca, K), krœhnkite (Cu, Na), blœdite, lœwéite (Mg, Na), léonite, picromérite, schoenite (Mg, K), cyanochroïte (Cu, K), polythalite et krugite (Ca, Mg, K), kalinite, alun (Al, K), tschermigite (Al, AzH^+), ferronatrile (Fe, Na), sidéronatrile (Fe, Na), lœwigite (Al, K), botryogène (Fe, Mg), quéténite (Fe, Mg), lettsomite (Al, Cu), zincaluminite (Al, Zn), woodwardite (Al, Cu).

Les *sulfites* et les *hyposulfites* donnent également un certain nombre de sels doubles. L'usage de l'hyposulfite de soude en photographie est basé sur la solubilité de l'hyposulfite double de Ag et Na (fig. 365).

Les *chromates doubles* sont, en général, composés d'un métal alcalin et d'un métal bivalent, (Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd). Un seul existe à l'état naturel : la vauquelinite (Pb, Cu).

Les *molybdates doubles* ainsi que les tungstates doubles sont très rarement obtenus artificiellement. Parmi les tungstates doubles naturels, on connaît la cuproscheelite (Ca, Cu) et surtout le wolfram, tungstate double de fer et de manganèse qui constitue le minerai de tungstène le plus répandu.

Les *carbonates doubles*, obtenus artificiellement

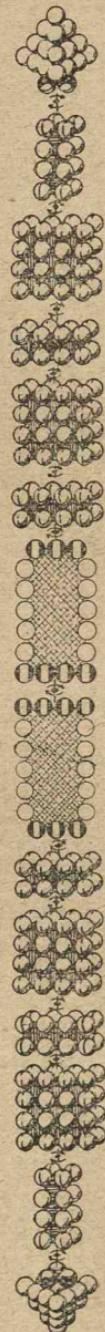
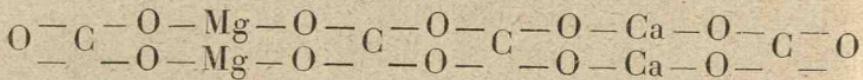


Fig. 365. — Hyposulfite double de sodium et d'argent ($\text{S}^2\text{O}_3^{2-}\text{Na}_2^+$) $\text{Al}_2\text{O}_3^{2-}\text{Ag}^+$.

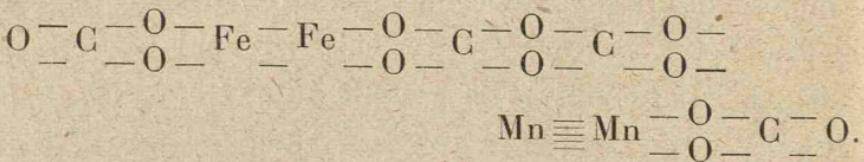
ment, ne présentent qu'un intérêt restreint. Ce sont des sels, en général instables, mal caractérisés, excepté ceux que Sainte-Claire Deville a obtenu par l'action d'un bicarbonate alcalin sur un sel alcalinoterreux, plus rarement sur un sel de zinc, cuivre, nickel, cobalt.

Il existe un certain nombre de carbonates doubles naturels, parmi lesquels le plus important est la dolomie (fig. 366) (Ca, Mg) qui forme de vastes dépôts géologiques. D'autres moins importants sont la breunnérite ou mésithine (Mg, Fe), la sphérosidérite (fig. 367) (Mn, Fe), l'alstonite et la barytocalcite (Ca, Ba), la strontianite (Ca, Sr), la buratite (Zn, Cu), la tarnowizite (Ca, Pb).

La structure la plus vraisemblable à attribuer à ces sels est la suivante :



ou lorsqu'il s'agit de métaux quadrivalents.



L'intérêt de cette structure des métacarbonates consiste en ce qu'elle donne également une représentation satisfaisante des *métasilicates doubles* qui sont extrêmement répandus et présentent une grande complexité, par suite du grand nombre de métaux qui entrent dans la composition de certains d'entre eux.

Cette structure est facile à représenter et à construire

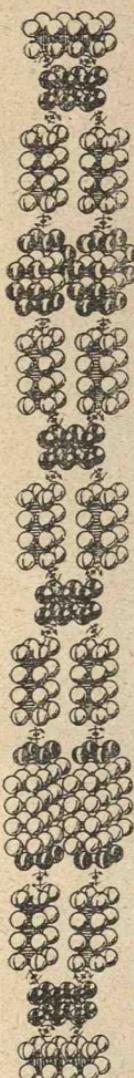


Fig. 366.
Carbonate double
de magnésium
et de calcium
(Dolomite).
 $(CO_3)^4Mg^2Ca^2$.

lorsqu'il s'agit de minéraux contenant des métaux univalents, bivalents ou quadrvallents. Tels sont l'enstatite, la bronzite et l'hypersthène (Mg, Fe), la diopside (Mg, Ca), l'hédenbergite (Fe, Ca), la bustamite (Mn, Ca), la pectolite (Ca, Na²), certaines augites (Mg, Fe, Ca), la schefferite (Mg, Fe, Ca, Mn), la jeffersomite (Mg, Fe, Zn, Ca, Mn), la fowlérite (Mn, Fe, Ca, Zn, Mg). Tous ces minéraux appartiennent au groupe des pyroxènes. Il existe également quelques pyroxènes, contenant de l'alumine, tels que la jadéite (fig. 368) (Al, Na), la triphane (Al, Li). Dans l'aegirine (acmite) et l'urbanite (lindésite), le fer semble également intervenir comme élément tri-valent, ce qui complique un peu la structure et nécessite le doublement de la formule.

Les amphiboles se rapprochent beaucoup des pyroxènes dont ils ne diffèrent que par leur angle de clivage, mais

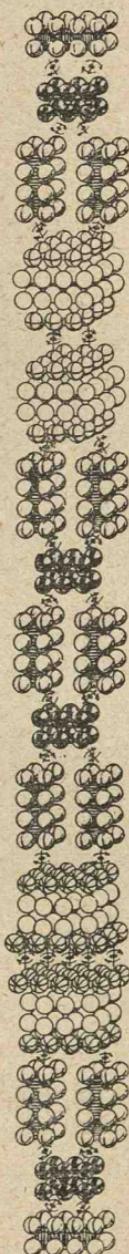


Fig. 367. — Carbonate double de fer et de manganèse (Sphérosidérite) $(CO_3)^4Fe^2Mn^2$.

ont une structure un peu plus compliquée par suite du rapport moins simple entre les éléments constituants. Les

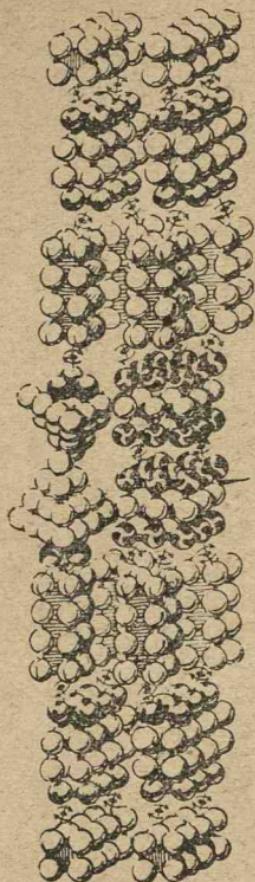


Fig. 368.
Métasilicate double d'aluminium
et de sodium (Jadéite).
 $(\text{SiO}_3)^4\text{Al}^2\text{Na}^2$.

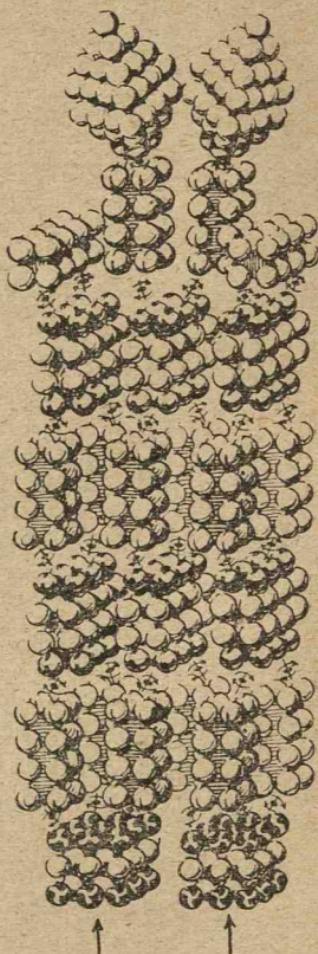


Fig. 369.
Métasilicate double d'aluminium
et de potassium (Orthose).
 $\text{Si}^6\text{O}^{16}\text{Al}^2\text{K}^2$.

principaux minéraux de ce groupe, composés également de métasilicates $(\text{SiO}_3)^4$, sont l'anthophyllite $(\text{MgFe})^4$, la trémolite (jade) (Mg^3Ca) , la hornblende qui présente plusieurs variétés (quelques-unes alumineuses ou ferriques)

dont l'une, l'asbeste ou amiante, est très employée dans les laboratoires et l'industrie $[(\text{MgFe})^3\text{Ca}]$, l'actinote $[(\text{MgFe})^3\text{Ca}]$ dont la smaragdite est une variété, la glaucophane et l'énigmatite que sa composition chimique se rapproche de la jadéite.

Les feldspaths sont également des métasilicates, d'une haute importance géologique. Ils entrent dans la composition des granits, des roches volcaniques, etc., et leur décomposition est la source la plus abondante de la potasse qui entre dans la composition des végétaux. Ce sont des métasilicates d'alumine et d'une autre base (potasse, soude, chaux) dont les principaux types sont l'orthose ($\text{Si}^3\text{O}^8\text{AlK}$) (fig. 369) et ses variétés (sanidine, microcline), l'albite (Al, Na), l'oligoclase (Al, Ca ,

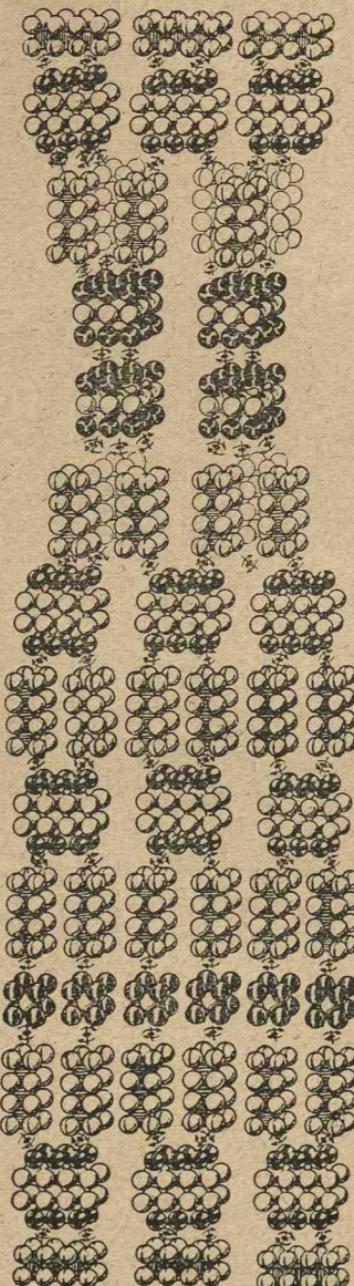


Fig. 370. — Métasilicate double d'aluminium et de glucinum (Béryl, Émeraude) $(\text{SiO}_4)^{12}\text{Al}^4\text{Gl}^6$.

Na) et ses variétés (andésine, labrador), l'anorthite (Al, Ca) et la celsiane (Al²Ba).

Aux feldspaths, certains auteurs rattachent le groupe des wernérites (couséranite, dipyre), méionite, sarcolite,

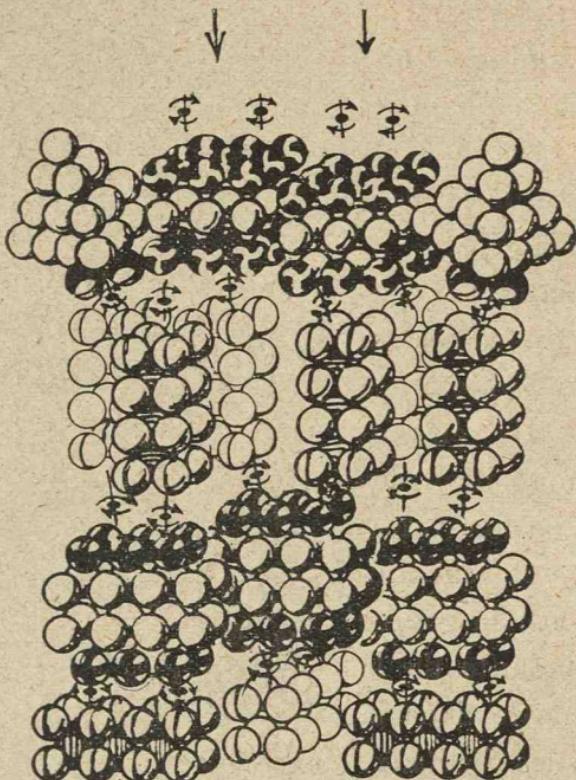


Fig. 371. — Métasilicate double d'aluminium et de potassium (Mésotype).
 $(\text{SiO}_3)^3\text{Al}^2\text{K}^2$.

marialite, qui sont également des silicates doubles d'alumine et d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et que leur formule très compliquée semble rapprocher des métasilicates.

On a également décrit sous le nom de feldspathoïdes divers minéraux formés par des silicates doubles et

dont les principaux sont la leucite, et surtout le béryl (*fig. 370*) (SiO_3^3) 6 Al^3Be^3 .

Parmi les produits de décomposition de roches, se trouvent quelques silicates doubles hydratés auxquels on a donné le nom de zéolithes.

Certains appartiennent aux métasilicates. La natrolite ou mésotype (*fig. 371*) est l'espèce minérale de ce groupe la plus répandue. Près d'elle, se rangent la mésolite (AlAlO , Na^2) qui forme un intermédiaire entre le minéral précédent et la scolésite (AlAl^2OHCa), l'éditionite dans laquelle Ca est remplacé par Ba, la ganophyllite (AlMn). L'analcime (AlNa) et la bavénite (AlCa) sont des silicates neutres ; l'apophyllite (Ca^4KH^+), la faujasite (AlNaCaH^2), l'épistilbite ($\text{Al}^4\text{Ca}^2\text{H}^6$), l'heulandite (*fig. 372*) (Al^2CaH^4), la brewstérite ($\text{Al}^2\text{SeBaH}^4$), etc., sont des zéolithes acides.

Radicaux trivalents.

Parmi les acides tribasiques, les *acides phosphoriques*, *arséniques*, *antimoniques* forment un certain nombre de sels doubles.

Parmi les produits artificiels importants, on peut citer le

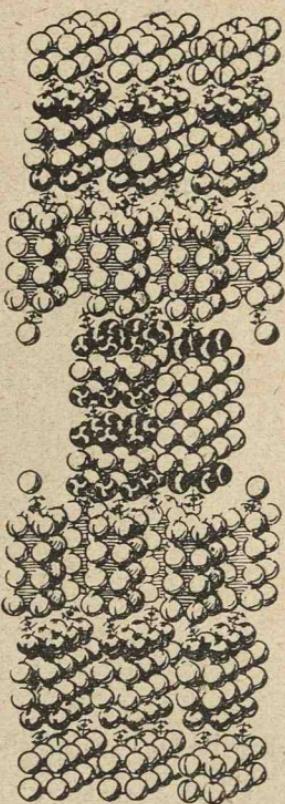


Fig. 372.
Métasilicate double hydraté
d'aluminium et de calcium
(Heulandite) $(\text{SiO}_3^3)^6\text{Al}^2\text{CaH}^4$.

phosphate ammoniacomagnésien $\text{PO}^4\text{MgAzH}^4$ (*fig. 373*), que sa formation facile et son insolubilité relative rendent intéressant en analyse pour doser le phosphore ou le magnésium, et le sel de phosphore $\text{PO}^4\text{AzH}^6\text{NaH}$, phosphate acide double de sodium et d'ammonium, employé dans l'étude au chalumeau. Ce sel existe à l'état naturel sous le nom de

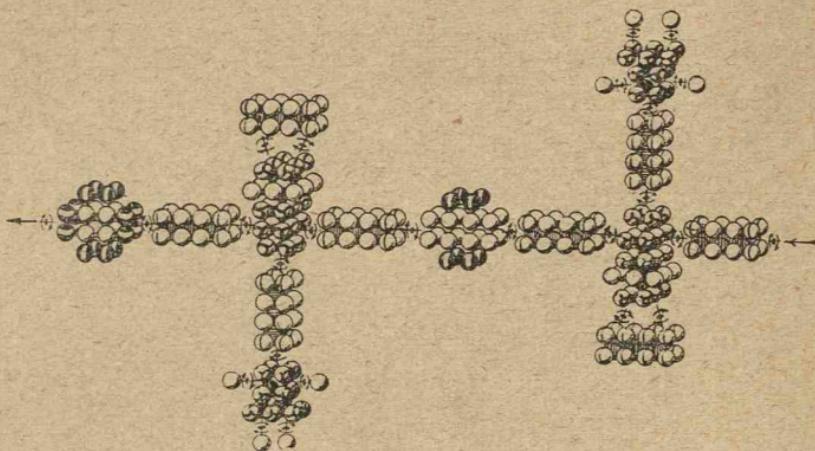
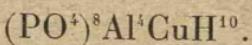


Fig. 373. — Phosphate ammoniacomagnésium $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^2(\text{AzH}^4)^2$.

stercorite ; les autres phosphates acides doubles, composant des minéraux, sont : l'hannayite $(\text{PO}^4)^4\text{Mg}^3(\text{AzH}^4)^2\text{H}^4$, l'hureaulite $(\text{PO}^4)^4(\text{MnFe})^5\text{H}^2$, l'henwoodite



Les phosphates normaux sont très nombreux : citons parmi les sels anhydres : la graftonite $(\text{PO}^4)^2\text{FeMnCa}$, la beryllonite PO^4GlNa (*fig. 374*), la natrophilite (MnNa), la lithiophilite (MnLi), la triphyline (MnFeLi), la monazite (Ce, Li, Di) ; parmi les sels hydratés, la fillowite ou dickinsonite, $(\text{PO}^4)^2(\text{MnFeCaNa}^2)^3$, la fairfieldite (CaMnFe) 3 , la messelite (CaFe) 3 , l'anapaïte (CaFe) 3 , la reddingite (MnFe) 3 .

Les sels basiques anhydres sont aussi largement représentés : l'herdérite $\text{PO}^4(\text{CaGIOH})$, la triploïdite

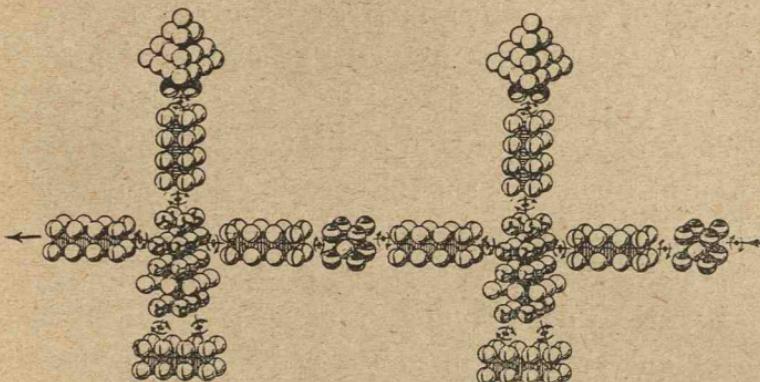
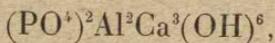
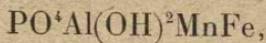


Fig. 374. — Phosphate double de glucinium et de sodium (Béryllonite) $(\text{PO}^4)^2\text{Gl}^2\text{Na}^2$.

$\text{FeMn}(\text{MnFeOH})$, la klaprothine $(\text{PO}^4)^2(\text{AlOH})^2\text{MgFeCa}$, la cirrolite $(\text{PO}^4)^3\text{Al}^2\text{CaOH}$, la tavistockite



ainsi que les sels hydratés : la calcioferrite $\text{PO}^4\text{Fe}^4(\text{OH})^6\text{Ca}^3$, l'éosphorite, $\text{PO}^4\text{Al}(\text{OH})^2\text{MnFe}$, la chladrénite



la chalcosidérite $(\text{PO}^4)^4(\text{FeAl})^2(\text{FeO})^4\text{Cu}$; enfin diverses uranites telles que l'autunite $(\text{PO}^4)^2(\text{UO}^2)^2\text{Ca}$, l'urano-circite $(\text{PO}^4)^2(\text{UO}^2)^2\text{Ba}$, la torbernite $(\text{PO}^4)^2(\text{UO}^2)^2\text{Cu}$.

Les arsénates doubles donnent également des minéraux intéressants. Citons parmi les sels acides hydratés : la wapplérite AsO^4CaMgH , la forbésite AsO^4NiCoH ; parmi les sels normaux anhydres ; la carminite $(\text{AsO}^4)^{12}\text{Fe}^{10}\text{Pb}^3$, la berzeliite $(\text{AsO}^4)^2\text{CaMnMg}$; et les sels normaux hydratés la rosélite $(\text{AsO}^4)^2(\text{CaCoMg})^3$, la brandtite $(\text{MnCa}^2)^3$, la picropharmacolite $(\text{CaMg})^3$, la cabrérite $(\text{MgNiCo})^3$, la

köttigite $(\text{ZnCoNi})^3$, la liskeardite AsO^4AlFe . Citons parmi les sels basiques anhydres : l'adélite $\text{AsO}^4\text{CaMgOH}$, l'arséniosidérite $(\text{AsO}^4)^2\text{Fe}^4\text{Ca}^3(\text{OH})^3$; parmi les sels hydratés : la bayldonite $\text{AsO}^4\text{Cu}(\text{Pb})\text{CuOH}$, la mazapilite $\text{AsO}^4\text{Fe}^4(\text{OH})^6\text{Ca}^3$, la chénevixite $\text{AsO}^4(\text{FeO}^2)\text{Cu}^3$, la cœruleite, $\text{AsO}^4(\text{AlO})^4\text{Cu}$, la liroconite $(\text{AsO}^4)^6(\text{Al}^4\text{Cu}^3)(\text{OH})^{15}$. On peut y joindre les uranites arsénicales, l'uranospinite $(\text{AsO}^4)^2(\text{VO})^2\text{Ca}$, la zeunérite $(\text{AsO}^4)^2\text{VO}^2\text{Cu}$, la walpurgine $\text{As}^4\text{O}^{28}\text{Bi}^{10}(\text{VO}^2)^3$.

Les acides de la famille du *vanadium* donnent également quelques sels naturels doubles : la fergusonite $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}^4\text{Y}$, la sbibiotantalite $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}^4\text{Sb}$, la desclozite, $(\text{VO}^4)\text{PbZn}[\text{Pb}(\text{OH})]$, et la cuprodesclozite $(\text{VO}^4)\text{PbZnCu}(\text{PbOH})$, la volborthite $(\text{VO}^4)\text{CuCa}(\text{CuOH})$, la conichalcite $(\text{As}, \text{P}, \text{V})\text{O}^4\text{CuCaCuOH}$.

Parmi les éléments trivalents de la famille du bore, quelques-uns donnent des sels doubles. C'est ainsi qu'à côté du borax, on trouve quelques *borates doubles* : la boronatrocacite $\text{B}^3\text{O}^9\text{CaNa}$, la franklandite $\text{B}^6\text{O}^6\text{CaNa}^2$, l'hydroboracite $\text{B}^6\text{O}^{11}\text{CaMg}$, la kaliborite $\text{B}^{11}\text{O}^{20}\text{Mg}^2\text{KH}^2$. La rhodizite est un métaborate double d'aluminium et de potassium. Enfin la pinakiolite, la boromagnésite et la ludwigite sont des borates doubles de manganèse et de magnésie, de magnésie et de fer ou plutôt des mélanges de métaborates et d'oxydes.

Radicaux tétravalents.

Les *orthosilicates polybasiques* naturels, bien qu'un peu moins importants que les métasilicates, présentent néanmoins un grand intérêt minéralogique.

Ce sont d'abord les pérïdots polybasiques de formule $\text{SiO}^4\text{M}''^2$, tels que l'olivine (FeMg), la monticellite (MgCa), la glaucochroïte (CaMn), la knébélite (Fe, Mn), l'hortonolite (FeMgMn), la rœppérite (FeMn, ZnMg), la trimérite (MnGl) ; ou de formule $\text{SiO}^4\text{M}'''^2\text{M}''^2$: phakélite (AlK), eucryptite (AlLi) ; ou enfin de formule $(\text{SiO}^4)^2\text{M}'''^2\text{M}''^2$: danburite (B^2Ca), barsowite (Al^3Ca).

On peut ranger dans cette catégorie toute la famille des grenats, caractérisée par la réunion de trois radicaux $\text{SiO}^{4/7/6}$ à trois atomes métalliques bivalents et à deux trivalents. Tous ces minéraux présentent une structure semblable et, de fait, les molécules ainsi formées présentent une analogie frappante.

Le type du groupe est le grenat ordinaire, l'almandin (Fe^3Al^2) et le grenat de Bohême ou pyrope (Mg^3Al^2) avec un peu de fer trivalent

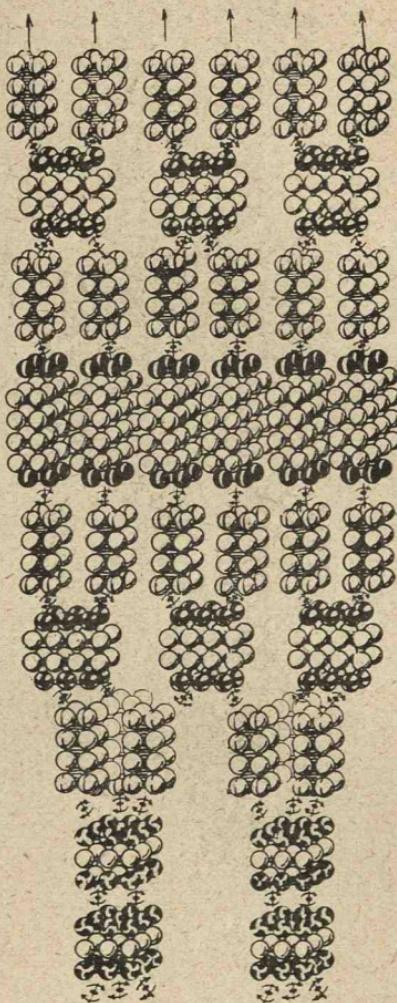


Fig. 375.
Orthosilicate double d'aluminium
et de calcium (Grossulaire)
[$(\text{SiO}^4)^3\text{Ca}^3\text{Al}^2$]².

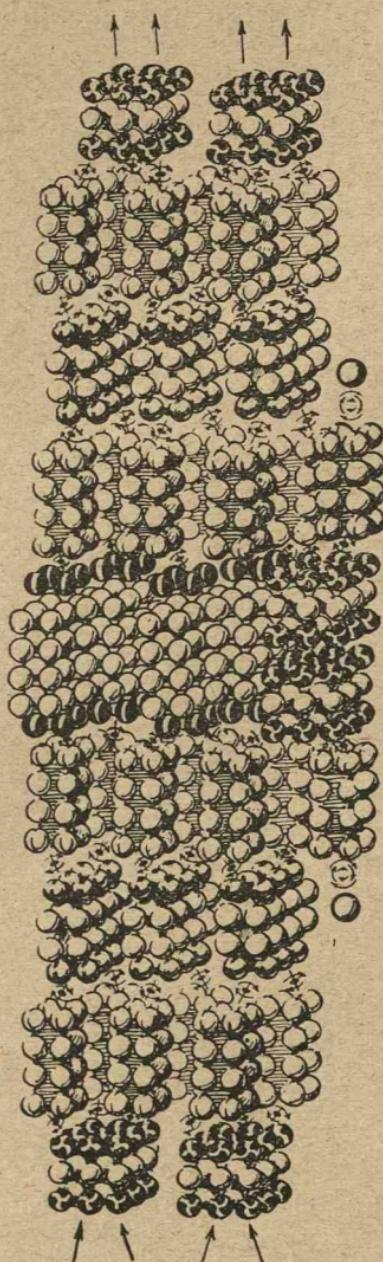


Fig. 376.

Orthosilicate double hydraté d'aluminium et de calcium (Épidote). $[(\text{SiO}_4^4)^3\text{Al}^2\text{Ca}^2(\text{OH})]^2$.

et de chaux. D'autres espèces sont constituées par la grossulaire (Ca^3Al^2) (fig. 375), la spessartine (Mn^3Al^2), l'ouawarowite (Ca^3Cr^2), la topazolite (Ca^3Fe^2) dans les variétés mélanites de laquelle la silice est parfois remplacée par l'acide titanique.

Près des grenats, peuvent prendre place les épidotes (zoïsite, clinozoïsite, hancoc-

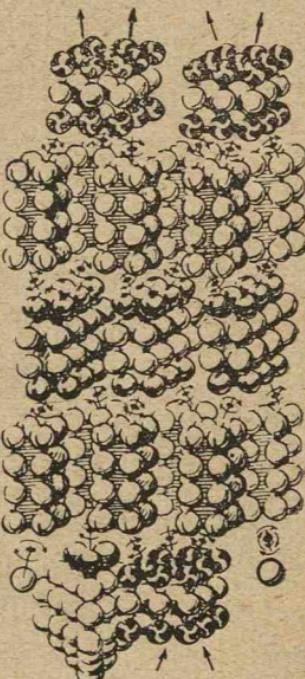


Fig. 377.

Orthosilicate double hydraté d'aluminium et de potassium (Mica. Muscovite) $(\text{SiO}_4^4)^3\text{Al}^3\text{H}^2\text{K}$.

kite, piémontite, orthite) ; le type en est l'épidote (fig. 376) dont on peut représenter la structure de la manière ci-contre. On peut aussi en rapprocher la staurotide.

La famille si compliquée des micas appartient aussi aux orthosilicates acides. Les types les plus simples, la muscovite (K) (fig. 377) et la paragonite (Na) sont formés par l'union de trois radicaux quadrivalents SiO_4^4 à trois

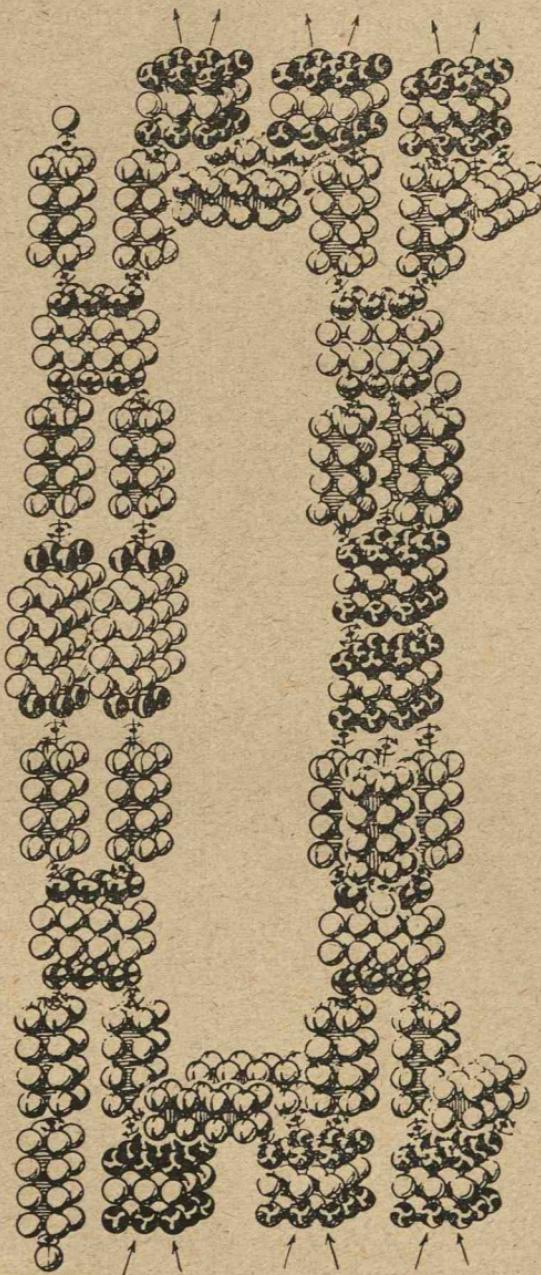


Fig. 378. — Orthosilicate double hydraté de calcium et d'aluminium (Margarite) $(\text{SiO}_4^4\text{Al}^2\text{O}_6\text{Ca}^2\text{OH})_4$.

atomes d'aluminium, deux d'hydrogène et un de métal alcalin. Les biotites et les phlogopites contiennent, en outre, du fer, bi- ou trivalent et de la magnésie,

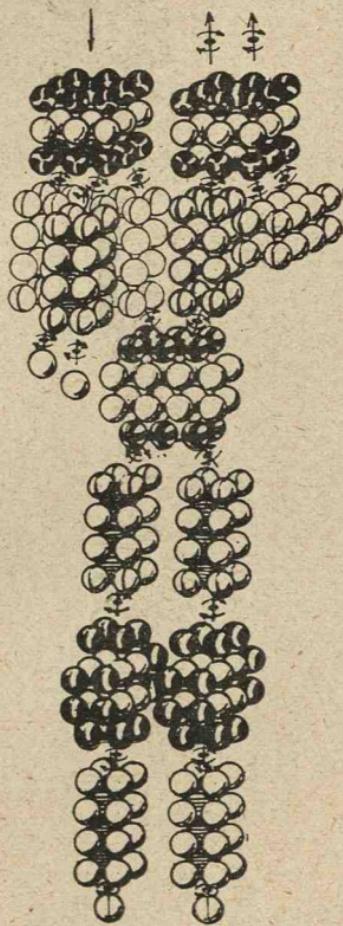


Fig. 379. — Orthosilicate double hydraté d'aluminium et de magnésium (Type de chlorite alumineuse, Amesite), $\text{SiO}_4^4\text{Al}^4(\text{AlO})\text{Mg}^2(\text{OH})_6$.

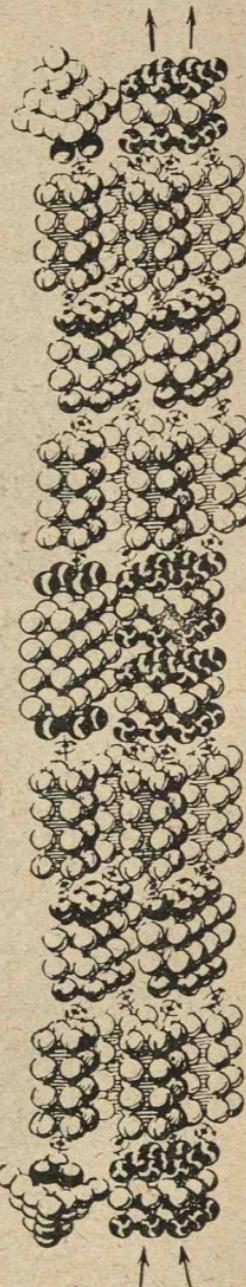


Fig. 380. — Orthosilicate triple d'aluminium, de calcium et de sodium (Type de zéolite, Thomsonite), $(\text{SiO}_4^4\text{Al}^4\text{CaNa}_2)$.

mais peuvent être considérées comme ayant la même structure.

Près des micas, se placent les clintonites, caractérisées par une basicité plus grande. Le

type le plus simple est la margarite $\text{Si}^2\text{O}^{12}\text{Al}^4\text{CaH}^2$ à laquelle on peut assigner la structure ci-contre (*fig. 378*). Les autres minéraux de ce groupe présentent sur ce thème des variations plus ou moins accentuées : clintonite, xanthophyllite, brandisite, ottrélite, chloritoïde.

Les serpentines ou chlorites se rapprochent également des micas. Celles dont la structure est le plus facile à représenter sont, bien entendu, celles qui ne contiennent que des métaux bivalents (Mg ou Fe). Telles sont l'antigorite (lamellaire) et la chrysotile (fibreux) qui donne une variété d'asbeste. Ces minéraux sont des orthosilicates de magnésie et de fer de formule à peu près semblable $\text{Si}^2\text{O}^9(\text{MgFe})\text{H}^4$. L'introduction de l'aluminium trivalent complique un peu plus la structure dans les chlorites alumineuses (amésite (*fig. 379*), corindophilite, ripidolite, clinochlore, pennine, etc.).

Les tourmalines semblent être les sels d'un acide très complexe $\text{Si}^4\text{O}^{10}\text{Al}^3\text{B}^2(\text{OH})^4$; il existe des tourmalines lithinifères, magnésifères, ferrifères.

Quelques zéolites, tels que la thomsonite (*fig. 380*) et l'hydronéphéline semblent relever également de l'acide orthosilicique.

Entre les métasilicates et les orthosilicates se placent un certain nombre de minéraux intermédiaires à structure compliquée mais qui semblent davantage se rapprocher des orthosilicates. Tels sont les groupes de la néphéline (néphéline, cancrinite, davyne), de la sodalite (sodalite, noséane, haüyne, outremer), de la cordiérite, de la mélilite (mélilite, gehlénite).

CHAPITRE IX

COMPOSES TERNAIRES ET QUATERNAIRES AUTRES QUE LES SELS DOUBLES

A côté des sels doubles proprement dits qui sont composés d'un radical négatif et de plusieurs éléments positifs, se place une autre catégorie de corps ternaires ou quaternaires dans lesquels *un ou plusieurs éléments positifs sont combinés avec plusieurs éléments ou radicaux négatifs.*

Les cas les plus simples sont fournis par la coexistence dans une même molécule de *deux atomes métalloïdiques univalents*, Cy étant considéré comme tel. Il est à noter que l'asymétrie, provoquée dans la molécule par cette diversité d'éléments négatifs, est d'autant plus sensible que le poids atomique du métal est moindre. Aussi cette structure est-elle plus répandue dans les sels des métaux à poids atomique élevé. Ainsi, on connaît un *fluochlorure* et un *chlorobromure* de baryum (fig. 381) alors que le magnésium, le calcium, le strontium ne donnent aucun composé semblable. On a obtenu également des fluochlorures de plomb, des chlorobromures de Cd, Sn, Pb, Mo, W, Ag, Tl, des chloroiodures de Hg, Pb, Mo, des chloro-

cyanures de Hg et de Pb, des bromoiodures de Hg, Sn, Pb, Mo, des bromo et iodocyanures de Hg.

À l'état naturel, on ne trouve guère que quelques minéraux rares d'argent tels que l'*embo-lite* $\text{Ag}^3(\text{Cl}, \text{Br})$, la microbromite et l'iodobromite $\text{Ag}^3(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$.

En dehors des acides oxygénés, l'*oxygène* intervient assez fréquemment en combinaison avec d'autres métalloïdes. Le plus souvent, il s'agit de métaux polyvalents dont certaines valences sont échangées soit avec O, soit avec OH, et les autres avec un ou plusieurs halogènes, ce sont alors des sels oxyhalogénés. Dans cette catégorie, il faut ranger les *oxyfluorures* de Hg, Cu, Ag, Fe, Mn, Os, Co, Mo, W, U, Pb, Sb, Bi, V, Nb ; les *oxychlo-rures* de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Cu, Fe, Cr, Mo, W, U, Mn, Ru, Os, Co, Ni, Sn, Pb, As, Sb, Bi, V, Nb, Al, Ga, Ce, Za, les *oxybromures* de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Cu, Fe, Ir, Mo, W, U, Sn, Pb, As, Sb, Bi,

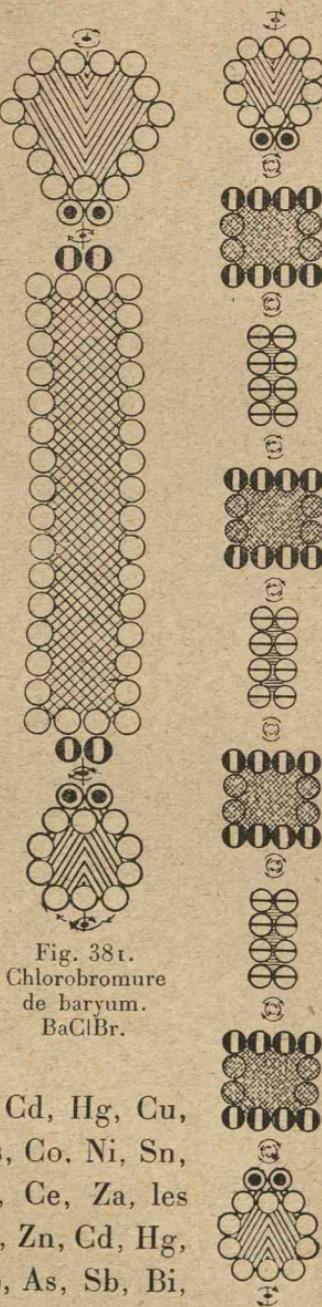


Fig. 382. — Oxychlorure tétracuivre (Atakamite). $\text{Cu}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$.

V, Nb, La ; les *oxyiodures* de Ca, Se, Ba, Zn,

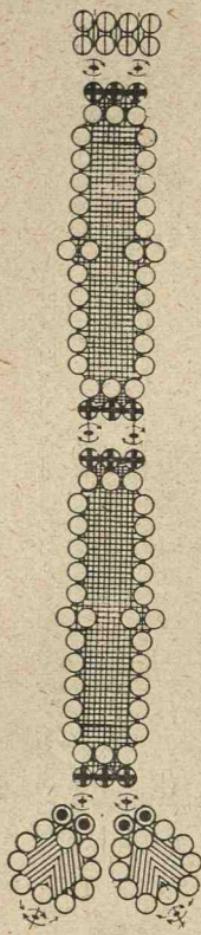


Fig. 383.
Oxychlorure
de plomb
(Matlockite).
 Pb^2OCl^2 .

Cd, Hg, Mo, U, Os, Sn, Pb, As, Sb, Bi, V, les *oxycyanures* de Hg, Ag, Cr, l'*oxychloroiodure* de Pb.

Il existe un certain nombre de minéraux dans lesquels le métal est lié séparément à l'oxygène et à un métalloïde. Tels sont la cérine ($\text{Mg, Ce}^3\text{OF}^4$), la fluocérine, ($\text{Ce, La, Di}^2\text{OF}^4$) et la kœnénite $\text{Al}^2\text{Mg}^5\text{O}^6\text{Cl}^4$. Mais c'est le plomb qui fournit le plus grand nombre de minéraux de cette famille. Il forme la matlockite Pb^2OCl^2 (fig. 383), la mendipite $\text{Pb}^3\text{O}^2\text{Cl}^2$ (fig. 384), la schwatembergite $\text{Pb}^3\text{O}^2(\text{Cl})^2$, la penfieldite Pb^3OCl^4 , la laurionite $\text{PbCl}(\text{OH})$ (fig. 385) la percylite $\text{PbCl}(\text{OH}) + \text{CuOHCl}$, intermédiaire entre la laurionite et l'atacamite $\text{CuOHCl} + \text{Cu}(\text{OH})^2$ (fig. 382).

Avec les métalloïdes bivalents, l'oxygène donne également des *oxysulfures* ($\text{Mg, Ca, Sr, Zn, Hg, Cu, Fe, Mn, Ru, Os, W, U, Co, Ni, Pt, Sn, Sb, Bi}$), des *oxyséléniures* (Hg, Mn, Co).

Parmi ces corps, on peut signaler les *oxysulfures*

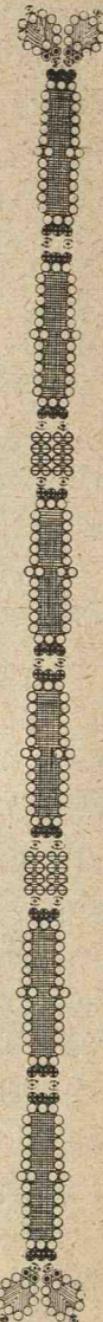


Fig. 384. — Oxychlorure de plomb² (Mendipite) $[\text{Pb}^2(\text{OCl})^2]^2$.

naturels : la voltzine Zn^3S^4O , et le kermès minéral Sb^2S^3O .

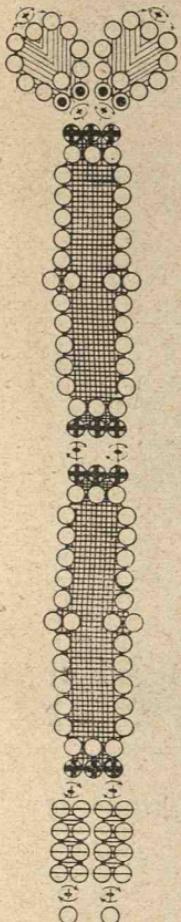


Fig. 385.
Oxychlorure
de plomb
(Laurionite)
 $(PbClOH)^2$.

On a préparé artificiellement des *oxyphosphures* de Zn et de Cu .

Enfin l'oxygène peut avec un métalloïde ou un métal former un radical positif, donnant des composés salins avec les métalloïdes et les acides : tels sont le *sulfuryle*, SO^{2++} (fig. 386), le *thionyle* SO^{++} (fig. 387), le *carbonyle* CO^{++} (fig. 390), le *titanyle* TiO^{++} , le *zirconyle* ZrO^{++} (fig. 391), le *nitrosyle* AzO^+ (fig. 388), l'*azotyle* AzO^{2+} (fig. 389), le *chromyle*, CrO^{2++} (fig.

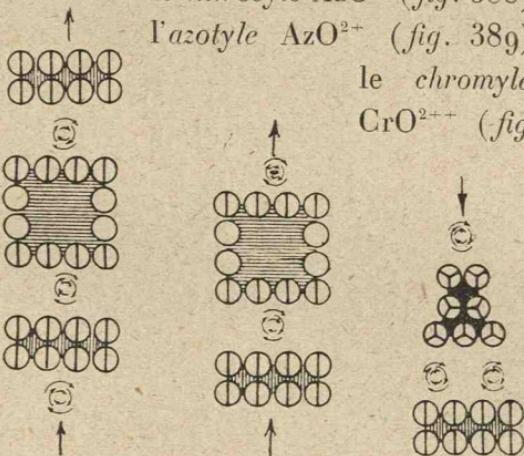


Fig. 386.
Sulfuryle.
 SO^{2++} .

Fig. 387.
Thionyle
 SO^{++} .

Fig. 388.
Nitrosyle.
 AzO^+ .

392), l'*uranyle* UO^{2++} , les *osmyles* OsO^{2++++} , et OsO^{3++} . Ces corps se comportent absolument comme des bases métalliques et donnent des sels halogénés, oxygénés, sulfurés, etc.

Dans les oxysels halogénés, le soufre peut se substituer

à l'oxygène et donner des *chlorosulfures* (Cd, Hg, W, Pb (fig. 393), As, Sb, Bi), *bromosulfures* (Pb, As, Sb, Bi), *iodosulfures* (Sn, Pb, As, Sb, Cr). Quant aux *sulfo-cyanures*, ils sont formés par la substitution de S à O, non dans un oxycyanure, mais dans l'acide cyanique.

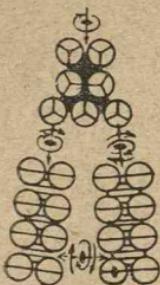


Fig. 392.
Azotyle.
 AzO^{2+} .



Fig. 390.
Carbonyle.
 CO^{2+} .

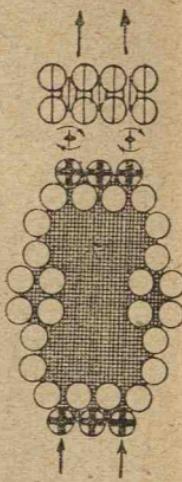


Fig. 391.
Zirconyle.
 ZrO^{2+} .

Signalons également les *chloroséléniures* (Hg, Pb, Bi), *bromoséléniures* (AzH^3) et *chlorotellurures* (Ag) (fig. 394).

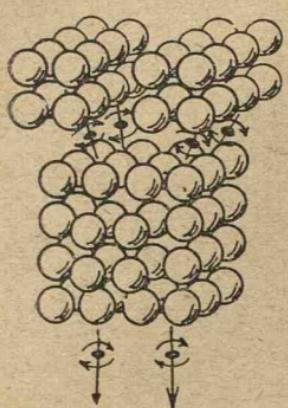


Fig. 392.
Chromyle. CrO^{2+} .

Les éléments univalents peuvent également s'unir à des sels basiques en se substituant à un oxhydryle. Les corps artificiellement préparés suivant cette formule sont peu étudiés ; mais il existe un certain nombre de minéraux naturels qui semblent relever de cette structure. Les plus importants forment le groupe des phosphates

naturels, se rapprochant plus ou moins de l'apatite.

La formule générale de ces minéraux est $[(\text{M}'''\text{O}^+)^3\text{M}''^5\text{M}]^n$

où M''' peut être P, As, V; M'' ; Ca, Ba, Pb, et M; F ou Cl.

Les minéraux ainsi constitués sont parmi les phosphates : l'*apatite* ($M'' = \text{Ca}$; $M = \text{F, Cl}$) (fig. 395, pages 312-313 et 395^{bis}), phosphate de chaux le plus répandu, la *polysphérite* ($M'' = \text{Ca, Pb}$; $M = \text{Cl}$), la *pyromorphite* ($M'' = \text{Pb}$; $M = \text{Cl}$); parmi les arséniates, la *svabite* ($M'' = \text{Ca}$; $M = \text{F, Cl}$), l'*hédyphane* ($M'' = \text{Pb}$; Ca, Ba; $M = \text{Cl}$), la *mimétèse* ($M'' = \text{Pb}$; $M = \text{Cl}$), auxquels on peut ajouter la *vanadinite* ($M''' = \text{V}$; $M'' = \text{Pb}$; $M = \text{Cl}$), la *kampylite* ($M''' = \text{P}$, As; $M'' = \text{Pb}$; $M = \text{Cl}$), l'*endlitchite* ($M''' = \text{As, V}$; $M'' = \text{Pb}$; $M = \text{Cl}$). Les quatre valences métalliques du plomb peuvent être remplacées par un groupe quadrivalent $M''' M$, comme dans l'*amblygonite* PO^4AlLiF , et la *duranomite* AsO^4AlNaF . Certains fluo et chlorophosphates artificiels appartiennent à ce groupe.

Les *wagnérites* sont également des minéraux de même ordre. La *wagnérite magnésienne* a pour formule $\text{PO}^4\text{Mg}(\text{MgF})$ (fig. 396);

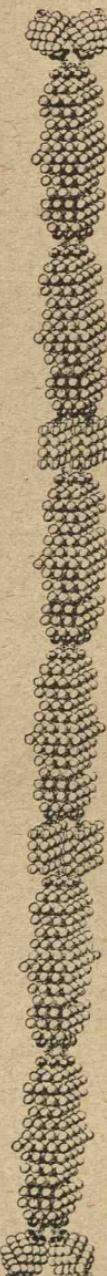


Fig. 393. — Chlorosulfure de plomb ($\text{Pb}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$).

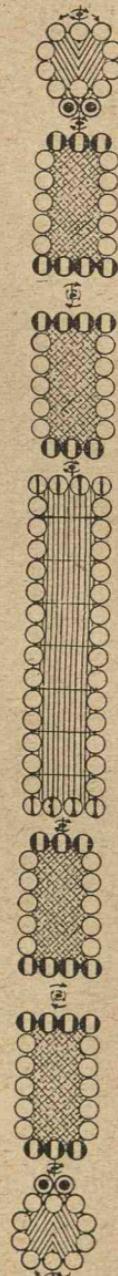


Fig. 394. — Chlorotellure d'argent, Ag_2TeCl_3 .

la triplite $\text{PO}_4^4(\text{FeMn})(\text{FeMn})\text{F}$ et la tilasite ont la même structure. On a préparé artificiellement des fluo et des chloroarsénates de magnésium.

La boracite $\text{B}^{16}\text{O}^{30}\text{Mg}^7\text{Cl}^2$ (*fig. 397*) peut se rapprocher

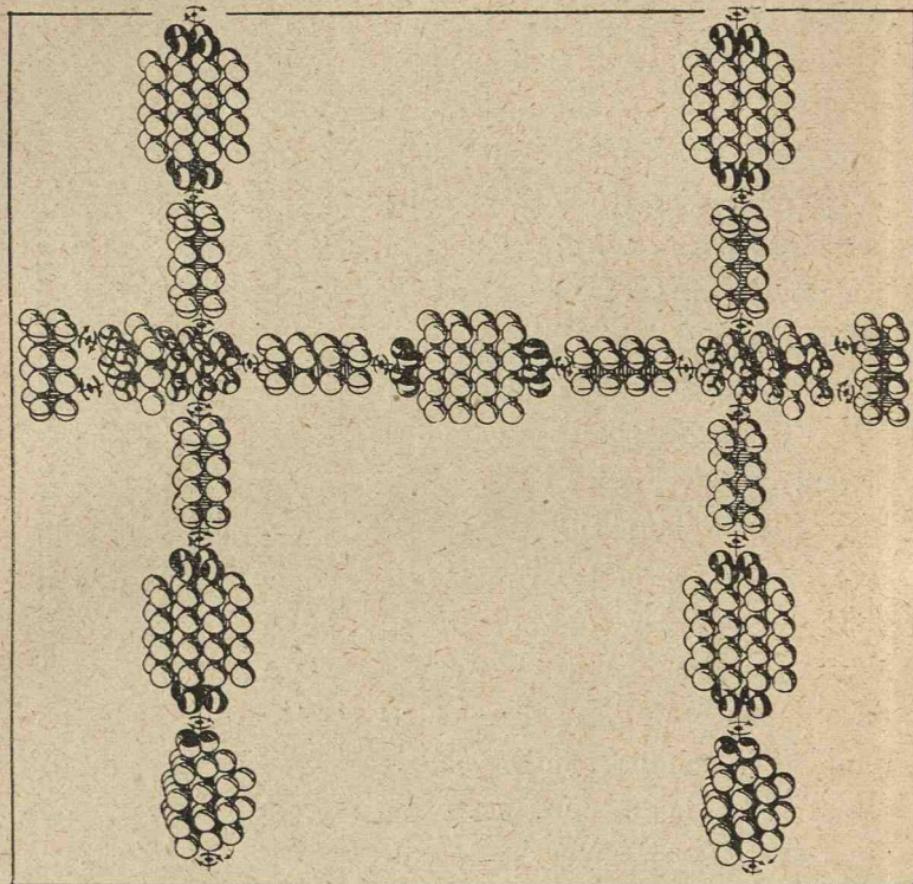


Fig. 395^{bis}. — Détail de la figure 395, pages 312-313.

de ces composés bien que, dans sa structure probable, les atomes de chlore soient unis à des atomes de bore terminaux plutôt qu'aux atomes de magnésium.

Les carbonates forment rarement des composés de cet ordre. Il n'en existe pas à l'état naturel, mais on a préparé

des chlorocarbonates de calcium $(\text{CO}^3)^2\text{Ca}^3\text{Cl}^2$ et des chlоро, bromo, et iodocarbonates de plomb (*fig. 398*).

Les silicates donnent avec les halogènes des composés naturels importants. Le minéral le plus intéressant de ce groupe est la *topaze* (*fig. 399*) qui est un orthosilicate

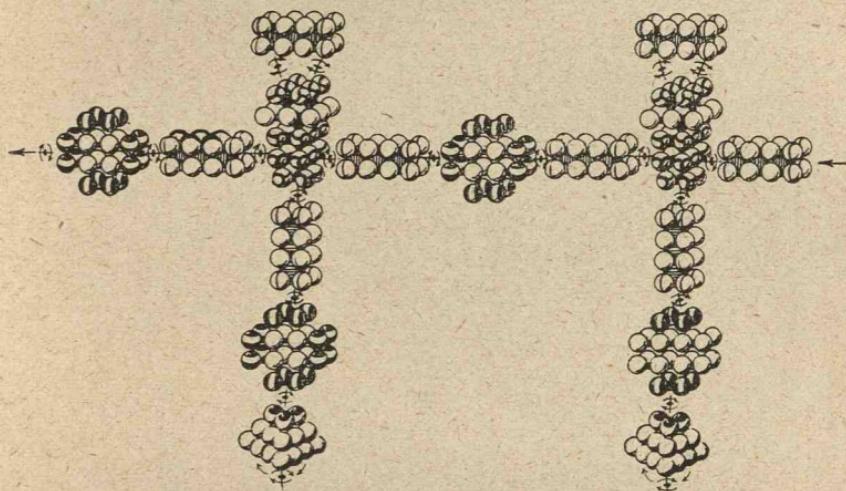


Fig. 396. — Fluophosphate de magnésium (Wagnérite magnésienne) $(\text{PO}^4\text{Mg}^2\text{F})^4$.

fluoré dans lequel le fluor peut être quelquefois remplacé par un oxhydryle, $\text{SiO}^4\text{Al}^2(\text{F}, \text{OH})^2$.

Le groupe des humites (prolectite (*fig. 400*), chondrodite, humite, clinohumite) est formé par des orthosilicates de magnésie fluorée, dans laquelle la chaîne terminée par les atomes de fluor est plus ou moins longue.

Quelques autres silicates plus compliqués contiennent également du fluor : tels sont les micas fluorés (zinnwaldite, cryophyllite, lépidolite), l'idocrase ou vésuvianite

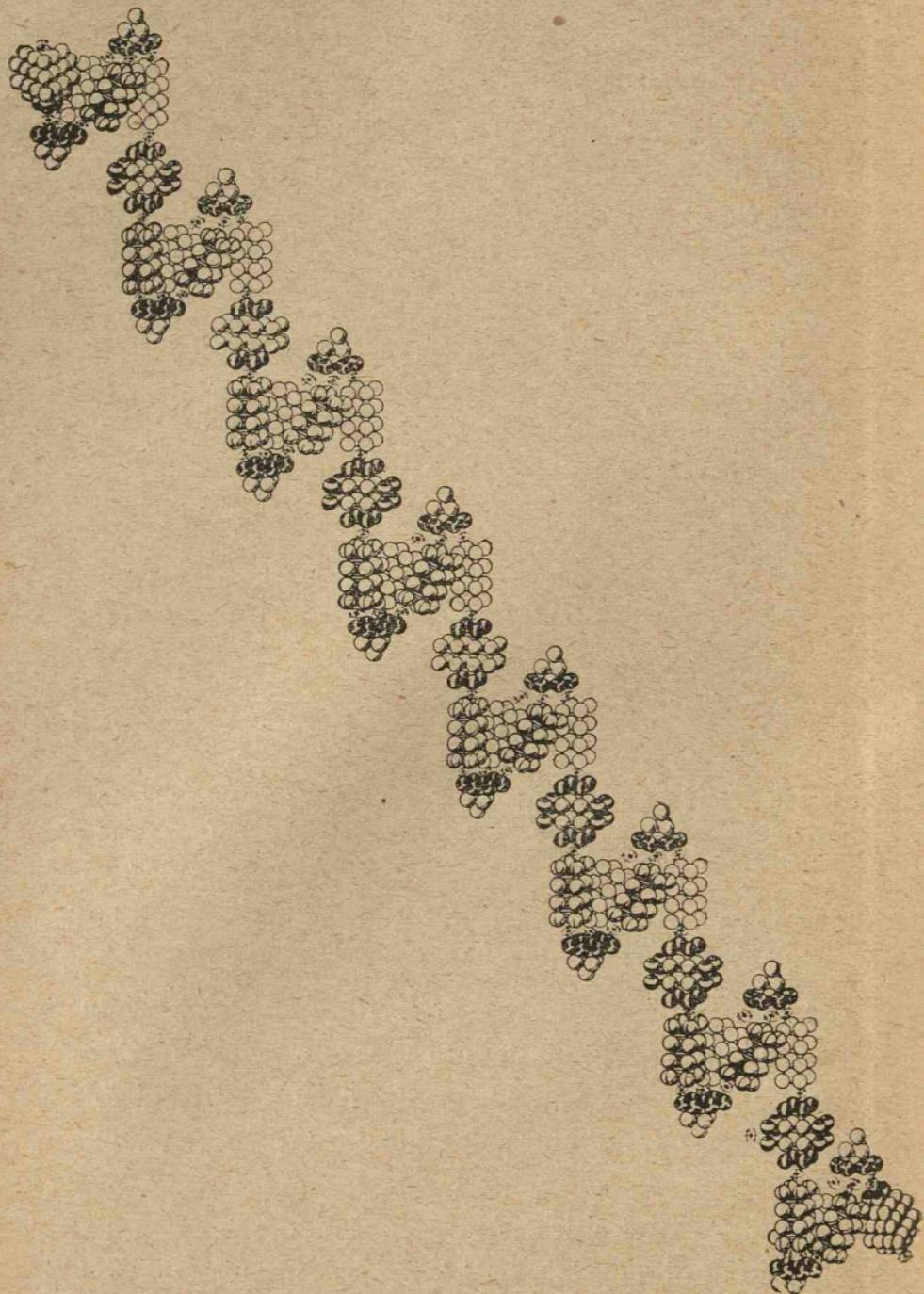


Fig. 397. — Chloroborate de magnésium (Boracite). $B^{16}O^{30}Mg^7Cl^2$.



Fig. 398. — Chlorocarbonate de plomb. $\text{CO}_3\text{Pb}_2\text{Cl}_2$.

$(\text{SiO}_4)^5\text{Al}^2(\text{Al, OH, F})\text{Ca}^6$, la leucomphane $\text{Si}^2\text{O}^6\text{GICaNaF}$ (*fig. 401*), et la métanophane $\text{Si}^3\text{O}^{10}\text{GICl}^2\text{NaF}$.

On a également préparé quelques chlorosulfates (Pb), fluo- et chlorobo-

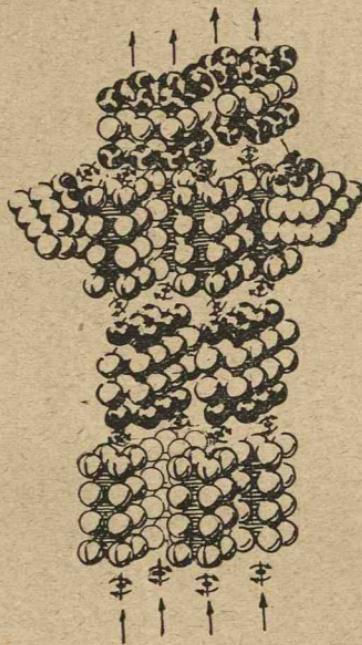


Fig. 399. — Fluosilicate d'alumine (Topaze) $(\text{SiO}_4)^2\text{Al}^2\text{F}_2$.

rates (Pb), chloro-, bromo- et iodosulfocyanates $(\text{Pb})\text{PbCl}^2 = \text{PbCy}^2\text{S}^2$ (*fig. 402*).

Enfin le fluor, le chlore, le brome et l'iode donnent avec le chromyle des composés dans lesquels le chrome peut être regardé comme faisant partie du radical positif

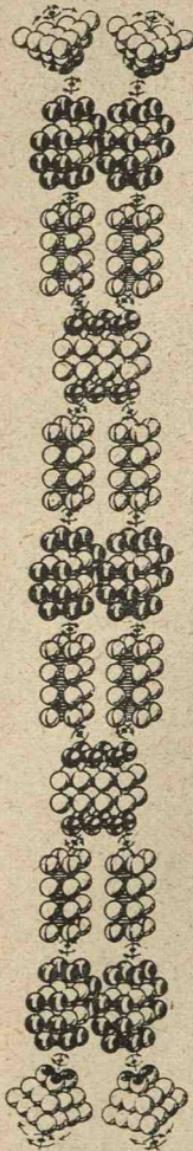


Fig. 400. — Fluorosilicate de magnésium (Proteolite) $[(\text{SiO}_4^4)\text{Mg}^3\text{F}^2]^2$.



Fig. 401. — Fluorosilicate de glucinium de calcium et de sodium (Leucophane) $[\text{Si}^2\text{O}_6^6\text{GICaNaF}]^2$.

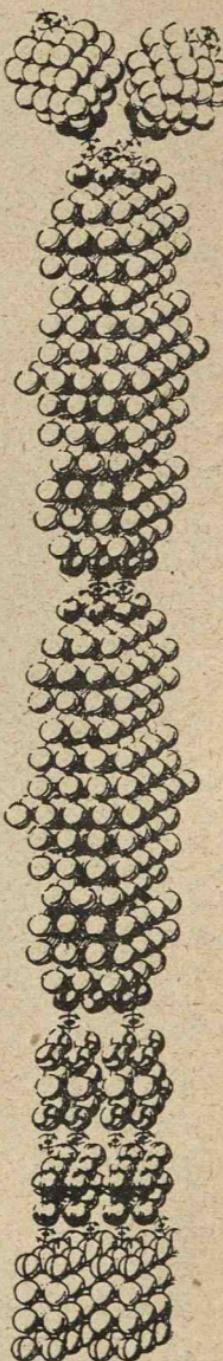


Fig. 402. — Chlorosulfocyanate de plomb. $\text{PbCl}^2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})^2$.

ou négatif suivant la valence mise en action : on a préparé,

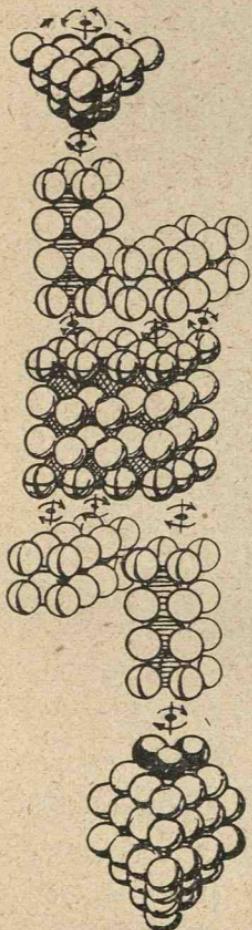


Fig. 403.
Fluochromate de potassium.
 CrO^3FK .

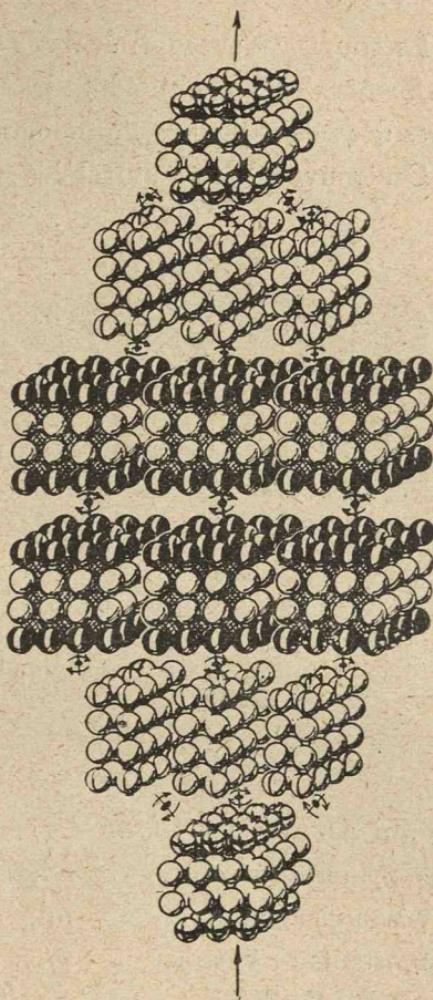
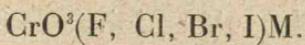


Fig. 404.
Erbescite
 $[\text{FeS}^3\text{Cu}^3]^2$.

en effet, un certain nombre de fluo, chloro, bromo et iodochromates alcalins (fig. 403) de formule



Sulfo-sels.

Le soufre est susceptible de se substituer à l'oxygène et de former des sulfacides dont les sels sont souvent isomorphes des sels oxygénés homologues.

On trouve à l'état naturel des sulfo-sels bien caractérisés

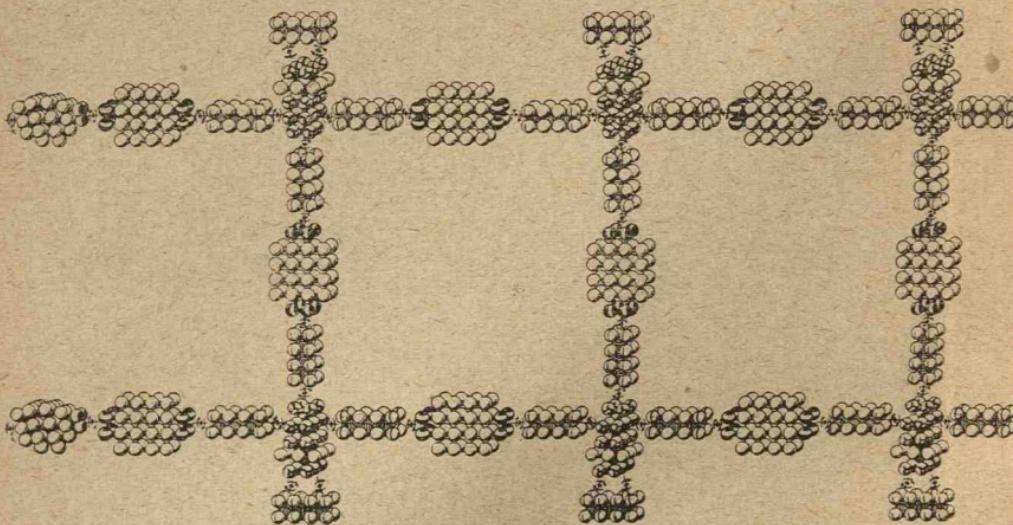
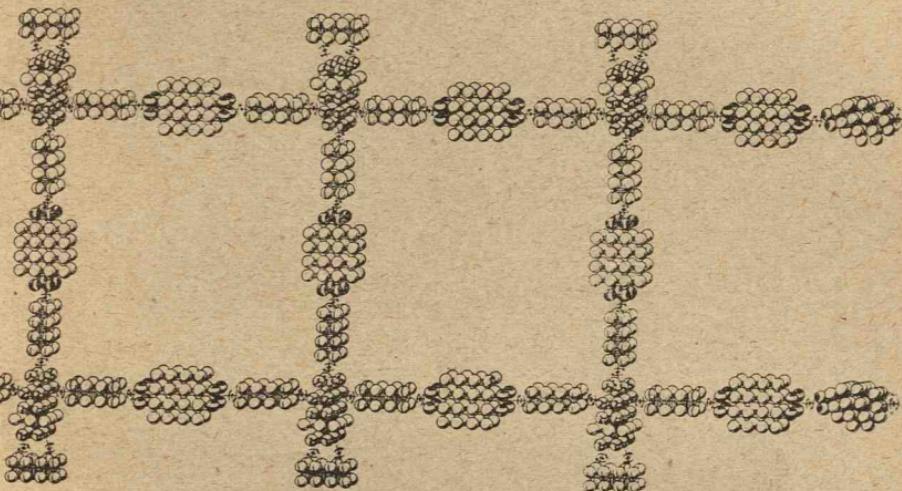


Fig. 395. — Chlorophosphate

ce qui prouve la stabilité de certains de ces composés. Les principaux sont les sulfoferrites et sulfoferrates auxquels appartiennent deux minéraux de cuivre des plus importants : l'érythrite (fig. 404) (Bornite, cuivre panaché) FeS^3Cu^3 et la chalcopyrite (fig. 406) FeS^2Cu ou mieux $\text{Fe}^2\text{S}^4\text{Cu}^2$.

Les combinaisons arséniosulfurées et antimoniosulfurées du fer, du plomb, de l'argent présentent également un intérêt pratique. La plus répandue est le mispickel (fer arsénical) (fig. 406), sulfoarséniate de fer FeAsS .

Les autres minéraux de cette famille sont plus nettement des sulfosels ; parmi eux citons : la berthiérite SbS^4Fe , la zinckénite $\text{Sb}^2\text{S}^4\text{Pb}$, la dufrénoysite $\text{As}^2\text{S}^5\text{Pb}^2$ (*fig. 407*), la jamesonite $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Pb}^2$, la boulangérite $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Pb}^3$, la proustite AsS^3Ag^3 (*fig. 408*). L'étain combiné au soufre donne également un sulfostannate, la



calum (Apatite) $[(\text{PO}_4^3)^3\text{Ca}^3\text{Cl}]^4$.

stannine $\text{SnS}^4\text{Cu}^2\text{Fe}$ (*fig. 409*) ; la germanium peut même quelquefois se substituer à l'étain et donner un sulfogermanate.

Les sulfosels artificiels sont extrêmement nombreux : mais peu d'entre eux présentent un véritable intérêt.

Les sulfosels halogénés sont des combinaisons dans lesquelles la molécule, composée d'un métal bivalent et du soufre, est terminée par un halogène univalent : par exemple les sulfofluorure, sulfochlorure, sulfobromure, sulfiodure de mercure. Il ne s'agit donc pas là d'un

sulfo sel proprement dit. On ne connaît pas en effet de sulfochlorite, de sulfochlorate, etc. On peut néanmoins rapprocher des sulfosels

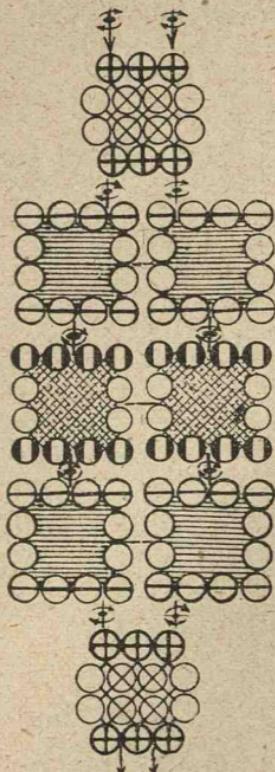


Fig. 405.
Chalcopyrite $[\text{FeS}_2\text{Cu}]^2$.

halogénés les sulfo-cyanures, mieux nommés les sulfocyanates qui sont les homologues sulfurés des cyanates et ont été préparés en grand nombre. Certains

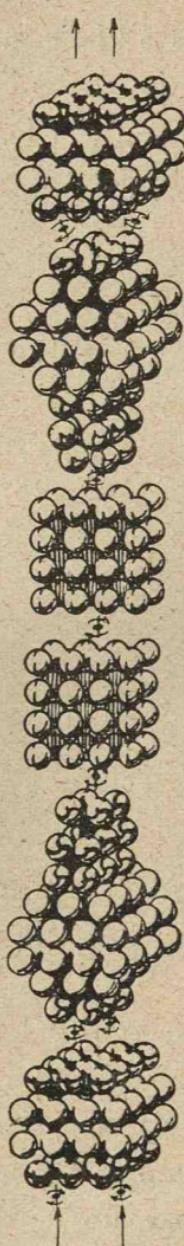


Fig. 406. — Sulfoarsénite de fer (Mispickel) $[\text{FeAsS}]^2$.

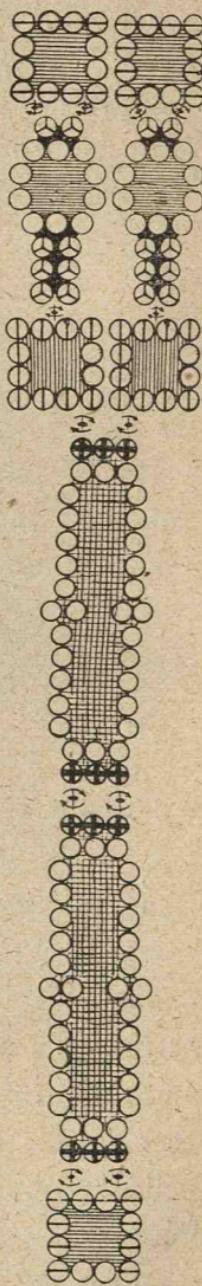


Fig. 407. — Sulfoarsénite de plomb (Dufrénoyite) AsS_3Pb^2 .

sont employés comme réactifs en chimie ou en photographie ; d'autres présentent des particularités curieuses : tel, par exemple,

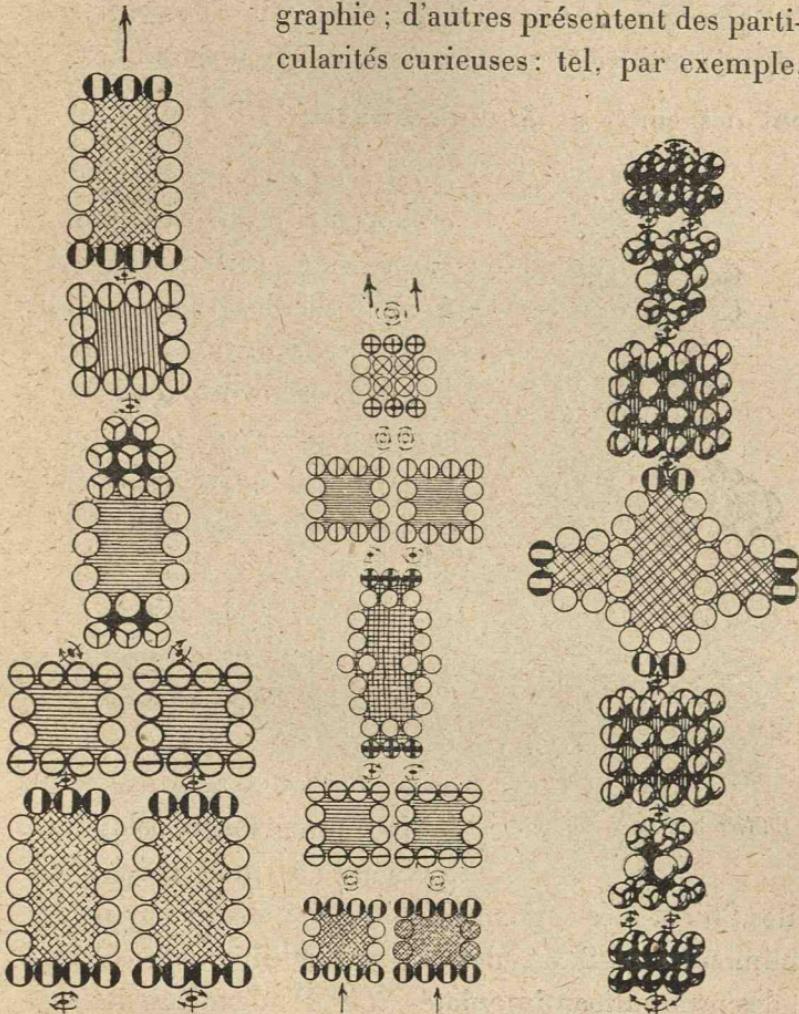


Fig. 408.
Sulfoarsénure d'argent
(Proustite).
 AsS_3Ag_3 .

Fig. 409.
Sulfostannate
de cuivre et de fer.
 $\text{SnS}_4\text{Cu}_2\text{Fe}$.

Fig. 410.
Sulfocyanate
de mercure.
 $\text{Hg}(\text{CaZS})_2$.

le sulfocyanate de mercure (fig. 410) qui constitue le produit connu sous le nom de serpent de Pharaon.

Parmi les corps de la famille du carbone, les sulfosels les plus importants sont les sulfocarbonates qui sont préparés artificiellement comme anticryptogamiques. Ce sont des corps de formule $S=C=S-M$ qui sont au

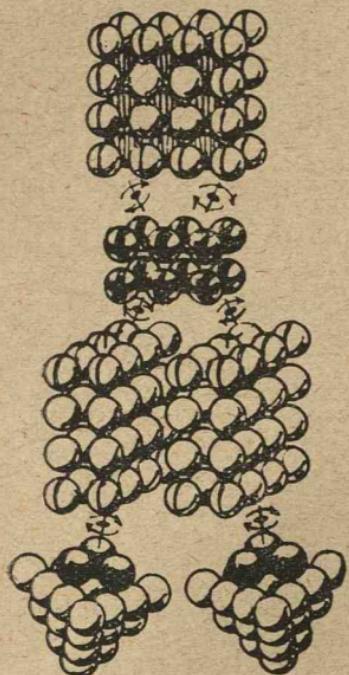


Fig. 411.
Sulfocarbonate de sodium.
 CS^3Na^2 .

sulfure de carbone ce que les carbonates ordinaires sont à l'anhydride carbonique (fig. 411). Les sulfocarbonates et les carbonates sont très analogues. Les sulfocarbonates alcalins sont seuls solubles et légèrement colorés en jaune, l'ion CS^3 étant coloré. Les sulfogermanates, les sulfostannates alcalins et alcalino-terreux sont des sels solubles sans applications pratiques.

Avec les corps de la famille de l'azote, le soufre donne de très nombreux sulfosels, d'un intérêt purement théorique ; on a obtenu des métasulfoantimo-

nites SbS^2M , des sulfoantimonites SbS^3M^3 , des pyrosulfo-antimonites $Sb^3S^5M^4$, des métasulfoantimonates SbS^3M , et des orthosulfoantimonates SbS^4M^3 ; de même des sulfarsénites, métasulfarsénites, méta et orthosulfarséniates. Parmi les corps sulfophosphorés, citons les thiophosphites et les thiophosphates qui sont les sels des acides non isolés : thiophosphoreux PS^3H^3 , thiohypophosphorique $P^2S^6H^4$, thiophosphorique Ps^4H^3 , thiopyrophosphorique $P^2S^7H^4$.

Parfois le remplacement de l'oxygène est incomplet comme dans les sulfoxyantimoniates, sulfoxyarséniates, sulfoxyvanadates, sulfoxyphosphates.

Quelques corps du groupe du fer donnent aussi des sulfosels. Nous avons vu plus haut l'existence des sulfoferrites et sulfoferrates naturels. On a également préparé un sulfoferrite et un sulfoferrate de potassium, FeS^4K^2 et $\text{Fe}^2\text{S}^4\text{K}^2$.

Les éléments de la famille du chrome donnent avec le soufre des sels nombreux. Le chrome intervient sous la forme Cr^2 en donnant des sulfochromates $\text{Cr}^2\text{S}^4\text{M}^2$; le molybdène et le tungstène se combinent par atomes isolés; les sulfomolybdates et les sulfotungstates normaux ont la structure des molybdates et des tungstates répondant à la formule MoS^4M^2 et WS^4M^2 . On connaît également des sulfodimolybdates $\text{Mo}^2\text{S}^7\text{M}^2$ (fig. 412), des sulfotrimolybdates $\text{Mo}^3\text{S}^{10}\text{M}^2$, des sulfomolybdates basiques $\text{Mo}^2\text{S}^9\text{M}^6$, des sulfoxymolybdates : $\text{MoO}^2\text{S}^2\text{M}^2$, $\text{Mo}^3\text{S}^3\text{O}^7\text{M}^2$.

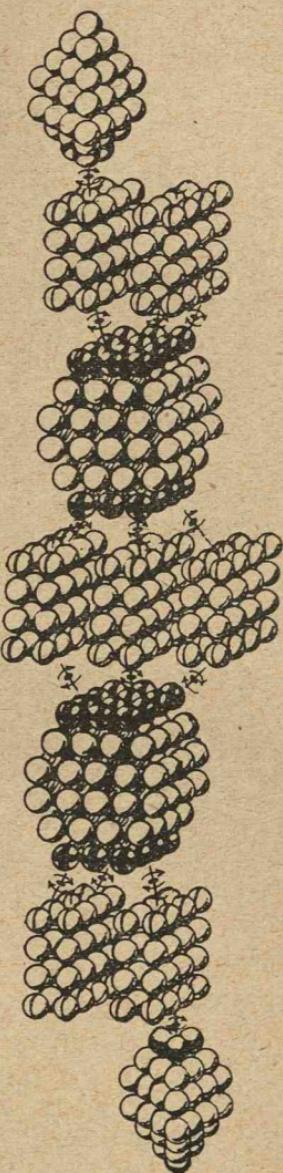


Fig. 412. — Sulfodimolybdate de potassium. $\text{Mo}^2\text{S}^7\text{K}^2$.

Le palladium et la platine donnent également des sulfo-palladites de formule $Pd^3S^4M^2$, des sulfopalladates de formules PdS^4M^4 et PdS^3M^2 , des sulfoplatinates de formules $Pt^2S^6M^2$ et peut-être $Pt^3S^6M^4$.

Composés halogénés.

Au lieu d'un métalloïde bivalent, deux atomes d'un haloïde, accolés par leur grande surface, peuvent remplacer l'oxygène dans ses combinaisons. A côté des sulfosels, on peut donc décrire des composés halogénés analogues dont les meilleurs types sont fournis par les combinaisons dans lesquelles entrent des corps de la famille du carbone.

Les fluosilicates sont le meilleur exemple de ce groupe. Ils possèdent la structure des métasilicates dans lesquels chaque atome d'oxygène est remplacé par deux atomes de fluor.

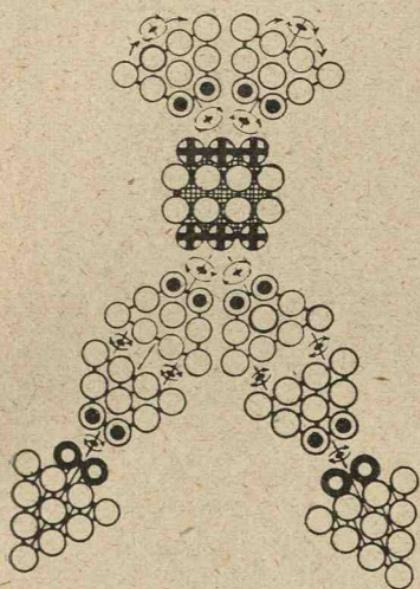


Fig. 413.
Fluosilicate de sodium.
 SiF_6Na_2 .

SiO_3M^2 devient ainsi SiF_6M^2 qui se trouve bien représenté par la structure ci-contre. On a ainsi obtenu des fluosilicates de Li, Na (fig. 413), K, Rb, Cs, AzH^+ , Gl , Mg, Ca, Si, Ba, Zn, Cd, Hg, Cu^2 , Cu, Ag, Fe, Mn, Co, Ni, V, Pb, Th, Tl. On a également préparé des fluotitanates (Na, K, AzH^+ , Zn, Cu, Ag, Mn, Pb) isomor-

phes avec des fluozirconates (Na, K, AgH⁺, MgCa, Zn, Cd, Cu, Mn, Tl) et enfin des fluostannites et des fluostannates (Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Ag, Mn). Plus exceptionnellement Cl² peut remplacer F² dans les chlorotitanates (AzH⁺), chlorozirconates (Na), chlorostannites (fig. 414) et chlorostannates (fig. 415) (Ca, Sr, Ba, Mg). Le brome donne des bromotitanates (AzH⁺) et des bromostannates (Ca, Sr, Mn).

Les atomes d'oxygène qui entrent dans la constitution des acides de la famille du phosphore peuvent être remplacés en tout ou en partie par deux atomes de halogène et principalement de fluor. Parfois, un OH⁻ des acides tribasiques peut être remplacé par un seul atome de halogène. On a ainsi les formules types

(P, As, Sb, V, Nb, Ta)

(F, Cl)⁵ ou ⁷M².

Les corps en F⁵ sont des sels en ites et ceux en F⁷ sont des sels en ates. Les plus caracté-

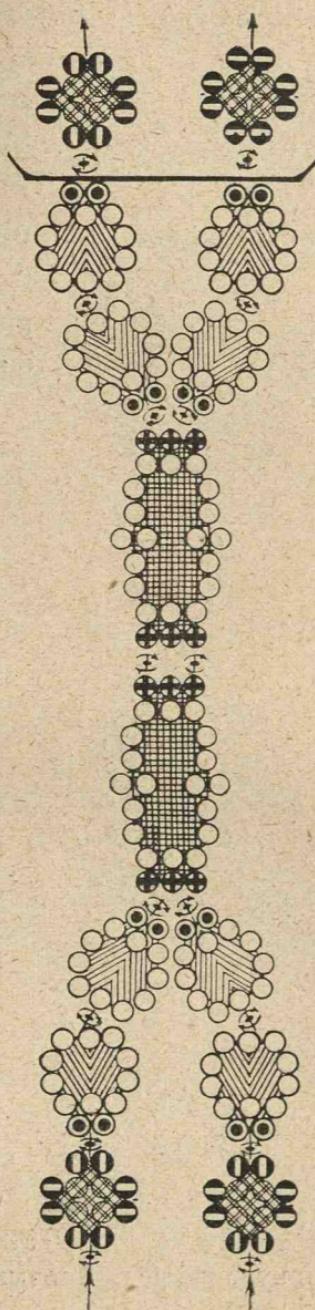


Fig. 414. — Chlorostannite de magnésium (SnCl_4Mg_2)².

ristiques sont les fluoarsénites (K) (fig. 416) et les fluoarséniates (K) (fig. 417), les fluoantimonites (K) et les fluoantimoniates. Les chlorophosphates, chloroarséniates, bromoarséniates sont moins bien connus. Les fluovanadates, fluoniobates, fluotantalates de potassium sont des corps à formule en F^7 bien caractérisés. Parfois le

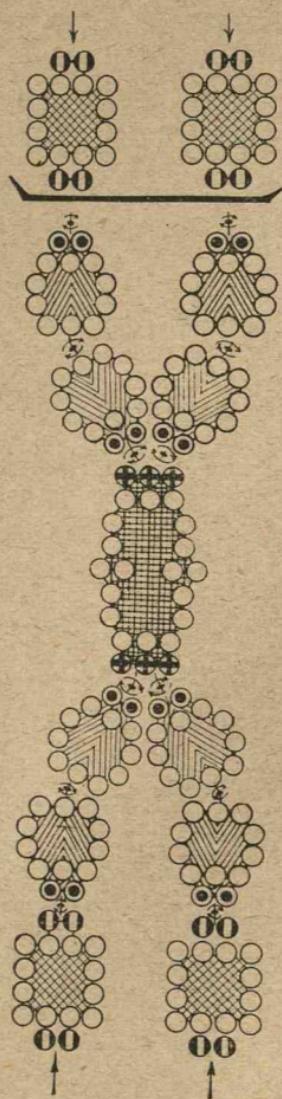


Fig. 415.
Chlorostannate de calcium.
 $SnCl_8Ca_2$.

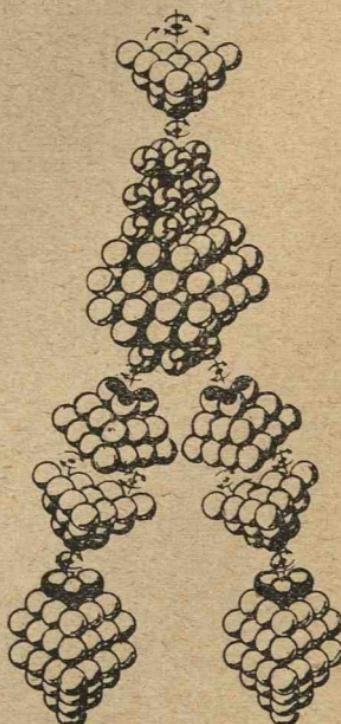


Fig. 416.
Fluoarsénite de potassium.
 AsF_5K_2 .

remplacement de l'oxygène est partiel comme dans les fluoxyvanadates, fluoxyniobates, fluoxytantalates.

Le bore donne avec le fluor des sels analogues aux métaborates dans lesquels F^2 se substitue à O. Les mieux étudiés sont ceux de K, Rb, AzH^4 , Mg (fig. 418), Ba.

Mais les composés de beaucoup les plus nombreux et

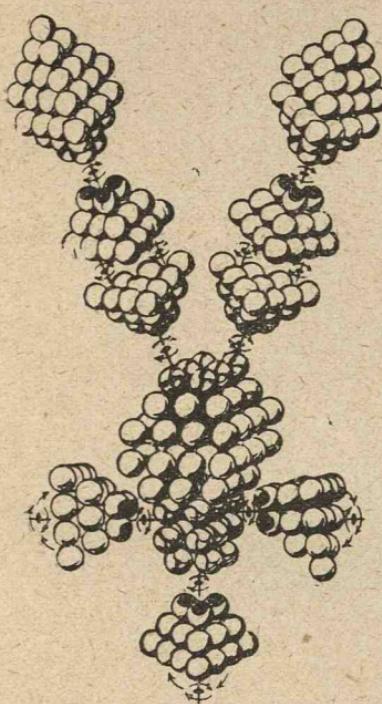


Fig. 417.
Fluoarséniate de potassium.
 AsF_7K_2 .

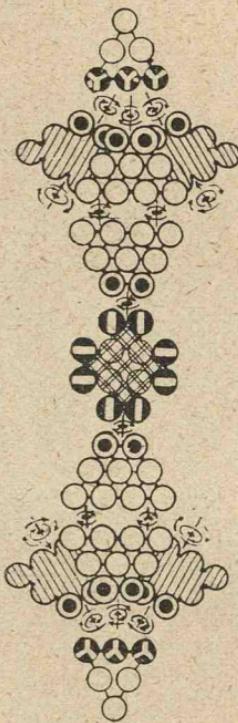


Fig. 418.
Fluoborate de magnésium.
 B_2F_8Mg .

les plus intéressants sont ceux que donnent les halogènes avec les métaux de la famille du fer et spécialement avec ceux que l'on a décrits sous le nom de métaux du platine.

Les corps ainsi formés se divisent en sels contenant un nombre d'atomes halogénés (4 en général à

ristiques sont les fluoarsénites (K) (fig. 416) et les fluoarséniates (K) (fig. 417), les fluoantimonites (K) et les fluoantimoniates. Les chlorophosphates, chloroarsénates, bromoarsénates sont moins bien connus. Les fluovana-
dates, fluoniobates, fluotantalates de potassium sont des corps à formule en F^- bien caractérisés. Parfois le

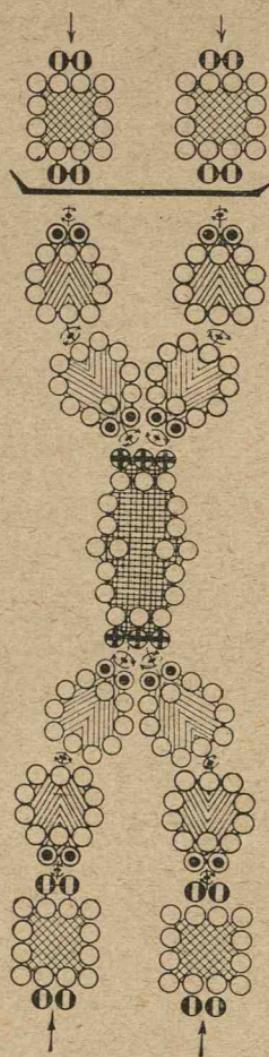


Fig. 415.
Chlorostannate de calcium.
 $SnCl_8Ca_2$.

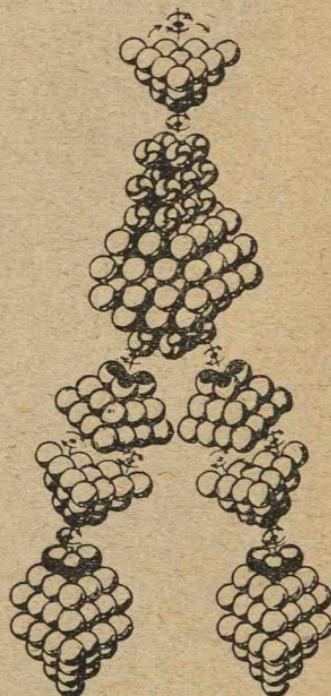


Fig. 416.
Fluoarsénite de potassium.
 AsF_5K_2 .

remplacement de l'oxygène est partiel comme dans les fluoxyvanadates, fluoxyniobates, fluoxytantalates.

Le bore donne avec le fluor des sels analogues aux métaborates dans lesquels F^2 se substitue à O. Les mieux étudiés sont ceux de K, Rb, AzH^4 , Mg (fig. 418), Ba.

Mais les composés de beaucoup les plus nombreux et

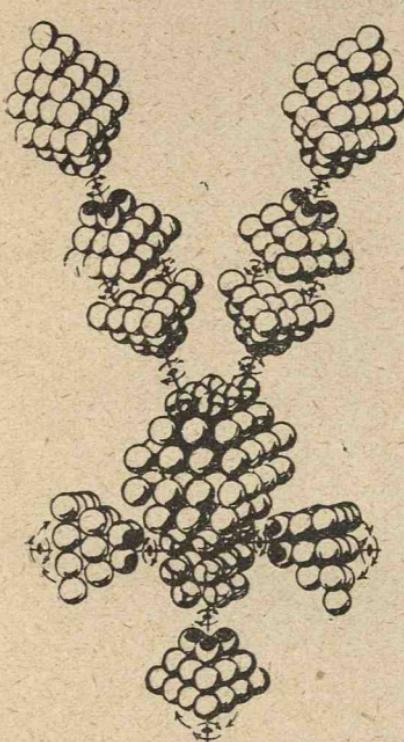


Fig. 417.
Fluoarséniate de potassium.
 AsF_7K_2 .

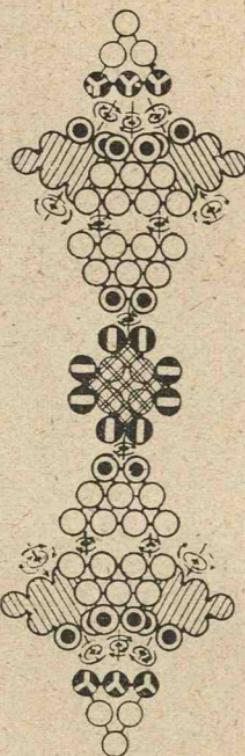
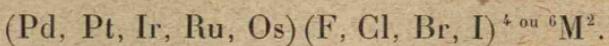


Fig. 418.
Fluoborate de magnésium.
 B_2F_8Mg .

les plus intéressants sont ceux que donnent les halogènes avec les métaux de la famille du fer et spécialement avec ceux que l'on a décrits sous le nom de métaux du platine.

Les corps ainsi formés se divisent en sels contenant un nombre d'atomes halogénés (4 en général à

l'exception du ruthénium) inférieur à celui des sels en ates. Les formules générales sont



Les types les mieux étudiés sont fournis par les chloroplatinites $\text{PtCl}^4 \text{M}^2$ (Li, Na, K (fig. 419), Rb, Cs, AsH^4 ,

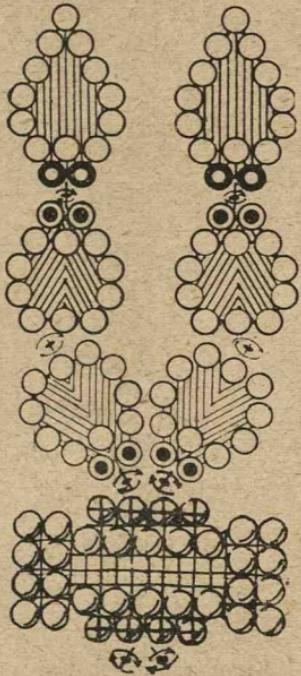


Fig. 419.

Chloroplatinite de potassium.
 $\text{PtCl}^4 \text{K}^2.$

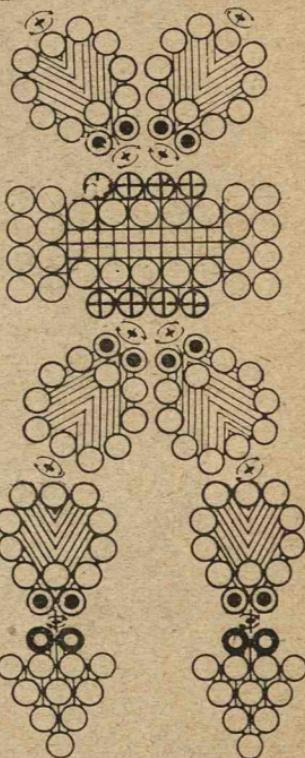


Fig. 420.

Chloroplatinate de sodium.
 $\text{PtCl}^6 \text{Na}^2.$

$\text{Gl, Mg, Ga, Sr, Ba, Zn, Cd; Hg, Cu, Ag, Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Pb, Th, Al, La, Er, Yt, ZrO}$) et les chloroplatinites $\text{PtCl}^6 \text{M}^2$ (Li, Na (fig. 420), K, Rb, Cs, AsH^4 , $\text{Gl, Mg, La, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Sn, Pb, Th, Al, La, Le, Gd, Yt, In, ZrO}$).

Sur le même type sont construits les bromoplatinates (K) et les bromoplatinates (Na, K, AzH^+ , Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Cu, Ag, Mn, Co, Ni, Cr, Pb, Tl) ainsi que les iodoplatinates (Na, K, AzH^+ , Mg, Ca, Ba, Zn, Hg, Ag, Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Tl).

Le palladium donne des composés extrêmement voisins : fluopalladites (Na), chloropalladites, (Na, K, Rb, Cs, AzH^+ , Gl, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Ni, Al), chloropalladates (K, Rb, AzH^+ , Gl, Mg, Zn, Mn, Ni), bromopalladites (Na, K, Rb, Cs, AzH^+ , Sr, Ba, Zn, Mn), bromopalladates (K, Rb, Cs, AzH^+), iodopalladites (K).

Il en est de même de l'iridium qui forme des chloroiridites (Na, K, AzH^+ , Hg, Ag, Co), des chloroiridates (Na, K, AzH^+ , Ba, Co), des bromoiridites (Na, K, AzH^+ , Hg, Ag), des

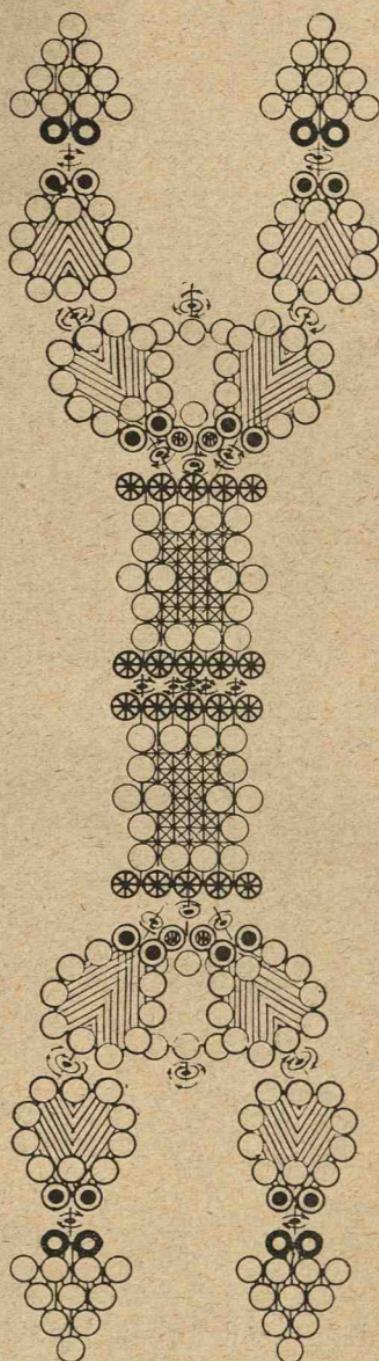


Fig. 421. — Chlororuthénate de sodium. $\text{Ru}^2\text{Cl}^{10}\text{Na}^4$.

bromoïridates (K , Na , AzH^+), des iodoïridites (K , AzH^+ , Ag) et des iodoïridates (Na , K , AzH^+).

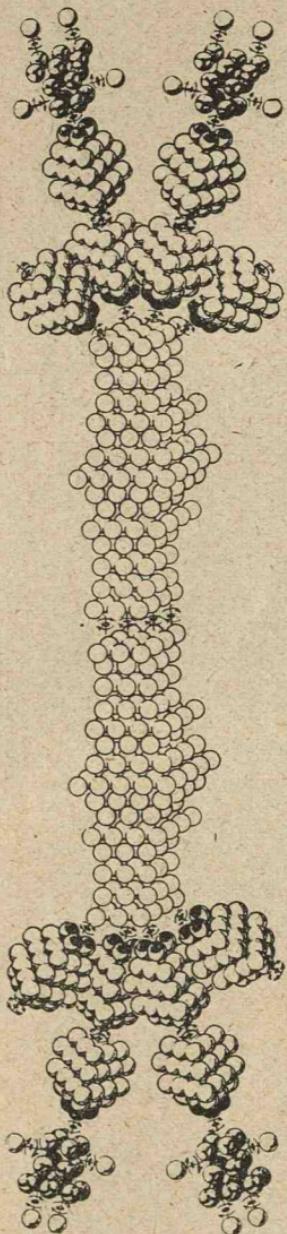


Fig. 422. — Chlorosmiate d'ammonium. $Os^2Cl^{12}(AzH^4) \cdot$

Les métaux de la famille du manganèse présentant une valence plus élevée, la même formule leur est pas applicable. On connaît des chlororuthénates $Ru^2Cl^{10}M^4$ (Na (fig. 421), AzH^+ , Ba), des chlorosmites $Os^2Cl^{10}M^4$ (K , AzH^+) et des chlorosmiates $Os^2Cl^{12}M^4$ (Na , K , Cs , AzH^+ (fig. 422), Zn , Cd , Cu , Ag , Co , Ni), des bromosmiates (K , AzH^+ , Ag) et des iodosmiates (K , AzH^+).

Si, à propos des halogènes, nous n'avons pas encore parlé des cyanures, c'est que les acides complexes, formés par la réunion du radical CAz et d'un métal, présentent une importance de premier ordre et gagnent à être groupés ensemble pour la facilité de leur classification au lieu d'être désignés suivant leur richesse en halogènes en sels en ites et sels en ates, comme cela a été fait, pour les corps précédents, avec des contradictions regrettables ; on distingue les sels en o et les sels en i dont les

types sont donnés par les ferrocyanures FeCy^6K^4 et les ferricyanures $\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{M}^6$ (fig. 423).

Les ferrocyanures forment une série très complète (Li, Na (fig. 424), K, Rb, Cs, AzH^6 , Gl, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Mo, V, VO^2 , Pb, Tl), il en est de même des ferricyanures (Na, K, AzH^4 , Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Cu, Ag, Fe, Cr, Pb, Tl).

La structure de ces corps est assez facile à représenter. Les ferricyanures procèdent évidemment de Fe^2 sexvalent; à chaque valence correspond un radical Cy^2 dont la valence libre se combine à un atome métallique.

Les ferrocyanures présentent une structure un peu plus compliquée et probablement cyclique. Le radical sextivalent Cy^6 se combine par deux valences au deux valences du fer et par les quatre autres à des atomes métalliques.

A la structure des ferrocyanures, on peut rattacher celle des manganocyanures (Na, K, AzH^4 , Ca, Sr, Ba, Mn), des ruthénocyanures (K, Mg, Ca, Ba), des osmiocyanures (K, Ba, Fe), des cobaltocyanures (K, Ba, Sa) et des chromocyanures (K).

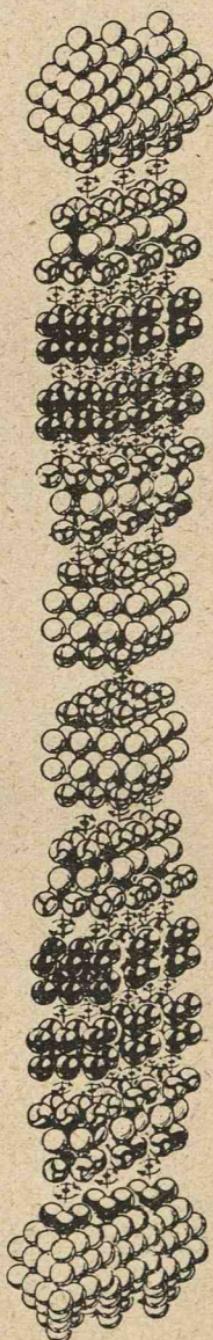


Fig. 423. — Ferricyanure de potassium. $\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{K}^6$.

Les vanadieyanures, les manganicyanures (Na, K, Ca, Ba, Fe), les rhodicyanures (K), les iridicyanures (K, Ba, Cu), les cobalticyanures (Na, K, AzH^+ , Ca, Sr, Ba, Cu, Ag,

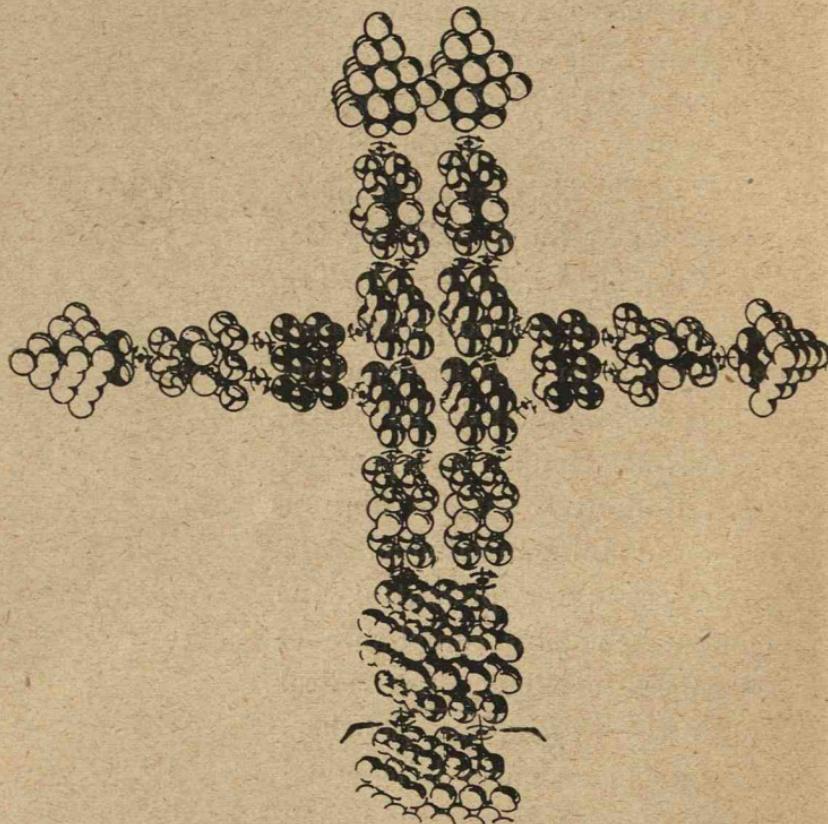


Fig. 424. — Ferrocyanure de sodium. FeCy_6Na_4 .

Cr, Tl, Y), les chromicyanures (K, AzH^+ , Fe, Ag, Tl), présentent la même structure que les ferricyanures.

Une place à part doit être réservée aux platocyanures, parmi lesquels le platinocyanure de baryum est employé à cause de sa fluorescence pour la construction des écrans fluoroscopiques. Ils forment une série très complète (Li (fig. 425), Na, K, Rb, AzH^+ , Cl, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn,

Cd, Hg, Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Pb, Tl, Al, In, La, Er, Sa, Gd, etc.), leur formule est PtCy^4M^2 , complètement

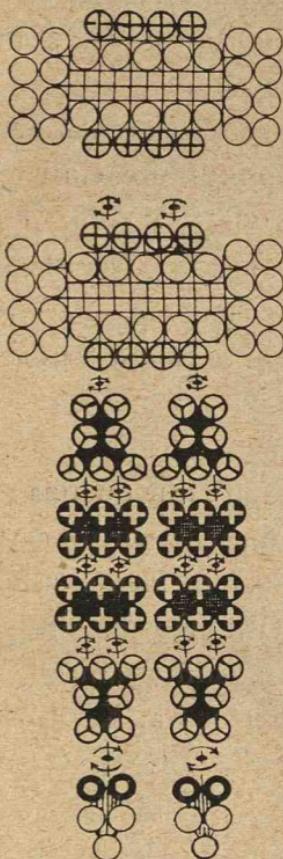


Fig. 425.
Platocyanure de lithium.
 PtCy^4Li^2 .

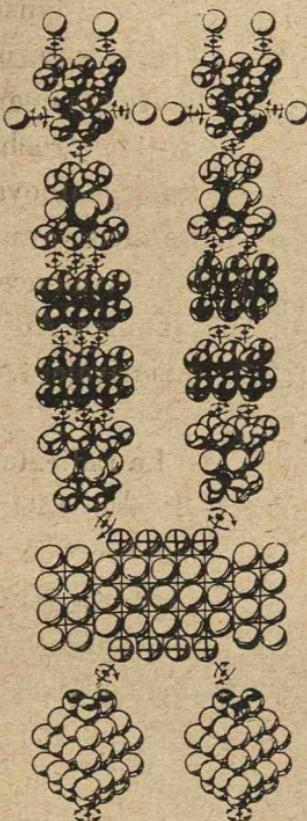


Fig. 426.
Platichlorocyanure d'ammonium.
 $\text{PtCl}^2\text{Cy}^4(\text{AzH}^4)^2$.

semblable à celle des chloroplatinates. Les pallado et les nickelocyanures sont des sels homologues.

Sous le nom de platicyanures, on décrit des composés présentant six radicaux CAz au lieu de quatre comme dans les corps précédents ; la molécule est complétée par deux

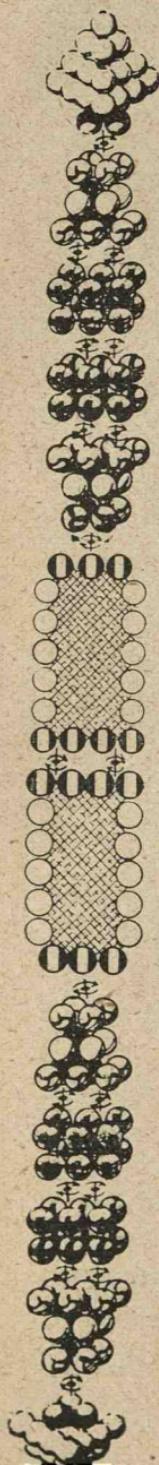


Fig. 427. — Argentocyanure de sodium. $\text{Ag}^2\text{Cy}^4\text{Na}_2$.

atomes métalliques. On peut d'autant mieux les rapprocher des chloroplatinates que souvent, Cl^2 , Br^2 , I^2 remplacent deux CAz donnant ainsi des platinchloro (*fig. 426*), platibromo, platiiodocyanures.-

De ces cyanures de la série du platine, on peut rapprocher les cupricyanures $\text{Cu}^2\text{Cy}^4\text{M}^2$, les argentocyanures $\text{Ag}^2\text{Cy}^4\text{M}^2$ (*fig. 427*) et les aurocyanures $\text{Au}^2\text{Cy}^4\text{M}^2$ qui se rattachent à la bivalence de ces éléments, et les auri-cyanures $\text{Au}^2\text{Cy}^8\text{M}^2$ qui se rapportent à l'or quadrivalent.

Le radical Cy^2 peut être quelquefois remplacé en totalité ou en partie par un certain nombre de radicaux bivalents $(\text{CyS})^2$, $(\text{AzO}^2)^2$, (C^2O^4) , (SO^2) . On a ainsi des platosulfocyanates ou sulfocyanures (K , Ag), des platonitrites (Li , Na , K , Rb (*fig. 428*), AzH^4 , Gl , Mg , Ca , Sr , Ba , Cd , Hg , Cu , Ag , Fe , Mn , Co , Ni , Pb , Tl , Al , La , Ce), des platoxalates (Na , K , AzH^4 , Mg , Ca , Sr , Ba , Zn , Cd , Hg , Cu , Ag , Fe , Mn , Co , Ni , Pb , Th , La , Yt), des platosulfites (Na (*fig. 429*), K , AzH^4 , Ag), des palladosulfocyanates (K , Ba , Ag), des palladonitrites (K , Na , Ag), des palladoxalates (Na , K , Ba , Ag), etc.

Les cobaltinitrites $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)^{12}\text{M}^6$ (Na , K , Rb , AzH^4 , Sr , Ba , Zn) et les cobaltisulfites

$\text{Co}^2(\text{So}^2)^6\text{M}^6$ (Ca, Ba) se rattachent aux cobalticyanures de la même manière.

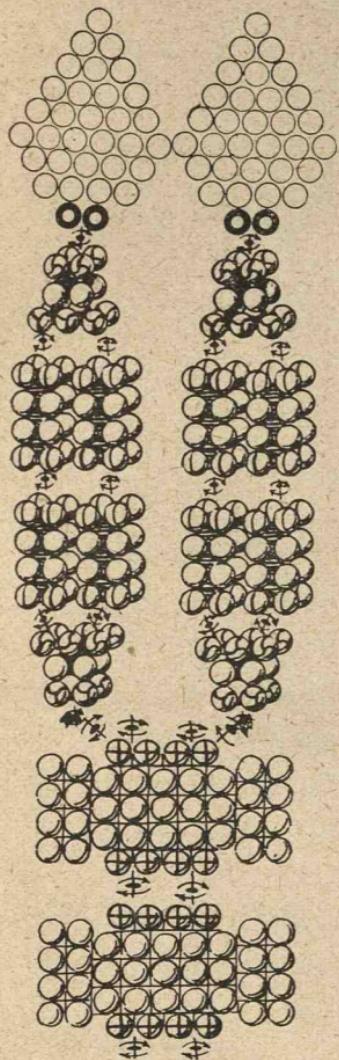


Fig. 428.
Platonitrite de rubidium.
 $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4\text{Rb}$.

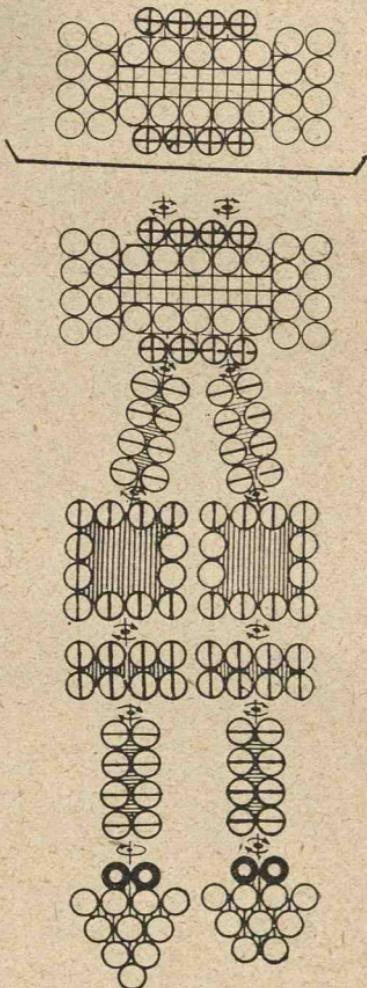


Fig. 429.
Platosulfite de sodium.
 $\text{Pt}(\text{So}^3)^2\text{Na}^2$.

Citons également les chromosulfocyanures $\text{Cr}^2(\text{CyS})^{12}\text{M}^6$ (Na, Ba) qui se rapprochent des corps précédents.

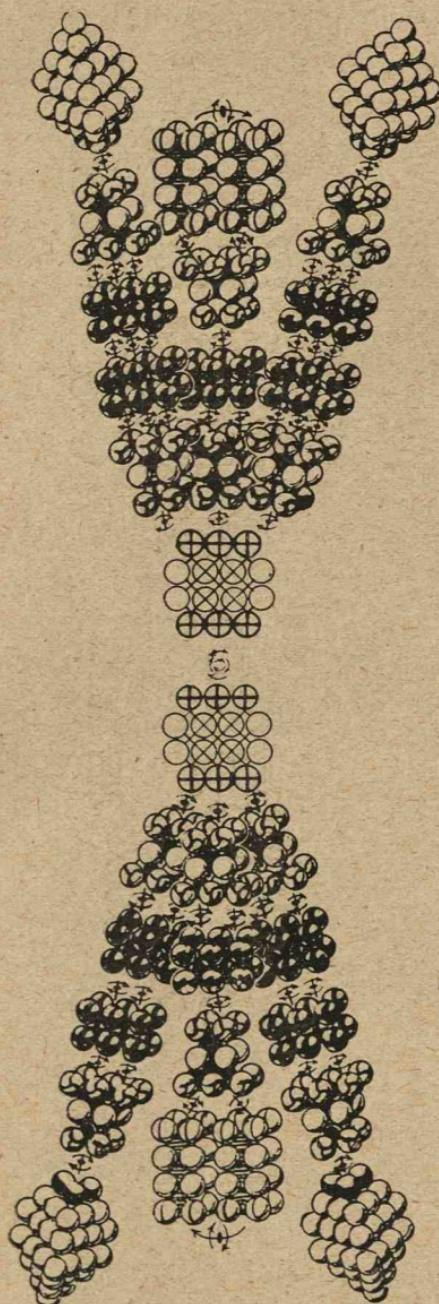
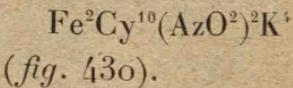


Fig. 430. — Nitroprussiate de potassium. $\text{Fe}^2\text{Cy}^{10}(\text{AzO}^2)^2\text{K}^4$.

L'osmyle OsO^2 et l'oxyosmyle OsO^3 donnent des osmylnitrites (K) et des oxyosmylnitrites (Na, K, AzH^+ , Ba, Ag), des osmyloxalates (Na, K, AzH^+ , Mg, Ca, Sr, Ba, Ag) et des oxyosmyloxalates (AzH^+). Certains sels doubles (Cu, Ir, Hg) peuvent aussi être rattachés aux sels nitrosés.

Enfin, dans certains cas, l'azotyle, AzO^2 , peut remplacer deux cyanogènes et saturer ainsi une valence métallique. C'est ainsi que se forment les nitroprussiates dont le mieux connu, le nitroprussiate de potassium, a pour formule



Le radical azotyle présente du reste une valence assez difficile à satisfaire : on voit en

effet dans le nitrosulfure de fer, deux AzO^2 saturer trois valences. Nous aurons à revenir sur les curieuses propriétés des radicaux azotés AzO^2 , AzH^3 , en étudiant dans le cinquième volume, les complexes proprement dits.

Acides complexes.

Les acides complexes les mieux étudiés sont les acides du molybdène et du tungstène qui ont été l'objet de nombreux travaux, mais sur la structure desquels on ne semble pas encore bien d'accord. Notre méthode stéréochimique permet là encore de distinguer les hypothèses possibles et de fixer définitivement la structure de ces corps.

Le tungstène forme avec les métaloïdes des familles du carbone-silicium et de l'azote-phosphore, des radicaux acides complexes dont les plus connus sont les acides silicotungstiques et phosphotungstiques.

Les acides silico-tungstiques peuvent se ramener à la formule $\text{SiW}^{2n}\text{O}^{6n+6}\text{M}^8$. Ce sont des acides octovalents dans lesquels H^+ peut être remplacé en tout ou partie par un métal (Na, K, Cs,

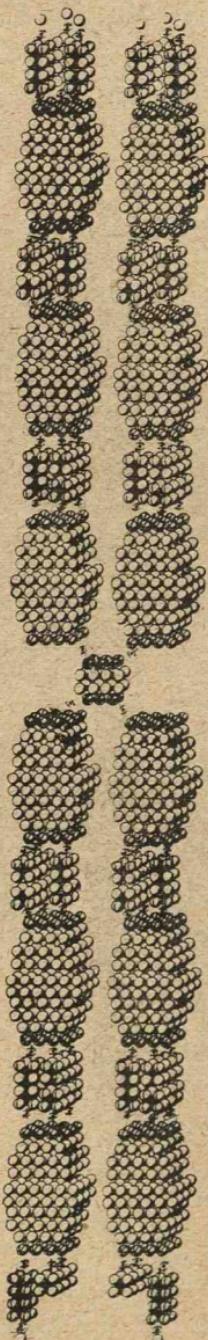


Fig. 431. — Acide tungstique. $\text{SiW}^{12}\text{O}^{42}\text{H}^8$.

AzH^+ , Mg , Ca , Ba , Hg , Ag , Al). Il y a deux isomères dans

lesquels $n=6$; ce sont les acides silicotungstique (fig. 431) et tungstosilicique (fig. 432) $\text{SiW}^{12}\text{O}^{42}\text{H}^8$ qui forment de nombreux sels et dont on peut interpréter la structure de manières différentes.

Le molybdène peut remplacer le tungstène dans les silicomolybdates $\text{SiMo}^{12}\text{O}^{42}\text{M}^8$ (Na , K , Rb , Cs , AzH^+ , Ag , Hg , Tl). De même en substituant au silicium le titane ou le zirconium, on a des titanotungstates et des titanomolybdates (Na , K , AzH^+), des zirconotungstates et des zirconomolybdates (Na , K , AzH^+).

Les ferritungstates et les manganitungstates peuvent malgré la complication de leurs formules se rapporter à une structure analogue.

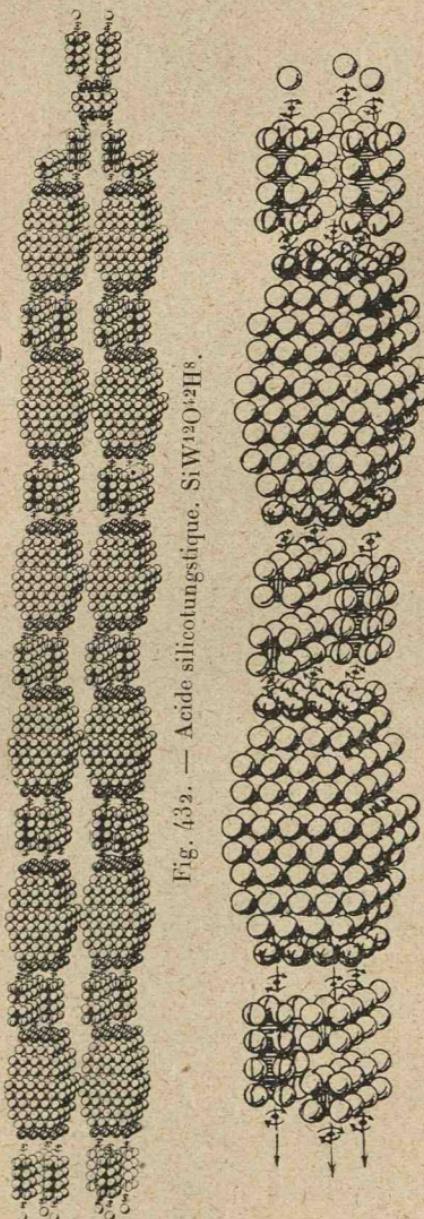
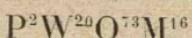


Fig. 432. — Acide silicotungstique. $\text{SiW}^{12}\text{O}^{42}\text{H}^8$.

Détail de la figure 432.

Les acides phosphotungstiques sont extrêmement nombreux. Leur valence est souvent élevée; car certaines molécules semblent contenir jusqu'à 16 atomes métalliques univalents comme dans



où $\text{M} = \text{Na, K, AzH}^+$.

La teneur en tungstène est toujours considérable par rapport au phosphore. Pour un atome de phosphore, on a un nombre d'atomes de tungstène que l'on peut exprimer par la formule W^{3n+2m} . En effet les atomes de tungstène sont répartis soit sur les trois valences supérieures de l'acide phosphorique, soit sur celles-ci plus les deux valences inférieures habituellement saturées par un seul atome d'oxygène.

On a ainsi deux formes; l'une dans laquelle $m = 0$, l'autre dans laquelle $m = 1$ ou 2. Quant à n , il peut valoir 1, 2, 3, 4, etc.

Comme dans les silicotung-

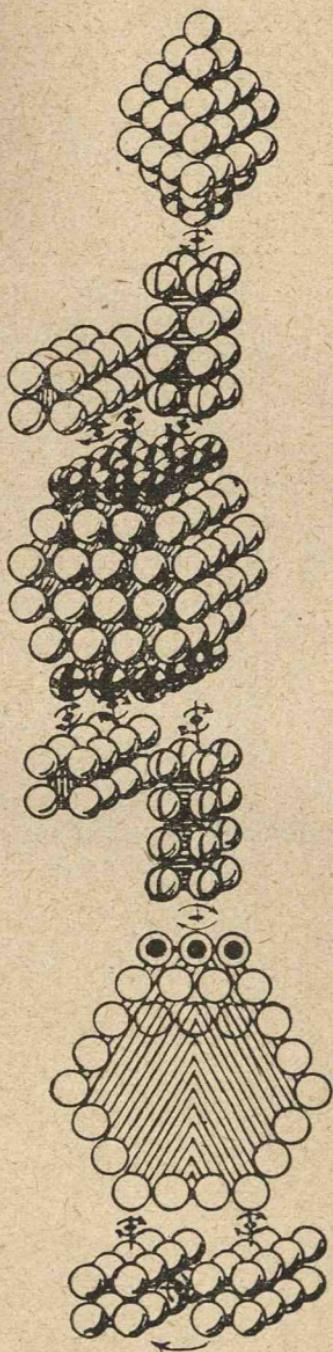


Fig. 433. — Iodomolybdate de lithium. MoO_6LiK .

states les chaînes sont constituées par des groupes bivalents WO^2 , et les groupes terminaux WO sont neutralisés soit par trois OH dans lesquels H peut être remplacé par un atome métallique, soit par $O + OH$, et dans ce cas, le groupe devient unibasique soit par $O + \frac{1}{2}O$, deux groupes voisins étant unis par un atome d'oxygène commun (la condition de cette forme ne peut être réalisée que dans les groupes $2m$) soit enfin par la continuité avec une autre chaîne.

Sur le même modèle, on peut construire les arsénicotungstates (K, Ca, Ba, Ag), les antimoniotungstates (K), les tungstovanadates (K) et les vanaditungstates (Na, Ba, Ag), les phosphomolybdates (Na, K, AzH^4 , Ba, Ag, Co, Pb, Tl), les arséniomolybdates (Li, Na, K, AzH^4 , Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Ag, Co), les antimoniomolybdates (AzH^4), les molybdoavanadates (AzH^4) et les vanadomolybdates (Pb).

On peut rapprocher utilement de ces corps les iodo-molybdates (*fig. 433*), les borotungstates (Na, K, AzH^4 , Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Cu, Ag, Fe, Cr, Mn, Co, Ni) et les tungstoborates (Na, Hg, Pb).

CHAPITRE X

ALLIAGES

La plupart des corps chimiques que nous avons décrits jusqu'ici, présentaient une composition moléculaire bien définie et appartenaient à la classe des molécules fermées ou continues. Néanmoins les corps à molécules diffuses peuvent donner par leur mélange ou leur combinaison des corps nouveaux dans lesquels l'état métallique est conservé et auxquels on a donné le nom d'alliages.

Préparation.

Le mode de préparation des alliages est simple. On fond ensemble les corps métalliques et on solidifie par refroidissement. Comme nous le verrons, la partie la plus importante de l'opération consiste dans le refroidissement, la texture de l'alliage pouvant être influencée par sa rapidité plus ou moins grande.

Lorsqu'on porte un mélange de deux métaux à une température supérieure à la température de fusion du plus fusible, deux cas peuvent se présenter : ou bien *on obtient un milieu homogène* si les deux métaux sont complètement miscibles (PbSn par exemple), ou bien la *masse fondue se sépare en deux couches* contenant chacune les deux

métaux en proportions différentes, la composition relative des deux couches étant, à chaque température, bien déterminée par la solubilité d'un métal dans l'autre. Cette solubilité augmentant avec la température, on peut arriver à une miscibilité complète et à la formation d'un milieu homogène au-dessus d'un degré thermique que l'on appelle *température critique de dissolution*. Par le refroidissement, la séparation s'effectue de nouveau. On donne à ce phénomène le nom de *liquation*. Il est parfois utilisé en métallurgie, par exemple pour la désargentation du plomb à l'aide du zinc. Au plomb d'œuvre argentifère, on mélange une petite quantité de zinc en fusion. Après brassage, le zinc se rassemble à la surface en une couche contenant 3 pour 100 de plomb et la quasi-totalité de l'argent. Cette méthode rappelle absolument l'extraction par l'éther si souvent utilisée en chimie organique pour séparer certains corps de leur solution aqueuse.

Systématique.

Mais, dans la plupart des cas, la séparation des composants par solidification ne s'opère pas avec cette netteté et l'étude approfondie des alliages a montré que l'on pouvait ramener à trois types les rapports qui s'établissent entre les divers corps métalliques en présence.

1^o Dans le premier cas, on constate une *action chimique minima*. Les rapports entre les deux composants sont comparables à ceux d'un solvant avec un corps dissous.

Le caractère dominant est alors l'*abaissement du point de fusion* qui se trouve ramené au-dessous du point de fusion du métal le plus fusible. Suivant les proportions

relatives des deux composants, ce point de fusion présente des variations et le minimum correspond à ce que l'on a nommé *le point eutectique*.

A cette température, les deux métaux se solidifient simultanément en petits cristaux, étroitement mélangés, distincts seulement à un très fort grossissement. Si les métaux ne sont pas mélangés dans la proportion exacte qui correspond à ce minimum (mélange eutectique) la solidification commence à une température plus élevée par la cristallisation du métal qui se trouve en excès et forme des cristaux plus volumineux que l'examen microscopique montre englobés dans l'eutectique.

Cette notion d'eutexie est donc très simple et d'une grande importance pratique. On peut rechercher, en effet, soit une grande homogénéité, soit une grande fusibilité, et, dans ces deux cas, c'est le mélange en proportions eutectiques qui donne le meilleur résultat. L'étude de la marche de la température au cours du refroidissement d'un alliage présente un grand intérêt pour cette détermination. L'abaissement, d'abord graduel, présente un ralentissement au début de la précipitation du métal en excès et un arrêt plus ou moins long en un point toujours le même pour deux métaux déterminés et qui correspond à la solidification du mélange eutectique.

L'étude de la *conductibilité électrique* de l'alliage peut nous renseigner sur la nature de sa molécule. Pour les alliages de ce genre, la conductibilité est la moyenne entre les conductibilités des métaux composants et varie selon une ligne droite suivant leur proportion relative. Elle diminue avec la température et conserve avec la con-

ductibilité calorifique la constance du rapport, conforme à la loi de Wiedemann-Franz. On peut donc considérer que la molécule de l'alliage a conservé le caractère diffus de la molécule des métaux composants.

2° Dans le second cas, l'action mutuelle des atomes métalliques semble s'exercer d'une manière plus intime. Au lieu de s'effectuer sous forme de cristaux séparés, la solidification des deux métaux s'opère *sous forme de cristaux mixtes* formant de véritables milieux homogènes.

Il en résulte que la *courbe de solidification est essentiellement différente* de celle du cas précédent et se trouve principalement caractérisée par l'absence du point d'eutaxie. Néanmoins la séparation du solide et du liquide ne se fait qu'exceptionnellement à une température fixe comme lorsqu'il s'agit d'un corps pur. Entre le point du début de solidification et le point du début de fusion se trouve une certaine distance pendant laquelle se solidifient des cristaux mixtes contenant des proportions différentes des composants. On peut néanmoins dans quelques cas (AuAg, AuPt) corriger cette hétérogénéité de l'alliage en utilisant la diffusion qui s'effectue même dans les solides par le chauffage prolongé de l'alliage au voisinage de son point de fusion.

La *conductibilité électrique est fortement modifiée*. Elle diminue rapidement et présente un minimum pour une proportion déterminée des deux éléments. La courbe qui représente cette variation affiche nettement la forme d'un U. En même temps, le coefficient d'action de la température diminue au point de s'annuler complètement

comme dans le « constantan » alliage nickel-cuivre dont on utilise cette propriété pour la construction des résistances (43 % Cu. — 57 % Ni). La conductibilité calorifique est moins diminuée et ces alliages n'obéissent pas à loi de Wiedemann-Franz.

Cette propriété est intéressante au point de vue de notre classification des molécules. Il semble, en effet, que les atomes métalliques exercent dans ces alliages une influence d'orientation mutuelle, ayant pour effet de diminuer le caractère diffus de la molécule et de la rapprocher des molécules continues. Du reste, cette propriété est plus ou moins accentuée et l'on trouve toutes les transitions entre le cas précédent et celui qui nous occupe, depuis les alliages où les deux éléments sont susceptibles de former des cristaux mixtes en toute proportion (systèmes Bi — Sb, Cu — Mn, Cu — Ni, Ag — Au, Mg — Cd, Mn — Fe, Mn — Ni, Mn — Co, Fe — Co, Fe — Ni, Ni — Co, Pt — Cu, Pt — Au, Pd — Au, etc...), jusqu'à ceux où la miscibilité est plus ou moins limitée tels que les systèmes Cu — Tl, Cu — Pb, Cu — Fe, Cu — Co, Ag — Tl, Ag — Sn, Ag — Bi, Ag — Ni, Au — Bi, Zn — Al, Pb — Ni, Au — Ni, etc...

Dans ces derniers cas, il peut apparaître des points d'eutaxie où cristallisent, soit deux espèces de cristaux mixtes, soit des cristaux d'un métal pur et des cristaux mixtes.

Les amalgames sont des alliages du mercure, appartenant pour la plupart à cette catégorie, mais la miscibilité est souvent incomplète (HgCd, HgZn, etc...).

3^o Dans une troisième éventualité, les deux métaux

en présence contractent ensemble *une véritable combinaison s'effectuant en proportions définies*. On en a décrit un grand nombre d'exemples ; citons : Cu^2Cd^3 , Cu^3Cd , Cu^3Al , CuAl , Cu^4Sn , Cu^3Sn , CuSn , Cu^3Sb , Cu^2Sb , Ag^3Zn^2 , AgZn , Ag^2Zn^3 , Ag^2Zn^5 , Ag^2Al , Ag^3Al , Ag^3Sb , Au^3Zn^5 , AuZn^8 , Au^4Cd^3 , AuCd^3 , Au^4Al , Au^5Al^2 , Au^2Al , AuAl^2 , AuSn , AuSn^2 , AuSn^4 , AuSb^2 , Au^2Pb , AuPb^2 , Na^4Sn , Na^2Sn , Na^4Sn^3 , NaSn , NaSn^2 , Na^4Pb , NaPb , Na^2Pb^5 , Mg^2Sn , Mg^2Pb , SbAl , SbZn , Sb^2Zn^3 , SbNa^3 , SbNa , Mg^3Sb , BiNa^3 , BiNa , BiMg^3 , Ni^3Sn^2 , etc...

Tous ces composés ont une structure métallique plus ou moins accentuée. Il en résulte donc qu'ils se comportent eux-mêmes comme un métal. Lorsque le mélange correspond à la proportion nécessaire, la solidification et la conductibilité se comportent comme s'il s'agissait d'un métal pur. Mais si les proportions ne sont pas exactes, on observe des points eutectiques correspondant à la solidification du composant en excès et du composé défini. Il en est même de la conductibilité, dans la courbe de laquelle l'existence des composés définis se signale par des relèvements brusques, ce qui montre bien que les molécules de ces combinaisons conservent le caractère diffus.

Alliages de corps simples et de molécules composées.

Nous avons vu à propos des molécules diffuses qu'en dehors des molécules métalliques, un certain nombre de combinaisons de l'oxygène, du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du silicium et du carbone présentent également ce caractère de la molécule, bien que moins

accentué. Ces corps sont donc susceptibles de former des alliages.

Les alliages avec les oxydes sont les plus importants. Par exemple, les différences entre le point de fusion du cuivre métal au contact ou à l'abri de l'air sont attribuées à la formation d'un alliage $\text{Cu} - \text{Cu}^2\text{O}$. Il en est de même de l'oxyde Ag^2O qui joue un rôle dans l'abaissement du point de fusion de l'argent au contact de l'air et dans le phénomène du rochage, dû à la décomposition brusque de l'oxyde au voisinage du point de fusion de l'argent.

Les sulfures forment facilement des alliages avec le métal qui les compose et ces alliages peuvent appartenir aux trois catégories indiquées plus haut. Signalons les systèmes $\text{Pb} - \text{PbS}$, $\text{Sb} - \text{Sb}^2\text{S}^3$, $\text{Cu} - \text{Cu}^2\text{S}$, $\text{Ni} - \text{Ni}^3\text{S}^2$, etc... Les sulfures forment également entre eux des alliages, parfois importants en métallurgie. Les alliages du sulfure de fer avec le sulfure d'un autre métal portent le nom de *mattes*. On prépare ainsi des mattes de cuivre, de nickel, de plomb, que l'on raffine ensuite dans des usines spéciales.

Le phosphore et l'arsenic donnent avec les métaux des composés dont l'alliage avec le métal pur a pour effet de modifier profondément les propriétés physiques de ce dernier. Parfois cette propriété est utilisable comme dans la fabrication des bronzes phosphoreux (antifriction) mais le plus souvent elle est nuisible et la plus faible quantité de phosphure de fer dans un acier le rend cassant. Avant l'invention de la déphosphoration par les procédés Thomas et Gilchrist, cet inconvénient était un obstacle insurmon-

table à l'utilisation des grandes richesses minérales du bassin lorrain.

Il en est de même de l'arsenic dont la présence est souvent une dépréciation sérieuse des minerais qui le contiennent, en raison des propriétés spéciales des alliages arséniures-métal.

Les siliciures, les titanures, etc..., présentent également un intérêt métallurgique tantôt positif, tantôt négatif suivant les proportions ; mais cette importance est relativement minime si on la compare à celle des carbures dans la fabrication des aciers.

Nous devons tenter de montrer brièvement, en résumant ici les données acquises depuis trente ans sur le système fer-carbone, combien sont utiles les notions théoriques pour pouvoir démêler rationnellement l'énorme quantité de faits industriels de premier ordre qu'a apportés l'expérience.

Le système fer-carbone et les aciers.

Bien que le cas du fer et du carbone semble simple au premier abord, sa complexité devient grande dès que l'on énumère le grand nombre de composés divers entrant comme constituants des fontes et des aciers à l'état de phases distinctes

Ce sont :

1^o La ferrite composée de fer qui se distingue au microscope par l'aspect polygonal de ses cristaux.

2^o Le carbone qui se sépare sous forme de graphite formant des amas (druses) des veinules noires, ou parfois de petites taches qui apparaissent principalement lorsque la séparation a été obtenue par le recuit.

3° Une combinaison définie de carbone et de fer, la cémentite Fe^3C qui cristallise en aiguilles se détachant en clair. Ces aiguilles très petites dans l'eutectique (cémentite-cristaux mixtes) sont plus volumineuses et plus longues lorsque la quantité de carbone est plus grande. La cémentite est un composé endothermique, instable à partir de 1250° .

Elle se décompose donc en fer et carbone si l'on refroidit l'alliage lentement ; mais, cette décomposition s'effectuant lentement, on peut fixer la cémentite par la trempe ; elle représente donc dans ces conditions un constituant instable.

4° L'austénite, cristaux mixtes de fer et de carbone. L'austénite, contenant du fer sous une forme allotropique stable à haute température, n'est pas stable à la température ordinaire ; quelque soit la vitesse du refroidissement, elle se transforme en martensite.

5° La martensite est formée par des cristaux mixtes de fer et de carbone. Elle se distingue par sa dureté et forme le principal constituant des aciers trempés. Mais elle est également instable à la température ordinaire et tend à se décomposer en graphite. On a donné le nom de troostite et de sorbite à certaines phases de cette décomposition, caractérisées par quelques changements dans les réactions microscopiques.

6° L'eutectique ferrite-cémentite auquel son apparence nacrée liée à sa structure lamellaire a fait donner le nom de perlite. La composition de cet eutectique qui fond à 700° est de 0,85 pour 100 de carbone.

La plupart de ces composés sont instables à la tempéra-

ture ordinaire à laquelle il ne devrait subsister théoriquement que le système fer-graphite ; l'art du métallurgiste consiste à immobiliser par un refroidissement brusque les composés instables qui seraient décomposés par un refroidissement lent ou à favoriser cette décomposition par un réchauffement à une température déterminée (recuit).

Les divers produits industriels sont donc un mélange d'un certain nombre des 6 produits énumérés ci-dessus qui leur communiquent les propriétés devant déterminer leur emploi.

Les produits riches en carbone sont les fontes. Les fontes grises sont composées de graphite et de perlite ; les fontes blanches de cémentite et de perlite.

Parmi les aciers, les plus pauvres en carbone sont les aciers extra-doux formés de ferrite et de perlite. Dans les aciers durs, se trouvent de la cémentite et de la perlite. La trempe peut y faire maintenir de l'austénite et de la martensite. Enfin, dans les aciers recuits, on peut trouver de la ferrite, de la perlite, de la martensite, et de la cémentite.

Nous voyons combien la question est compliquée même lorsqu'il ne s'agit que d'un système binaire (fer-carbone). L'introduction d'autres éléments et la formation de systèmes ternaires, quaternaires, modifient encore la composition de l'alliage et lui communiquent des propriétés particulières.

S'on veut modifier la dilatation d'un système fer-carbone on y introduit du nickel. On obtient ainsi l'invar (36 pour 100 de nickel), que son coefficient de dilatation très faible fait rechercher pour les instruments de précision, le

platinite (40 pour 100) qui possède un coefficient de dilatation voisin de celui du verre. A plus faible dose (1 à 7 pour 100), le nickel augmente la résistance des aciers ordinaires.

Le silicium aide à la destruction de la cémentite et à la libération du graphite ; il facilite donc la formation des fontes grises. A faible dose, il augmente l'élasticité des aciers destinés à la fabrication des ressorts.

Nous avons vu que la plupart des constituants des aciers sont instables à la température ordinaire : on les dit hors équilibre. L'adjonction de certains métaux empêche les transformations susceptibles de leur faire perdre leurs propriétés industrielles.

Le manganèse qui forme un carbure Mn^3C , isomorphe de la cémentite, empêche la décomposition de cette dernière. Suivant sa teneur, on peut obtenir sans trempe des aciers stables à austénite (plus de 10 pour 100), à martensite (plus de 6 pour 100), à perlite (moins de 6 pour 100). Il augmente aussi la résistance des aciers.

Le chrome agit d'une manière analogue à dose un peu plus forte que le manganèse. Au-dessus de 15 pour 100, il semble se former un constituant particulier (carbure de fer et de chrome).

Le tungstène augmente la résistance à la traction et stabilise la cémentite (peut-être par la formation d'un carbure double). Les aciers au tungstène et au chrome (acières à trempe persistante, aciers à coupe rapide) possèdent la précieuse qualité d'avoir à haute température la même stabilité qu'à froid. On les emploie pour les outils destinés à s'échauffer considérablement pendant le travail.

(mèches, tours, etc...). On emploie aussi dans le même but le vanadium et le molybdène.

Si nous passons maintenant aux éléments nuisibles, rappelons qu'une quantité très faible de phosphore 0,1 pour 100 suffit à modifier les propriétés des aciers en empêchant la répartition régulière des constituants, ce qui les rend cassants.

Cette digression sur la constitution des aciers qui nous a entraîné un peu au delà du plan de cet ouvrage ne sera pas inutile si elle peut servir à illustrer les rapports de la chimie théorique et de la chimie appliquée. Le guide théorique de la règle des phases, l'analyse la plus délicate, les essais physiques, les examens microscopiques doivent marcher de pair pour donner à la fabrication la précision et la constance qu'on est en droit d'exiger d'une industrie vraiment scientifique.

CONCLUSION

D'après les figures et le texte qui forment ce troisième volume des édifices physico-chimiques, les lecteurs ont pu se rendre compte de l'aisance avec laquelle peuvent se manier nos modèles atomiques. L'hypothèse, de plus en plus acceptée, des électrons interatomiques formant les liens de valence entre les atomes y apparaît avec toute sa valeur pratique.

Des représentations satisfaisantes des molécules les plus compliquées ont pu être obtenues facilement par l'application des faits chimiques les mieux connus et des quelques hypothèses fondamentales qui ont été développées dans les deux premiers volumes. Malgré leur simplicité, les deux ou trois postulats qui ont servi de base à la construction de nos modèles atomiques, n'ont pas eu besoin, pour répondre à tous les faits de la chimie minérale, de l'intervention tardive d'aucune de ces hypothèses adventices qui sont le dernier retranchement d'une théorie aux abois.

La réalisation de certaines figurations moléculaires a même apporté à nos modèles des vérifications inattendues. Si l'on examine, par exemple, les figures 372, 376, 378, on verra que toute autre forme attribuée aux

atomes de calcium et d'aluminium détruirait l'harmonie frappante de ces silicates doubles, harmonie qui en assure la solidité et leur permet d'exister comme minéraux dans la nature.

Nous espérons que les représentations que nous donnerons bientôt des molécules organiques et qui rendent particulièrement attrayante l'étude de cette branche de la chimie, un peu absconse sans leur secours, détermineront enfin les chimistes à quitter définitivement la voie sans issue de l'atome, système planétaire, qui cherche encore, mais en vain, à conduire à une figuration vraisemblable de la molécule la plus simple.

Nous avons dit ailleurs ce que nous pensons de la vérité scientifique et nous ne saurions être soupçonnés d'un pragmatisme occasionnel. Certes, nous appuyant sur leur puissance d'explication et de prévision, nous croyons fermement que nos images de molécules correspondent, au moins dans leurs grandes lignes, à la vérité objective. Néanmoins à ceux qui qualifient de dogmatique toute foi dans la réalité de nos connaissances, nous demanderons d'avouer que, par son maniement simple, notre mode de représentation est, sans conteste, *le plus commode* et ainsi, d'après leur attitude philosophique même, *le plus vrai*.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction à l'étude des espèces chimiques.	7
Chapitre I. — LES HYDRURES.	37
État naturel, 37. — Préparation, 38. — Systématique, 42.	
Chapitre II. — LES OXYDES ET LEURS HYDRATES.	52
Préparation, 52. — Systématique, 67.	
A. Familles de corps simples ne formant que des anhydrides avec l'oxygène, 68.	
B. Familles de corps simples ne formant avec l'oxygène que des oxydes basiques, 76.	
C. Familles dont les oxydes possèdent des caractères acides ou basiques moins tranchés, 87.	
Chapitre III. — COMPOSÉS HALOGÉNÉS ET OXYHALOGÉNÉS.	121
Les composés halogénés et la valence maxima, 122. — État naturel, 124. — Préparation, 126. — Propriétés générales des composés binaires halogénés, 135. — Systématique, 138.	
Chapitre IV. — SULFURES, SÉLÉNIURES, TELLURURES.	171
État naturel et préparation, 171. — Systématique des sulfures, 180. — Séléniures, tellurures, 195.	
Chapitre V. — CARBURES, SILICIURES, AZOTURES, PHOSPHURES, ARSÉNIURES, ANTIMONIURES, BORURES.	199
État naturel et préparation des carbures, 199. — Systématique des carbures, 205. — Siliciures, 209. — État naturel des azotures, phosphures, arséniures, etc., 211. — Préparation, 212. — Systématique des azotures, phosphures, arséniures, antimoniures, 218. — Borures. Préparation. Systématique, 225.	

Chapitre VI. — COMPOSÉS BINAIRES FAISANT FONCTION DE CORPS SIMPLES..	228
Cyanogène et cyanures, 228. — Ammonium et sels ammonia- caux, 235.	
Chapitre VII. — SELS OXYGÉNÉS SIMPLES.	239
Préparation, 239. — Sels à acides monobasiques, 249. — Sels à acides bibasiques, 256. — Sels à acides tribasiques, 268. — Sels à acides térbasiques, 275.	
Chapitre VIII. — SELS DOUBLES.	277
Métalloïde ou radical acide univalent, 277. — Métalloïde ou radical acide bivalent, 282. — Radicaux trivalents, 291. — Radicaux tétravalents, 294.	
Chapitre IX. — COMPOSÉS TERNAIRES ET QUATERNAIRES AUTRES QUE LES SELS DOUBLES.	300
Oxysels, 301. — Sulfosels, 312. — Halosels, 318. — Cyanosels, 324. — Acides complexes, 331.	
Chapitre X. — ALLIAGES.	335
Préparation, 335. — Systématique, 336. — Alliage de corps simples et de molécules composées, 340. — Le système fer- carbone et les aciers, 342.	
Conclusion.	347
Table des matières..	349

