

*Bibliothèque numérique*

**medic @**

**François, Maurice. - Métaux alcalins.  
Thèse présentée au concours  
d'agrégation (Section de chimie et de  
toxicologie).**

**1904.**

**Paris : C. naud**

**Cote : P30908**

P 30908  
(1904) 5.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

*Du 1<sup>er</sup> février 1904*

SECTION DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE

# MÉTAUX ALCALINS

PAR

**Maurice FRANÇOIS**

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES  
PHARMACIEN DES HOPITAUX

1904  
5-8  
non

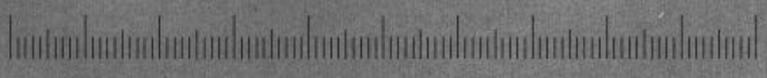


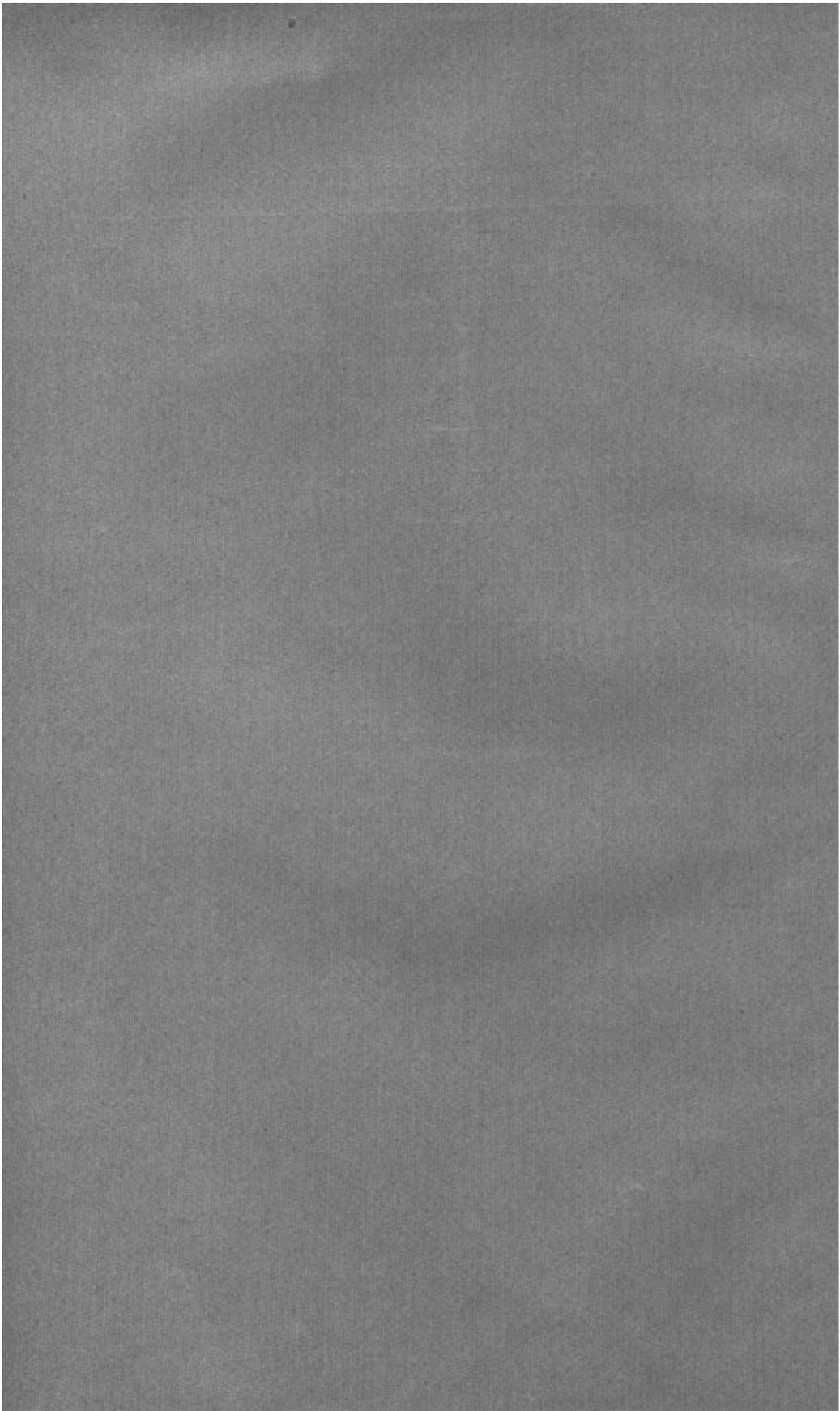
PARIS

**C. NAUD, ÉDITEUR**

3, RUE RACINE, 3

1904





ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

---

# THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

*Du 1<sup>er</sup> février 1904*

---

SECTION DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE

---

# MÉTAUX ALCALINS

PAR

**Maurice FRANÇOIS**

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES  
PHARMACIEN DES HÔPITAUX



PARIS

**C. NAUD, ÉDITEUR**

3, RUE RACINE, 3

—  
1904

## JUGES DU CONCOURS

---

MM. MOISSAN, professeur à la Faculté des Sciences, *Président*.  
JUNGFLEISCH, professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.  
BOUCHARDAT — — — —  
H. GAUTIER — — — —  
BERTHELOT — — — —  
MASSOL — — — de Montpellier.  
FAVREL — — — de Nancy.

---

## JUGES SUPPLÉANTS

---

MM. VILLIERS-MORIAMÉ, professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.  
OUVRARD, agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.  
LEBEAU — — — —  
MOUREU — — — —

---

## CANDIDATS

---

MM. BOUGAULT  
COUSIN  
DEFACQZ  
DÉLÉPINE  
FRANÇOIS  
GIRARDET

MM. GURBET  
MOURLOT  
TARBOURIECH  
TASNILLY  
VALEUR

## INTRODUCTION



Au commencement du XIX<sup>e</sup> siècle, la nature des alcalis était inconnue ; on les regardait généralement comme des corps simples. Davy, en 1807, dans une expérience de la plus haute portée, démontra qu'ils se comportent comme des hydrates métalliques et en isola le potassium et le sodium. Un an plus tard, Gay-Lussac et Thénard donnaient un procédé permettant d'obtenir ces métaux en quantité suffisante pour en faire l'étude. En 1855, Bunsen prépare le lithium par électrolyse du chlorure fondu, méthode générale très avantageuse pour la préparation des métaux alcalins.

Kirchhoff et Bunsen, en 1861, appliquent à l'analyse chimique l'observation du spectre des flammes colorées par les sels métalliques. De leur méthode sort la découverte des sels de rubidium, de césium et de thallium. Le thallium métallique est isolé par Lamy en 1862, le rubidium par Bunsen en 1863, le césium ne peut être obtenu qu'en 1882 par Setterberg.

Mais le rubidium et le césium restent rares et peu connus et il faut aller jusqu'à 1899 pour trouver des méthodes pratiques permettant d'isoler ces deux derniers métaux.

Les six métaux alcalins sont donc actuellement et depuis peu parfaitement connus.

L'étude de leurs propriétés chimiques qui ne semblait plus rien donner depuis longtemps est reprise vers 1890; de nouvelles méthodes expérimentales rigoureuses permettent de préciser la composition de combinaisons à peine entrevues et d'en créer de nouvelles. L'emploi des gaz liquéfiés et des basses températures dans les réactions n'est pas étranger à ces résultats.

En particulier, les métaux-ammonium, obtenus par action de l'ammoniaque liquéfiée sur les métaux alcalins, si facilement dissociables en métal et ammoniaque, se comportent dans les réactions comme les métaux alcalins eux-mêmes; mais les réactions qu'ils provoquent sont lentes, se produisent sans échauffement brusque, à basse température, et les produits formés sont faciles à isoler. Leur étude, bien qu'elle ne soit pas terminée, a fourni des résultats très intéressants.

Ainsi, nous voyons nos connaissances sur les métaux alcalins s'accroître par sauts brusques correspondant à l'apparition de méthodes expérimentales nouvelles.

Les composés salins du potassium et du sodium sont depuis longtemps parfaitement connus, ce qui tient à deux causes: d'une part, leur emploi fréquent dans les usages domestiques, les arts, l'industrie, qui a fait naître autour d'eux des études considérables; de l'autre, la netteté et la stabilité de ces combinaisons par opposition à la complexité, à l'instabilité des composés de certains métaux.

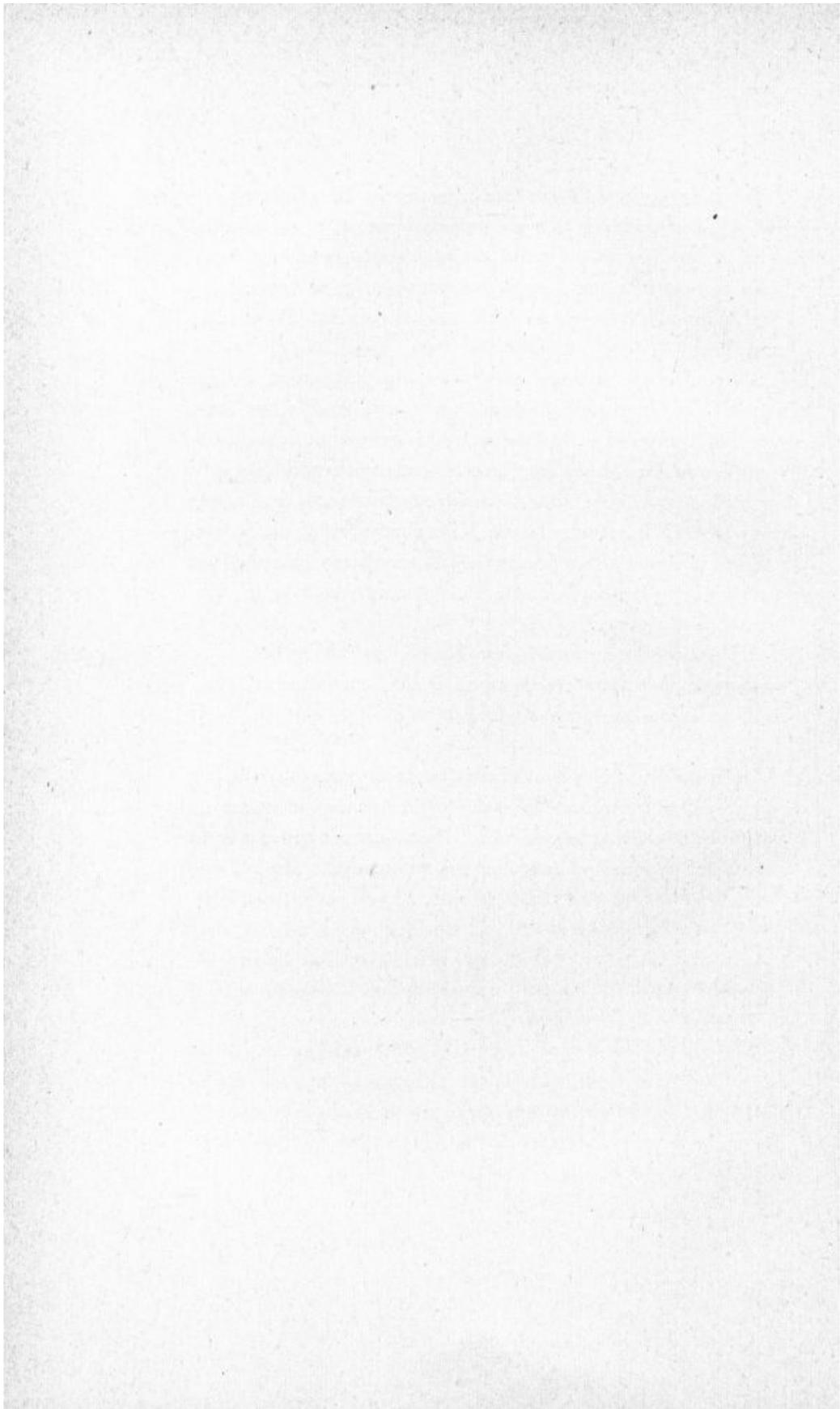
S'ils donnent encore lieu à des études à notre époque, c'est qu'ils servent alors de base à des travaux de chimie générale ou à des déterminations physico-chimiques auxquels ils se prêtent mieux que tout autre composé minéral par leur stabilité et le nombre important des déterminations déjà faites sur eux.

Nous ne traiterons pas des sels de ces deux métaux, ce qui serait sans intérêt et ne pourrait se faire sans occuper un espace considérable ; les mêmes considérations nous portent à passer sous silence les sels des autres métaux alcalins, qui, sauf ceux du thallium, sont si semblables entre eux.

Par contre, nous nous occuperons de l'extraction de ces métaux, des liens qui les réunissent en une famille, de leurs propriétés physiques, de l'action qu'ils exercent sur les différents corps simples ou composés. Nous serons conduits ainsi naturellement à développer l'histoire de plusieurs groupes de composés tels que les hydrures, les carbures, les azotures, etc. qui se forment par action du métal sur divers corps et qui sont la partie la plus nouvelle et la plus intéressante de l'histoire de ces métaux.

Par l'isomorphisme de ses sels, le métal hypothétique ammonium doit être classé parmi les métaux alcalins, aussi en dirons-nous quelques mots.

Les métaux alcalins sont divisés en deux groupes, dont l'un comprend le *lithium* et le *sodium*, l'autre, le *potassium*, le *rubidium*, le *césium*, le *thallium*. C'est dans cet ordre qui est aussi celui de leurs poids atomiques qu'ils seront étudiés.



## LITHIUM

C'est en 1817 qu'Arfwedson, faisant sous la direction de Berzelius l'analyse du pétalite, découvrit dans ce minéral un nouvel oxyde alcalin auquel Berzelius donna le nom de lithine (de λ.θ.ι.ο.ν, pierre) pour exprimer qu'il était retiré d'un minéral, tandis que la potasse et la soude étaient extraits, à l'époque, des végétaux.

### ÉTAT NATUREL

La lithine est très répandue dans la nature. Elle existe en petite quantité dans bon nombre d'eaux minérales : Karlsbad, Franzbad, Marienbad, Kissingen. Elle entre dans la composition d'un grand nombre de silicates naturels. Parmi ceux qui en contiennent le plus, on compte : le *pétalite* ou *castor*, le *triphane* ou *spodumène*, le *lépidolithe* ou *mica rose de Bohême*, extrêmement abondant dans beaucoup de régions. Elle est également contenue dans certains phosphates complexes comme l'*amblygonite* et la *triphylline*.

Dans ces dernières années, on a extrait toute la lithine destinée aux usages pharmaceutiques de l'*amblygonite*, grâce à la découverte heureuse de quelques gisements de ce minéral. Il convient toutefois de ne pas oublier que ce minéral

rare peut faire défaut et que la préparation par le lépidolithe qui constitue une source inépuisable de lithine conserve toute son importance.

### PROCÉDÉS D'EXTRACTION

Dans les premiers procédés employés pour extraire la lithine des minéraux précités, on avait recours à la voie humide. Tels sont ceux de Hugo Müller pour le traitement de la triphylline (1), de Berzelius pour le traitement du pétalite et du lépidolithe (2), de Regnault en partant du lépidolithe (3).

Le défaut de ces procédés, qui n'ont plus qu'un intérêt historique, était de mettre en œuvre des quantités énormes de liquide.

M. Troost, en 1857, pour se procurer la lithine nécessaire à son remarquable travail, créa un procédé par voie sèche qui permet d'obtenir facilement et sans matériel encombrant de grandes quantités de lithine.

**Traitement des silicates.** — Si l'on chauffe dans un fourneau à vent un mélange de lépidolithe, de carbonate et de sulfate de baryte, ce mélange subit une espèce de liquation qui laisse à la partie inférieure du creuset un verre parfaitement fondu, mais visqueux, et au-dessus un liquide extrêmement fluide que l'on peut enlever pendant que le creuset est encore chaud, soit à l'aide d'une cuiller de fer, soit par décantation au moment où le verre devient pâteux.

---

(1) HUGO MÜLLER. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 45, 350.

(2) BERZELIUS. *Traité de chimie*, 2<sup>e</sup> édit. française, t. II, 89.

(3) REGNAULT. *Traité de chimie*, 3<sup>e</sup> édit., t. II, 201.

Ce liquide est une combinaison de sulfate de baryte, de sulfate de potasse et de sulfate de lithine, qui refroidie, pulvérisée et traitée par l'eau bouillante, cède à l'eau les sulfates de potasse et de lithine tandis que le sulfate de baryte reste insoluble.

M. Troost s'est arrêté aux proportions suivantes :

Lépidolithe pulv. . . . .	1 000
Carbon. de baryte. . . . .	1 000
Sulfate de baryte. . . . .	500
Sulfate de potasse. . . . .	300

Ce traitement est applicable aux autres silicates naturels à la condition d'ajouter en plus une quantité de sulfate de potasse telle que la proportion totale d'alcalis soit la même que dans l'opération avec le lépidolithe.

Les sulfates solubles obtenus sont traités par le chlorure de baryum qui les transforme en chlorures, puis la solution des chlorures est évaporée à sec et le résidu traité par l'alcool qui dissout tout le chlorure de lithium et n'entraîne que des traces des autres chlorures (1).

**Traitement de l'amblygonite.** — Quant à l'amblygonite, fluophosphate d'aluminium, de lithium et de sodium, qui contient environ 8 pour 100 de lithium; réduite en poudre impalpable et mêlée de son poids de sulfate de chaux, elle est chauffée pendant cinq heures à la plus haute température d'un fourneau à réverbère. Il se forme du sulfate de lithium et du phosphate de chaux.

La masse calcinée, pulvérisée, est reprise par l'eau, qui dissout le sulfate de lithium seul. Celui-ci est transformé en chlorure comme précédemment.

---

(1) TROOST. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 51, 103.

## PRÉPARATION DU LITHIUM

Si Davy, en décomposant la lithine par la pile, obtint le premier une très petite quantité de lithium, c'est Matthiessen, qui, dans le laboratoire de Bunsen, découvrit en 1855 le premier procédé pratique de préparation, qu'il décrit d'une façon si brève et si précise.

**Procédé de Matthiessen.** — « Du chlorure de lithium pur est fondu dans un petit creuset de porcelaine placé sur la lampe de Berzelius et est décomposé par le courant d'une pile de 4 à 6 éléments ; le pôle positif est formé d'une petite baguette de coke des cornues et le pôle négatif par un fil de fer de l'épaisseur d'une aiguille à tricoter (1). »

Il se forme, au-dessous de la surface du chlorure fondu, un petit globule de lithium qui s'attache au fil de fer et atteint la grosseur d'un pois. Pour le recueillir, on soulève le fil de fer avec le globule par l'intermédiaire d'une petite cuiller en fer et l'on retire le fil. Le métal reste dans la cuiller et est préservé par le sel solidifié autour de lui. On répète cette opération de 3 en 3 minutes.

**Procédé de M. Troost.** — M. Troost, dans son travail de 1857, a établi qu'on ne peut obtenir le lithium en chauffant un mélange de carbonate de lithium, de carbonate de calcium et de charbon, soit dans un vase en fer, soit dans un vase en charbon de cornue et qu'on ne peut non plus l'obtenir par le procédé de Gay-Lussac et Thénard ; il employa le procédé

---

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 94, 107.

de Matthiessen en modifiant légèrement l'appareil pour éviter la perte du chlorure projeté par les bulles de chlore.

Un creuset de fonte de 120 millimètres de hauteur sur 52 millimètres de diamètre est fermé par un disque de fer qui laisse passer d'une part le fil de fer relié au pôle négatif de la pile, d'autre part un cylindre en tôle de 30 millimètres de diamètre revêtu intérieurement par un tube de porcelaine. Ce cylindre plonge jusqu'au milieu du creuset et reçoit le pôle positif. Le chlorure projeté se dépose sur ses parois, fond et retombe dans le creuset ; ce cylindre permet aussi l'introduction de nouvelles quantités de chlorure.

L'expérience peut être prolongée pendant plusieurs heures (1).

**Procédé de M. Guntz.** — M. Guntz, après avoir fait remarquer que, dans les procédés qui précèdent, les rendements sont variables et faibles par rapport à l'intensité du courant employé, a montré qu'on les augmentait beaucoup en pratiquant l'électrolyse à température plus basse. Le chlorure de lithium fondant à 600°, on abaisse le point de fusion par mélange d'autres chlorures alcalins.

Le mélange le plus favorable est celui qui renferme poids égaux de chlorure de lithium et de chlorure de potassium ; il fond à 450° et par perte de chlorure de lithium au cours de l'électrolyse, sa fusibilité augmente encore.

Tandis que, vers 700°, le lithium se combinait au pôle négatif avec le chlorure fondu pour donner un sous-chlorure  $\text{Li}^2\text{Cl}$  diminuant le rendement, à 500°, il se retrouve en totalité au pôle négatif.

Donc, pour obtenir de grandes quantités de lithium, on

---

(1) *Transt. Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 51, 103.

chauffe de 200 à 300 grammes du mélange à poids égaux des deux chlorures dans une capsule de porcelaine placée sur un bec Bunsen. Le mélange fond rapidement ; on y plonge deux électrodes. L'électrode positive est une baguette de carbone de 8 millimètres de diamètre, l'électrode négative une tige de fer de 3 à 4 millimètre de diamètre placée dans l'axe d'un tube de verre de 20 millimètres de diamètre.

Avec une force électromotrice de 20 volts et un courant de 18 ampères, l'électrolyse marche rapidement. Au bout d'une heure, le lithium, dans le tube de verre, dépasse de plus d'un centimètre le niveau du chlorure. Pour le retirer, on soulève ce tube après interruption du courant ; le lithium y flotte à la surface du chlorure fondu sans s'enflammer ; on le prend dans une cuiller de fer et le coule dans une lingotière sèche.

Le métal obtenu est exempt de fer et de silicium, mais contient de 1 à 2 pour 100 de potassium, ce qui correspond à un atome de potassium pour 273 atomes de lithium (1).

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le lithium est un métal solide, ayant la couleur de l'argent ; il reste indéfiniment brillant dans l'air sec et ne se ternit que lentement dans l'air humide. Moins mou que le sodium, il est cependant rayé par le plomb. Il est susceptible d'être étiré et laminé avec facilité.

Sa densité est 0,59 ; il surnage l'huile de naphte.

Son point de fusion est 188° (Bunsen, Matthiessen) ; 186° (Kahlbaum). Il n'est pas attaqué à cette température et peut être fondu et coulé dans l'air sans s'altérer. Il se volatilise au rouge vif.

---

(1) GUNTZ. *Comptes Rendus*, 117, 732.

Le lithium et ses sels colorent la flamme en rouge carmin très vif. Leur spectre est caractérisé par une raie rouge très brillante de longueur d'onde 670,5 et une faible de longueur d'onde 610,2 (1).

**Alliages et amalgames.** — Le lithium forme avec le potassium et le sodium des alliages qui ont été étudiés par M. Troost et que l'on peut produire en mettant en contact les deux métaux ou encore en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur.

M. Troost a fait remarquer que si l'on place un de ces alliages dans un vase contenant de l'eau surmontée d'huile de naphte, le sodium décompose l'eau avant le lithium en sorte qu'on obtient bientôt un globule très riche en lithium qui vient nager à la surface de l'huile de naphte. Il admettait que cette réaction pourrait être utilisée pour la préparation du lithium.

Le lithium forme avec l'argent, l'or et le platine des alliages très fusibles.

On obtient par électrolyse avec pôle négatif de mercure un amalgame solide dont la composition est, d'après MM. Guntz et Férée,  $\text{LiHg}^5$ .

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Une des propriétés les plus remarquables du lithium est

---

(1) Les spectres mentionnés dans ce travail sont ceux qu'on obtient en plaçant le sel dans la flamme d'un bec Bunsen.

celle qu'il possède d'absorber tous les gaz au rouge, sauf l'argon.

#### **Action des corps simples.**

**Hydrogène.** — Dans leur étude sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux, MM. Troost et Hautefeuille avaient annoncé que le lithium chauffé à 500° dans un courant d'hydrogène pur et sec en absorbe 17 fois son volume, proportion trop faible pour indiquer un composé défini. M. Guntz reprenant ces expériences a vérifié l'exactitude de ces faits, mais il a montré en plus que vers le rouge sombre, l'absorption est plus considérable et qu'on retrouve après refroidissement le métal recouvert d'une couche blanche d'hydrure de lithium.

#### *Hydrure de lithium.*

Au rouge vif, si le courant d'hydrogène est rapide, le lithium, placé sur une nacelle de fer dans un tube, brûle avec flamme, sa vapeur se combinant à l'hydrogène pour donner naissance à un hydrure qui se dépose sous forme de poudre blanche sur les parois. Après l'action, la nacelle renferme elle-même l'hydrure, blanc, très dur, qu'on enlève au ciseau.

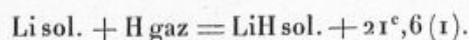
Cet hydrure qui répond à la formule LiH est cristallisé, n'est pas déliquescent et ne s'altère que très lentement à l'air.

Il fond à 680°. Sa tension est à cette température de 27 millimètres. L'eau le décompose en produisant de la lithine et de l'hydrogène, ce qui permet de l'analyser



C'est la substance qui, sous le poids minimum, dégage le plus d'hydrogène. En effet, 1 kilogramme de cet hydrure dégage 250 grammes d'hydrogène, soit 2780 litres.

L'alcool absolu l'attaque lentement en donnant de l'alcoolate de lithine et de l'hydrogène.



**Halogènes.** — Le chlore, le brome, l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

**Oxygène.** — Chauffé à l'air, le lithium s'enflamme et brûle avec une flamme blanche.

Placé dans une nacelle de fer et chauffé dans un courant d'oxygène, il reste brillant jusque vers 200° ; si l'on continue à chauffer, la combinaison s'effectue subitement avec incandescence et flamme. Il se produit une masse spongieuse blanc jaunâtre d'oxyde  $\text{Li}_2\text{O}$  ne contenant pas de peroxyde (Troost).

**Soufre.** — Le lithium est attaqué par le soufre au-dessous de 180° et donne avec lui un sulfure rouge soluble dans l'eau.

**Azote.** — L'action du lithium sur l'azote est des plus intéressantes, car elle peut conduire à la préparation de l'argon d'une part, à la préparation de l'ammoniaque en partant de l'azote atmosphérique de l'autre.

#### *Azoture de lithium.*

M. Ouvrard, opérant sur du lithium impur, le seul que l'on pût se procurer à l'époque, a montré que placé dans une nacelle de fer et chauffé graduellement dans un courant d'azote, il absorbe ce gaz lentement d'abord, puis rapidement et avec incandescence au rouge sombre. Il reste, après refroidissement dans l'azote, une masse spongieuse noire qui dégage de l'ammoniaque par action de l'eau ou par action de

(1) GUNTZ. *Comptes Rendus*, 122, 244 et 123, 694.

l'hydrogène à chaud. Il a attribué à l'azoture formé la formule  $AzLi^3$  (1).

M. Deslandres montrait peu après que le lithium purifié, exempt d'hydrogène, mis, dans un tube scellé, avec de l'azote atmosphérique, l'absorbe lentement à froid; l'absorption est complète, car les bandes spectrales caractéristiques de l'azote disparaissent absolument (2). Aussi, le lithium exposé à l'air absorbe-t-il et l'azote et l'oxygène en se transformant en oxyde et azoture.

M. Guntz reprenant avec du lithium pur préparé par sa méthode le travail de M. Ouvrard n'a pu que confirmer les résultats de ce premier savant; il a montré qu'en opérant la préparation de l'azoture  $AzLi^3$  à haute température, la réaction se produit avec incandescence et que dans ces conditions il est impossible d'obtenir un produit pur en raison de l'attaque des nacelles, qu'elles soient en fer, en nickel, en argent ou en charbon.

On réduit l'attaque au minimum en chauffant doucement dans un courant très lent d'azote le lithium disposé dans une nacelle de fer (3).



**Phosphore.** — Le phosphore donne avec le lithium un composé brun qui au contact de l'eau se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

**Antimoine.** — En réagissant directement sur le lithium à chaud, l'antimoine s'y combine avec incandescence sans

---

(1) OUVRARD. *Comptes Rendus*, 114, 120.

(2) DESLANDRES. *Comptes Rendus*, 121, 886.

(3) GUNTZ. *Comptes Rendus*, 123, 995.

donner de composé défini à cause de la volatilité des composants.

*Antimoniure de lithium.*

M. Lebeau a réussi à obtenir un composé cristallin parfaitement défini, de formule  $\text{SbLi}^3$ , en faisant réagir le lithium naissant sur l'antimoine. Pour cela, il fait fondre dans une capsule de porcelaine de 500 centimètres cubes de capacité, parties égales de chlorure de lithium et de chlorure de potassium, y dispose une anode formée par une tige de charbon graphique de 10 millimètres de diamètre et une cathode composée d'une tige de fer de 3 millimètres, à l'extrémité de laquelle on a soudé par coulage 30 grammes d'antimoine.

Il emploie une intensité de 15 ampères et rompt le courant après deux heures environ, lorsqu'apparaissent à la surface du bain quelques globules brillants de métal. Le corps obtenu a une composition constante parce que l'antimoniure de lithium formé ne dissout pas le lithium et n'est pas dissous par lui.

L'antimoniure de lithium a pour densité 3,2 environ ; son point de fusion est supérieure à  $950^\circ$ . Il est attaqué par le chlore, le brome, l'iode, le sélénium et le tellure ; il brûle dans l'oxygène avec une flamme violette.

L'eau réagit sur lui à la température ordinaire ; il y a dégagement d'hydrogène et formation d'une masse floconneuse noir d'antimoine. Les solutions d'acide sulfurique ou chlorhydrique produisent un gaz qui ne renferme pas d'hydrogène antimonié (1).

**Carbone.** — Le carbone réagit à haute température sur le lithium pour donner du carbure de lithium  $\text{C}^2\text{Li}^2$ .

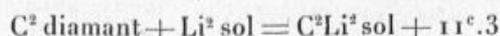
---

(1) LEBEAU. *Comptes Rendus*, 134, 231.

*Carbure de lithium.*

Pour préparer ce corps, il faut placer un mélange à poids égaux de charbon et de lithium dans une nacelle de fer que l'on introduit dans un tube de verre placé lui-même dans un tube de porcelaine vernissée. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on porte au rouge pendant une demi-heure.

Il est nécessaire : 1° d'employer du carbone préalablement chauffé dans l'arc électrique ou du graphite de la fonte, le charbon de sucre contenant de l'hydrogène et donnant de l'hydrure ; 2° de faire le vide parce que le lithium absorbe au rouge tous les gaz sauf l'argon ; 3° d'employer un double tube parce que les vapeurs de lithium attaquent la porcelaine et en provoquent la rupture (1).



M. Moissan avait préparé antérieurement le même carbure, soit en chauffant le lithium dans un courant d'acétylène, soit en chauffant pendant peu de temps au four électrique un mélange de charbon et de carbonate de lithine.



Il en a fixé les propriétés :

Le carbure de lithium est une masse transparente, cristallisée, de densité 1,65 à 18°. A froid, il prend feu dans le fluor et le chlore en donnant du fluorure ou du chlorure de lithium ; il se combine de la même façon avec les vapeurs de brome et d'iode.

Il prend feu et brûle dans l'oxygène, la vapeur de soufre et de sélénium ; il brûle avec énergie dans la vapeur de phosphore en donnant un phosphure décomposable par l'eau avec

---

(1) GUNTZ. *Comptes Rendus*, 123, 1273 et 126, 1866.

production d'hydrogène phosphoré. Enfin, il décompose l'eau à froid avec production rapide d'acétylène. 1 kilogramme de carbure dégage 587 litres de gaz acétylène.

Cette réaction a permis d'en faire l'analyse par la mesure de l'acétylène produit et le titrage alcalimétrique de la lithine (1).

**Silicium.** — Le silicium agit à la façon du carbone.

*Siliciure de lithium.*

M. Moissan placé dans une nacelle de nickel du silicium phorphyrisé et un excès de lithium ; la nacelle posée sur une lame de mica est introduite dans un tube en acier dont l'une des extrémités est fermée par une lame de verre mastiquée tandis que l'autre communique avec une trompe à mercure. Le vide étant fait, le tube est chauffé lentement sur une grille de façon à atteindre le rouge sombre après 2 ou 3 heures.

Après réaction, on trouve dans la nacelle un mélange de siliciure de lithium avec un excès de lithium dont on se débarrasse par distillation dans le vide entre 400° et 500°. Il faut éviter de dépasser 500°, car le siliciure se dissocie au-dessous de 600° en silicium et vapeurs de lithium.

Il reste une masse cristalline d'un bleu indigo foncé, très hygroscopique, de densité 1,12, de formule  $\text{Si}^3\text{Li}^6$ .

Ce corps légèrement chauffé réagit avec incandescence sur le fluor en donnant du fluorure de lithium et du fluorure de silicium gazeux ; il réagit de même sur le chlore et à température élevée sur le brome et l'iode.

Chauffé dans un courant d'oxygène, il brûle avec une flamme éblouissante (2).

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 122, 362.

(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 134, 1083.

### Action des corps composés.

**Eau.** — Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais dans cette action, il ne fond pas et ne s'enflamme pas. Pour déterminer l'inflammation, il faut le projeter sur l'acide sulfurique concentré.

**Oxyde de carbone.** — Il absorbe au rouge l'oxyde de carbone et l'acide carbonique; le composé solide produit contient du carbure de lithium.

**Carbures.** — Le lithium absorbe l'éthylène d'une façon intégrale à 700° et de même l'acétylène; il se produit du carbure et de l'hydrure de lithium.



Il n'absorbe pas le méthane au rouge (1).

### Action de l'ammoniaque.

Comme les autres métaux alcalins, le lithium donne en réagissant sur le gaz ammoniac, un composé formé avec dégagement d'hydrogène, l'amidure de lithium et un composé formé par addition, le lithium ammonium.

#### *Amidure de lithium.*

Si l'on chauffe doucement le lithium dans un courant de gaz  $\text{AzH}^3$ , il se boursoufle, devient incandescent et il se dégage beaucoup d'hydrogène. En chauffant à 400° pour maintenir en fusion, on convertit tout le lithium en amidure

---

(1) GUNTZ. *Comptes Rendus*, 123, 1273.

$AzH^3Li$ , dont une partie se sublime sans altération à l'état de poudre blanche ; la masse principale reste dans la nacelle et constitue une matière incolore formée d'aiguilles transparentes fondant à  $380^{\circ}$ - $400^{\circ}$  (1).

*Lithium ammonium.*

A basse température, l'action du gaz ammoniac produit du lithium ammonium  $AzH^3Li$ .

Dans un courant de gaz ammoniac pur et sec, le lithium préparé par la méthode de M. Guntz commence à s'attaquer à  $70^{\circ}$ . Cette température qui exprime la limite supérieure d'attaque du métal exprime également la température de décomposition du lithium ammonium dans le gaz ammoniac à la pression ordinaire.

Pour la préparation, on opère à la température du laboratoire. Le lithium placé dans un tube en U est soumis à l'action d'un courant de gaz ammoniac ; il prend une teinte mordorée, puis se liquéfie avec dégagement de chaleur. Lorsque cet échauffement a cessé, on porte le tube en U à la température de  $+70^{\circ}$ , l'excès de gaz ammoniac se dégage et il reste un corps solide mordoré prenant feu à l'air. C'est le lithium ammonium.

Le lithium ammonium est une combinaison stable se prêtant mieux que le potassium ammonium ou le sodium ammonium à des réactions d'addition ou de substitution.

Il se décompose au contact de l'eau en donnant de l'ammoniaque, de la lithine et de l'hydrogène :



En solution dans l'ammoniaque liquéfiée, il se transforme lentement à la température ordinaire et beaucoup plus rapi-

---

(1) TITHERLEY. *Chem. Soc.*, 65, 504-522.

dement à + 65° en amidure  $AzH^2Li$ , incolore, cristallisé, très pur, soluble dans l'ammoniaque liquéfiée.

Lorsqu'on soumet à l'action du vide le lithium ammonium solide à une température comprise entre + 50° et + 60°, du gaz ammoniac se dégage et il reste du lithium cristallisé (1).

#### **Action de la méthylamine.**

La méthylamine qui n'exerce aucune action sur le potassium ni sur le sodium, forme avec le lithium un ammonium organique de formule  $AzH^2(CH^3)Li$  (2).

#### *Lithium monométhylammonium.*

La préparation de ce composé exige de nombreuses précautions. La méthylamine parfaitement exempte d'ammoniaque est séchée dans deux tubes en U, dont le premier contient de la potasse récemment fondue, le second du fil de sodium ; elle passe ensuite dans un tube en U en verre muni de deux robinets et contenant le lithium en fils brillants ; à la suite est un tube vertical refroidi à — 20° pour condenser la méthylamine gazeuse. Il conduit par un tube abducteur d'une hauteur supérieure à 80 centimètres les gaz qui pourraient se produire jusqu'à une cuve à mercure.

On commence par faire passer de la méthylamine dans l'appareil pour chasser l'air, puis on refroidit à — 20° le tube à lithium. La méthylamine se condense et dissout rapidement le lithium avec dégagement de chaleur ; il en résulte un liquide bleu sans reflets mordorés qui, maintenu à + 15° se transforme en un liquide épais d'un bleu presque noir, de composition  $AzH^2(CH^3)Li + 2AzH^2CH^3$  que l'on peut consi-

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 127, 685.

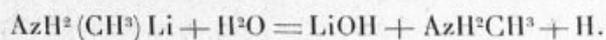
(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 128, 26.

dérer comme une solution de lithium méthylammonium dans la méthylamine.

Si on continue à éliminer de la méthylamine soit par action du vide, soit par élévation de température, il se forme à un moment donné quelques cristaux brillants de lithium métallique. Le résidu est constitué alors par le lithium monométhylammonium  $\text{AzH}^2(\text{CH}^3)\text{Li}$ .

C'est un corps solide cristallisé, bleu foncé à reflets mordorés. A la température ordinaire, sa tension de dissociation est inférieure à la pression atmosphérique ; dans le vide, il se dissocie en lithium cristallisé et méthylamine.

Par l'eau froide, il donne de la méthylamine, de l'hydrogène et de la lithine



L'histoire des métaux ammonium sera traitée plus longuement aux articles *sodium* et *potassium*.

## SODIUM

La soude et la potasse, irréductibles par l'hydrogène, par le charbon, par l'oxyde de carbone n'avaient pu être séparées en leurs éléments lorsque Davy, en 1807, fit une expérience mémorable.

Il plaça sur un disque isolé de platine communiquant avec le pôle négatif d'une pile de 250 plaques cuivre et zinc, un morceau de potasse humide. Un fil de platine communiquant avec le pôle positif fut mis en contact avec la surface supérieure de la potasse.

La potasse fondit au voisinage des électrodes ; il se dégagea un gaz à la face supérieure et il vit apparaître à la face inférieure de petits globules d'un vif éclat métallique, tout à fait semblables à des globules de mercure, constitués par le potassium.

En partant de la soude, Davy obtint le sodium par le même procédé.

Le métal formé brûlait à l'air et ne pouvait être recueilli, mais Davy en prépara l'amalgame en plongeant l'électrode négative dans une cavité creusée dans un fragment de potasse et contenant du mercure. L'amalgame moins altérable que le métal, distillé dans un courant d'hydrogène lui fournit un résidu de potassium. Il obtint de même le sodium (1).

---

(1) DAVY. *Philos. Trans.*, 1808, 1 ; 1809, 39 ; 1810, 16.

### ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION

Le sodium est abondamment répandu dans la nature. Si on laisse de côté les minéraux comme les feldspath dans lesquels il est engagé dans des combinaisons insolubles pour ne considérer que les composés solubles abondants, on le trouve à l'état d'azotate, de borate, de sulfate, de carbonate, etc. Il fait partie des organismes végétaux et animaux.

Mais dans la pratique, tous les sels de sodium tirent actuellement leur origine du chlorure de sodium ou sel marin qui est transformé par l'industrie en sulfate et en carbonate.

Le chlorure, le sulfate, le carbonate de sodium peuvent être obtenus avec la plus grande facilité à l'état de pureté absolue par des cristallisations répétées et servir de point de départ pour la préparation de tous les composés du sodium.

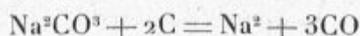
Le potassium et le sodium ont toujours été étudiés ensemble par les chimistes ; les méthodes de préparation de ces deux métaux reposent sur les mêmes principes. Toutefois, à l'heure actuelle du moins, la préparation du sodium est devenue seule industrielle et se fait sur une grande échelle. Sa fabrication est en effet plus facile que celle du potassium, son prix de revient moindre, son maniement moins dangereux, et il a trouvé des applications importantes dans la fabrication de l'aluminium et dans la préparation de nombreux produits organiques.

### PRÉPARATION DU SODIUM

Le sodium peut se préparer par le procédé de Gay-Lussac et Thénard qu'on trouvera décrit au potassium ; les rendements sont peu avantageux.

**Procédé Sainte-Claire-Deville.** — Jusqu'à ces dernières années, le sodium a été préparé par la méthode Sainte-Claire-Deville, analogue au procédé de Brunner pour la préparation du potassium.

Le principe en a été indiqué par Curaudau (1); il consiste dans la décomposition du carbonate par le charbon



Le carbonate de sodium subissant à très haute température une dissociation partielle en acide carbonique et soude, il est plus vraisemblable que la réaction se passe entre le charbon et la soude; de toute façon, la réaction est fortement endothermique.

Sainte-Claire-Deville a montré qu'il était de toute nécessité d'employer le charbon en excès et d'ajouter au mélange une quantité notable de carbonate de chaux qui empêche la masse de subir une fusion complète permettant au charbon de se séparer du carbonate de soude fondu.

Industriellement, le remplacement du charbon par la houille est avantageux, les gaz hydrocarbonés produits entraînant les vapeurs de sodium et les soustrayant à l'action de l'oxyde de carbone qui se combine toujours au métal pendant son refroidissement et diminue les rendements.

Les proportions les plus convenables sont : 30 parties de carbonate de soude sec pulvérisé, 13 parties de houille sèche à longue flamme, 15 parties de craie de Meudon. Ce mélange est calciné, ce qui réduit son volume de moitié, enfermé dans des gargousses de toile, puis introduit dans des tubes de fer de 1<sup>m</sup>,20 de longueur sur 0<sup>m</sup>,40 de diamètre enduits d'un lut résistant et d'un manchon de terre réfractaire. L'une des

---

(1) CURAUDAU. *Ann. de Chim.*, 64, 97.

extrémités de ces tubes est fermée par un tampon de fer maintenu au moyen d'un crochet, l'autre par une plaque traversée par un tube sur lequel s'adapte un récipient de Donny et Mareska disposé verticalement (voir p. 55).

Par l'action de la chaleur, il se produit des gaz d'abord, puis des vapeurs de sodium qui se condensent dans le récipient ; le sodium s'en écoule par la partie inférieure dans un réservoir rempli d'huile de naphte. L'opération est terminée après quatre heures. Les gargousses réduites à un squelette peu volumineux de charbon et de chaux sont retirées et remplacées par des gargousses neuves, en sorte que l'opération est continue.

Le sodium obtenu est pur, si l'on a opéré avec du carbonate de soude pur (1).

Nous dirons quelques mots de deux procédés industriels plus récents permettant d'obtenir plus avantageusement le sodium.

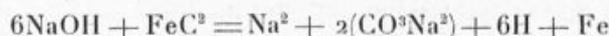
**Procédé Castner.** — Dans le procédé industriel Sainte-Claire-Deville, il y a nécessité d'empêcher la fusion réelle des mélanges en charge qui permettrait au carbonate de se séparer du charbon ; il y a nécessité d'autre part de porter toute la matière jusqu'au centre à la température élevée qu'exige la réaction, sans fondre les vases de fer. On n'arrive à concilier ces deux exigences qu'en chauffant avec beaucoup d'attention des vases de petit diamètre.

Dans le procédé Castner, le carbonate de soude est remplacé par de la soude fondue à l'état de liquidité parfaite et le charbon par un carbure de fer  $\text{FeC}^2$ , obtenu en chauffant du peroxyde de fer avec du goudron. Ce carbure fonctionne chi-

(1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 43, 18 et 46, 421.

miquement comme le charbon, mais, étant dense, il ne sur-  
nage pas la soude fondue et le contact est assuré.

La réaction exprimée par l'équation



s'accomplit à 800°.

Les matières réagissantes sont contenues dans un creuset de très grandes dimensions faisant partie d'un appareil distillatoire et pouvant en être séparé momentanément pour être vidé et rechargé. Quatre appareils réunis peuvent fournir 120 livres anglaises de sodium à l'heure.

Cette fabrication a été établie par Castner en vue de la production de l'aluminium. Elle a abaissé le prix de revient du sodium de 7 fr. 20 à 0 fr. 90 pour la livre anglaise (1).

**Procédé électrolytique de Grabau.** — L'électrolyse du chlorure de sodium fondu a été indiquée par Bunsen comme moyen de production du sodium, mais elle a toujours donné de mauvais résultats par suite de la formation d'un sous-chlorure, ou, si l'on veut, de la dissolution du sodium dans le chlorure au pôle négatif.

Grabau empêche la formation du sous-chlorure en employant un mélange à point de fusion peu élevé formé de 3 molécules de chlorure de sodium, 3 molécules de chlorure de potassium et une molécule de chlorure de strontium.

L'appareil comporte un vase métallique de fer en forme de creuset, au centre duquel est une cellule électrolytique à double paroi en forme de cloche ou d'entonnoir. Les chlorures primitivement fondus par la chaleur d'un foyer sont ensuite maintenus liquides par le courant seul ; une couche de sub-

---

(1) Roscoe. *Chem. News*, 10 août 1888, 14 juin 1889.

stance solidifiée se produit sur toutes les parois et les protège. Enfin, les anodes en charbon sont disposées en cercle tandis que la cathode en fer est au centre de la cellule électrolytique.

Le sodium produit vient surnager le chlorure fondu et s'amasse dans la cellule ; son niveau s'élève notablement au-dessus du bain et il se déverse par un tube latéral dans un récipient plein d'huile de naphte. L'appareil produit journellement 100 kilogrammes de métal (1).

Un procédé dû à Castner permet d'obtenir également le sodium industriellement par électrolyse de la soude fondue.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le sodium est blanc d'argent, d'un vif éclat sur une coupe fraîche ; il se ternit rapidement à l'air. A la température ordinaire, il est mou comme de la cire, il est un peu plus dur à  $-20^{\circ}$ .

Il fond à  $95^{\circ},5$  (Bunsen). Il distille à  $900^{\circ}$ , sa vapeur est incolore. Sa densité est 0,972 à  $15^{\circ}$  (Gay-Lussac et Thénard) et 0,7414 à sa température d'ébullition (Ramsay).

Sa chaleur spécifique est 0,2934, ce qui conduit au poids atomique 23. On n'a pas réussi jusqu'ici à en prendre la densité de vapeur, tous les vases, fer, argent, platine étant fortement attaqués.

On peut l'obtenir cristallisé par fusion en opérant comme pour le bismuth.

Le sodium et ses sels colorent la flamme en jaune et son spectre est caractérisé par deux raies jaunes très rapprochées

---

(1) KLOBUKOW. *Prometheus*, 1891, 705.

coïncidant avec les raies D de Fraunhofer ; leurs longueurs d'onde sont 589,5 et 588,9.

M. Rosenfeld a indiqué un procédé permettant de rendre son éclat au sodium superficiellement altéré ; il consiste à le broser dans un mélange de 1 partie d'alcool amylique et 3 parties de pétrole jusqu'à ce que l'éclat ait reparu, à laver avec du pétrole à 5 pour 100 d'alcool amylique et à conserver le métal dans du pétrole contenant 1 pour 100 de cet alcool.

Le métal garde dans ce liquide son éclat pendant longtemps ; il est particulièrement propre à la préparation de l'amalgame (1).

**Amalgames.** — Le sodium se dissout dans le mercure avec un dégagement de chaleur considérable. Pour préparer l'amalgame, fréquemment employé comme réducteur, le mieux est de placer le mercure dans un creuset de Hesse dont le couvercle a été percé d'un trou ; un fragment de sodium parfaitement décapé et essuyé est piqué au bout d'un gros fil de fer et introduit par le trou du couvercle jusqu'au fond du creuset. On renouvelle l'opération jusqu'à ce que l'on ait employé la quantité voulue de sodium. L'amalgame obtenu avec 4 parties de sodium et 100 parties de mercure se solidifie par refroidissement.

Par refroidissement d'un amalgame riche, on peut obtenir de beaux cristaux de composition  $Hg^6Na$  que l'on sépare de la partie restée liquide ; le même amalgame défini s'obtient lorsqu'on presse à la main l'amalgame brut dans une peau de chamois.

MM. Guntz et Férée ont obtenu trois autres amalgames

---

(1) ROSENFELD. *Berichte*, 24, 1658.

définis. Ils partent des cristaux de composition  $\text{Hg}^6\text{Na}$ , les fondent, y ajoutent une petite quantité d'un amalgame plus riche en sodium ; tout étant dissous à  $200^\circ$ , ils laissent refroidir lentement. Ils observent qu'à  $140^\circ$ , le thermomètre reste stationnaire et qu'il se forme en même temps des cristaux ; ils décantent à  $138^\circ$  la partie restée liquide. Les cristaux sont des aiguilles prismatiques d'un amalgame  $\text{Hg}^5\text{Na}$ .

En soumettant les amalgames  $\text{Hg}^6\text{Na}$  et  $\text{Hg}^5\text{Na}$  à une pression de 200 à 1200 kilogrammes par centimètre carré, ils obtiennent un nouvel amalgame solide  $\text{Hg}^4\text{Na}$ .

Le mercure qui s'échappe est saturé de sodium ; refroidi graduellement jusqu'à  $-19^\circ$ , il fournit des cristaux d'un nouvel amalgame  $\text{Hg}^8\text{Na}$  (1). M. Joannis a obtenu de son côté l'amalgame  $\text{Hg}^4\text{Na}$  en faisant agir pendant quinze heures une solution de sodammonium dans l'ammoniaque sur le mercure non en excès (2).

Enfin, l'amalgame de sodium maintenu à  $440^\circ$  se transforme en un amalgame cristallin répondant à la formule  $\text{Na}^3\text{Hg}$  (De Souza) (3).

M. Berthelot, par l'étude thermo-chimique des amalgames alcalins, avait été amené à prévoir l'existence d'un certain nombre d'amalgames bien avant les travaux précités.

Il a montré que le dégagement de chaleur produit dans la formation des amalgames de sodium atteint son maximum pour l'amalgame  $\text{Hg}^6\text{Na}$ . Cet amalgame solide se dissout dans un excès de mercure en produisant un abaissement de tempéra-

---

(1) GUNTZ et FÉRÉE. *Comptes Rendus*, 131, 183.

(2) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 113, 795.

(3) DE SOUZA. *Berichte*, 1876, 1050.

ture correspondant à la chaleur de fusion du mercure solide.

De la même étude, on déduit que l'action hydrogénante des amalgames alcalins est moins intense que celle du métal pur et plus intense que celle de l'hydrogène. Ils décomposent l'eau en donnant de l'hydrogène, du mercure et un hydrate alcalin et dans les réactions hydrogénantes dégagent plus de chaleur que ne ferait l'hydrogène pur.

Cet excès est pour les amalgames riches de  $27^{\circ},5$  (potassium) et de  $32^{\circ},8$  (sodium); il explique l'action hydrogénante que l'on attribuait à l'état naissant (1).

**Alliages.** — Le sodium forme facilement des alliages avec les métaux. Il en donne avec le potassium qui sont liquides à la température ordinaire pour une teneur comprise entre 10 et 30 pour 100, solides pour une teneur inférieure. De leur étude thermique, M. Joannis a conclu que seul l'alliage  $\text{NaK}^2$  est un composé défini.

En faisant agir sur un mélange de poids équivalents de sodium et de plomb en limaille l'ammoniaque liquéfiée, on obtient, par la réaction du sodammonium formé sur le plomb, un alliage de formule  $\text{Na}^2\text{Pb}$  qu'on lave au moyen de l'ammoniaque liquéfiée. Cet alliage s'échauffe par exposition à l'air et donne par l'eau de la soude et du plomb (Joannis).

Dans des conditions analogues, le même savant a obtenu en partant du bismuth, l'alliage  $\text{BiNa}^3$  et en partant de l'antimoine, l'alliage  $\text{SbNa}^3$  (2).

Ces deux composés ont été obtenus cristallisés et purs par M. Lebeau au moyen d'une autre méthode.

---

(1) BERTHELOT. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), 18, 433 et 442.

(2) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 114, 585.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

### Action des corps simples.

#### *Sodium hydrogéné.*

**Hydrogène.** — C'est à la suite de ces alliages qu'il convient de placer le sodium hydrogéné  $\text{Na}^2\text{H}$ , entrevu par Gay-Lussac et Thénard (1), si bien étudié par MM. Troost et Hautefeuille.

Ces savants considéraient en effet ce corps comme un alliage de sodium et d'hydrogène. Il en présente l'aspect métallique. Il est blanc d'argent, un peu plus fusible que le sodium et doué d'un plus grand éclat ; il est mou à la température ordinaire et devient facile à pulvériser un peu avant sa fusion.

Voici la méthode suivie par MM. Troost et Hautefeuille pour préparer et étudier ce composé.

Une nacelle de fer contenant le sodium était placée dans un tube de verre communiquant par un tube en T, d'une part avec un manomètre, d'autre part avec un robinet à trois voies qui permettait de le mettre en relation soit avec une trompe de Sprengel, soit avec un courant d'hydrogène pur et sec.

A froid, le sodium n'absorbe pas l'hydrogène. L'absorption commence à  $300^\circ$ , est rapide à  $350^\circ$  et cesse à  $410^\circ$ , si le gaz est à la pression atmosphérique ; la température la plus favorable à la préparation étant  $380^\circ$ .

Le composé produit a pour formule  $\text{Na}^2\text{H}$ , composition qui a été établie par l'extraction et le mesurage de l'hydrogène.

Il est parfaitement stable à froid, mais se dissocie à une température élevée en sodium et hydrogène.

Sa tension de dissociation a été mesurée par MM. Troost

---

(1) GAY LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques, 1, 176.

et Hautefeuille entre 330 et 420°. Elle est de 28 millimètres à 330°, de 100 millimètres à 370°, de 447 millimètres à 400°; elle atteint 760 millimètres à 421° et 910 millimètres à 430° (1).

Le sodium hydrogéné est analogue au potassium hydrogéné et au palladium hydrogéné. Ces trois composés sont d'un ordre tout spécial, ils semblent être produits par un phénomène de solubilité de l'hydrogène dans les métaux et ne peuvent être comparés à d'autres.

Le fait que l'hydrogène ainsi fixé se comporte comme un métal a attiré à une époque l'attention des savants qui avaient désigné sous le nom d'hydrogenium l'hydrogène sous cette forme spéciale et ont calculé sa densité sous forme solide (0,62) et son volume atomique (1,59).

#### *Hydrure de sodium.*

M. Moissan a obtenu un autre composé de potassium et d'hydrogène d'une nature bien différente, vraie combinaison dont l'aspect diffère totalement de celui des composants : l'hydrure de sodium NaH. Il se rapproche de l'hydrure de calcium, de l'hydrure de strontium de M. H. Gautier et de l'hydrure de baryum de M. Guntz.

Par passage prolongé de l'hydrogène sur le sodium à la température de 320°, il se produit d'abord une dissolution de l'hydrogène dans le sodium, puis, à la longue, le composé NaH. S'il reste du sodium mélangé à ce nouvel hydrure, on peut l'enlever par un épuisement au moyen de l'ammoniaque liquéfiée qui le dissout à l'état de sodium ammonium, l'hydrure reste sous forme d'une masse blanche légère. Toutefois, dans ces conditions, il contient toujours un peu d'oxyde de sodium.

---

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), 11, 273.

On l'obtient pur de la façon suivante :

Une nacelle de fer contenant le sodium est placée dans un tube de verre de Bohême traversé par un courant d'hydrogène purifié avec le plus grand soin et possédant une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Le tube de verre placé sur une feuille d'amianté est chauffé de façon que sa partie inférieure soit à  $370^{\circ}$  exactement. L'hydrure formé se condense en partie dans la région supérieure du tube plus froide, en aiguilles blanches et quelquefois en prismes brillants à arêtes très nettes.

Cet hydrure étant très altérable, pour le conserver, on le laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, retire la nacelle sans arrêter le courant et scelle le tube aux deux bouts. Il est exempt de sodium libre.

Ses propriétés se confondent avec celles de l'hydrure de potassium qui seront données plus loin. Toutefois, il ne prend feu au contact de l'oxygène sec qu'à  $230^{\circ}$  et ne s'enflamme à l'air qu'avec l'aide de la chaleur.

Il est soluble dans le sodium en fusion (1).

L'hydrure de sodium et les autres hydrures alcalins du même type ne sont pas conducteurs de l'électricité et ne peuvent en aucune façon être assimilés aux alliages métalliques. L'hydrogène ne s'y comporte pas comme un métal, mais comme un métalloïde (2).

**Halogènes.** — A la température ordinaire, le fluor se combine au sodium avec incandescence en formant du fluorure de sodium.

Le sodium ne se combine pas au chlore refroidi à  $-20^{\circ}$

---

(1) MOISSAN. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), 27, 349.

(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 591.

et ne brûle dans ce gaz qu'au-dessus de la température ordinaire en formant du chlorure de sodium. Il ne se combine au brome et à l'iode qu'à température assez élevée.

**Oxygène.** — Le sodium s'oxyde lentement à l'air à la température ordinaire; cette oxydation s'arrête lorsqu'il s'est formé une couche d'oxyde d'une certaine épaisseur.

Chauffé à l'air, il ne s'enflamme qu'à une température élevée et brûle avec une flamme jaune. Les produits obtenus dans cette oxydation ont été étudiés par Davy, par Gay-Lussac et Thénard, puis par Vernon Harcourt (1). Il est très difficile de concilier les résultats obtenus par ces savants.

#### *Oxydes de sodium.*

Aussi, M. de Forcrand a-t-il repris l'étude de cette oxydation. Il fait fondre une vingtaine de grammes de sodium dans une cornue de verre tubulée adaptée à un grand ballon tubulé et fait passer dans cet appareil un courant lent d'air sec privé d'acide carbonique.

Un peu au-dessus de son point de fusion, le sodium se recouvre sans s'enflammer d'une couche grise qui bientôt se soulève par place en formant des arborescences grises. Ce composé est un sous-oxyde de formule  $\text{Na}^3\text{O}$ , qui, projeté dans l'eau fournit un dégagement violent d'hydrogène pur.

Si l'on continue l'action, la matière grise s'enflamme dans le courant d'air; il se produit des vapeurs blanches qui se condensent en partie dans la cornue et dans le ballon, tandis que la plus grande partie de la matière grise se transforme en une substance poreuse, jaunâtre à chaud, blanche après refroidissement, très légère (neige sodée).

---

(1) VERNON HARCOURT. *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, 15, 267.

La matière blanche condensée dans le ballon et sur les parois de la cornue est du bioxyde  $\text{Na}^2\text{O}^2$ . La substance légère, presque blanche, restée au fond de la cornue est un mélange de protoxyde  $\text{Na}^2\text{O}$  et de bioxyde  $\text{Na}^2\text{O}^2$ .

L'action de l'air sec et décarbonaté sur le sodium chauffé au-dessus de son point de fusion produit, en définitive, successivement trois oxydes :  $\text{Na}^3\text{O}$ ,  $\text{Na}^2\text{O}$ ,  $\text{Na}^2\text{O}^2$ . Il ne se forme pas de trioxyde  $\text{Na}^3\text{O}^3$ .

L'industrie prépare en grande quantité le bioxyde de sodium en faisant passer un courant d'oxygène sur le sodium chauffé à  $500^\circ$  dans un tube de fer.

Le bioxyde forme avec l'eau un hydrate  $\text{Na}^2\text{O}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$  en paillettes nacrées semblables à l'acide borique, obtenu en faisant une dissolution de : une partie de  $\text{Na}^2\text{O}^2$  dans quatre parties d'eau sans dépasser  $40^\circ$  et refroidissant ensuite à  $0^\circ$ .

En dissolvant 231 grammes de cet hydrate dans 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on obtient aussitôt et sans dégagement de gaz de l'eau oxygénée à 19 ou 20 volumes (1).

**Soufre. Sélénium. Tellure.** — Le soufre, le sélénium et le tellure se combinent au sodium avec dégagement de chaleur ; ces réactions qui conduisent à des corps parfaitement connus et obtenus par d'autres procédés sont sans intérêt.

**Phosphore.** — Le phosphore agit vivement sur le sodium. En projetant sur du sodium fondu dans un creuset de fer au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique, des fragments de phosphore, jusqu'à en employer un excès, on obtient un

---

(1) DE FORCRAND. *Comptes Rendus*, 127, 364 et 514; 128, 419; 129, 1246; 132, 131.

phosphure mélangé d'un excès de phosphore qu'on enlève par le sulfure de carbone. Vigier a attribué à ce composé la formule  $\text{PNa}^3$  (1).

**Arsenic.** — Gay-Lussac et Thénard ont fixé la composition d'un arséniure de sodium  $\text{AsNa}^3$  qui s'obtient en ajoutant peu à peu à de l'arsenic pulvérisé fortement chauffé dans un creuset, des fragments de sodium jusqu'à ce que le mélange soit devenu fluide. La combinaison se fait avec incandescence.

*Arséniure de sodium.*

Le composé ainsi préparé ne répond pas à la formule théorique et contient toujours un excès de métal ou d'arsenic, ce qui tiendrait à la volatilisation des composants avant la combinaison totale.

M. Lebeau, pour préparer ce corps à l'état pur, a utilisé le pouvoir dissolvant du sodium et l'élimination facile de l'excès de ce métal par l'alcool absolu ou par l'ammoniaque liquéfiée.

Il introduit dans un creuset de fer à couvercle vissé un mélange de 75 parties d'arsenic pur et de 150 parties de sodium, porte au rouge sombre et laisse refroidir lentement. Le produit qui a la consistance du sodium est rapidement épuisé par l'ammoniaque liquéfiée à la température de  $-80^\circ$  dans un appareil analogue au digesteur Dupré jusqu'à ce que l'ammoniaque liquéfiée s'écoule incolore. Le gaz ammoniac restant est expulsé par un courant d'azote et l'arséniure enfermé dans des tubes scellés.

Il se présente en petits cristaux noirs très brillants, de formule  $\text{AsNa}^3$ .

---

(1) VIGIER. *Bull. Soc. Chim.*, 1861, 6.

**Antimoine.** — Par le même procédé, le même expérimentateur a obtenu l'antimoniure  $\text{SbNa}^3$  et les alliages  $\text{BiNa}^3$  et  $\text{SnNa}^3$  (1).

**Carbone.** — Le carbone ne se combine pas directement au sodium.

Le carbure de sodium  $\text{C}^2\text{Na}^3$  est obtenu par une autre méthode. Il est dissocié en carbone et sodium à la température de ramollissement du verre, ce qui explique pourquoi la combinaison directe n'a pu être effectuée.

#### **Action des corps composés.**

**Eau.** — Le sodium décompose l'eau en donnant de la soude et de l'hydrogène. Le métal se déplace à la surface de l'eau en se couvrant d'une couche de soude, l'hydrogène dégagé ne s'enflamme pas. Il brûle au contraire avec une flamme jaune si on ralentit les mouvements du globule fondu en rendant l'eau visqueuse.

**Composés oxygénés et halogénés.** — Le sodium réduit un grand nombre d'oxydes moins exothermiques que la soude.

Il se substitue à l'hydrogène dans un grand nombre de composés organiques. Avec l'alcool, il donne l'éthylate de sodium,  $\text{C}^2\text{H}^5\text{NaO}$ .

Il décompose les hydracides gazeux et un grand nombre de chlorures, bromures, iodures et fluorures métalliques en

---

(1) LEBEAU. *Comptes Rendus*, 130, 502.

mettant le métal en liberté, d'où son emploi pour la préparation de plusieurs métaux dont les oxydes sont irréductibles par l'hydrogène ou le charbon ; calcium, magnésium, aluminium, etc. Ces actions sont régies par les données thermochimiques.

#### Action de l'acétylène.

M. Berthelot a le premier étudié l'action des métaux alcalins sur l'acétylène et sur l'allylène.

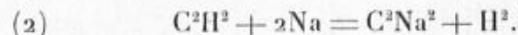
##### *Acétylures de sodium.*

Il a montré que si l'on chauffe faiblement du sodium dans une cloche courbe remplie d'acétylène, le sodium fondu se gonfle, absorbe l'acétylène et le remplace par un volume d'hydrogène moitié moindre



L'acétylure de sodium formé, traité par l'eau, reproduit de l'acétylène.

Si l'on chauffe au rouge, l'acétylène absorbé est remplacé par son volume d'hydrogène et il se forme du carbure de sodium  $C^2Na^2$



Ce carbure traité par l'eau donne aussi de l'acétylène (1).

Ce travail a une grande valeur au point de vue des réactions, mais M. Berthelot ne s'est pas attaché à obtenir les acétylures mono et disodé à l'état pur.

M. Moissan a montré que le sodium enfermé, dans un tube

---

(1) BERTHELOT. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), 9, 385.

scellé, avec de l'acétylène liquéfié se recouvre d'un composé blanc jaunâtre qui est l'acétylure  $C^2HNa$  (1).

Pour compléter ces travaux, M. Matignon a donné une méthode qui permet de préparer l'acétylène monosodé et le carbure de sodium à l'état pur.

Dans un travail préliminaire, il a établi :

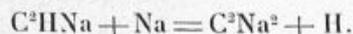
1° Qu'entre la température de fusion du sodium et  $190^{\circ}$ , il se forme de l'acétylure monosodé suivant l'équation (1);

2° Qu'au-dessus de  $210^{\circ}$ , les deux atomes d'hydrogène sont tous deux substitués et qu'on obtient le carbure de sodium suivant l'équation (2);

3° Qu'à partir de  $210^{\circ}$ - $220^{\circ}$ , l'acétylène monosodé se décompose en acétylène et en carbure de sodium



4° Qu'à la même température de  $210^{\circ}$ - $220^{\circ}$ , le sodium transforme l'acétylène monosodé en carbure



#### *Préparation de l'acétylène monosodé.*

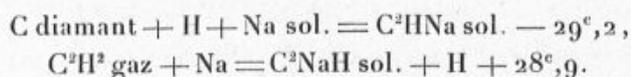
L'acétylène produit par action de l'eau sur le carbure de calcium, purifié et séché, pénètre au centre d'un ballon renfermant le sodium; de là il passe dans un flacon vide contenant du mercure. Le ballon est maintenu à la surface d'un bain d'huile dont on élève graduellement la température.

Dès que le sodium commence à fondre, on agite le ballon en le sortant du bain; la réaction commence et se fait régulièrement si l'agitation est suffisante; on veille d'ailleurs à ce

---

(1) MOISSAN. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), 16, 145.

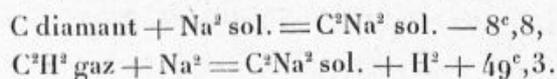
que le bain ne dépasse pas 180°. La préparation est terminée quand la poudre formée est devenue blanche et homogène



#### *Préparation de l'acétylène disodé.*

Le même dispositif est employé, mais la température du bain est portée rapidement à 220° et maintenue ensuite entre 220° et 230°.

Le carbure monosodé qui se forme au début se décompose, soit sous l'influence du sodium non encore attaqué, soit sous l'influence de la chaleur seule et le produit blanc formé est constitué uniquement par le carbure  $\text{C}^2\text{Na}^2$  (1).



#### *Propriétés du carbure de sodium.*

Le carbure de sodium possède une activité chimique remarquable, incomparablement plus grande que celle du carbure de calcium.

Les réactions qu'il provoque en chimie minérale sont presque toujours violentes, car souvent le carbure se décompose avec mise en liberté de charbon et le sodium intervient dans les réactions comme s'il était libre.

Il n'est pas attaqué par l'oxygène et l'air sec à la température ordinaire ; si on le chauffe légèrement, il s'enflamme et il reste du carbonate de sodium.

Il devient incandescent au contact du chlore ; il y a dépôt de charbon ; il réagit de même brutalement avec le brome et l'iode.

---

(1) MATIGNON. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), 14, 90.

Projeté à la surface de l'eau, il produit une violente explosion avec mise en liberté de charbon et il faut opérer sur de petites quantités et ralentir la réaction pour obtenir la décomposition avec production de soude et d'acétylène.



Il agit à froid sur un grand nombre de matières organiques en dégagant de l'acétylène ; avec les alcools primaires, il y a formation de l'alcoolate correspondant.

Enfin, il forme avec un grand nombre de corps des mélanges détonant spontanément (chlorures de phosphore, d'aluminium, etc.) ou par frottement (chlorates, azotates, chlorure de plomb, etc.) (1).

### ACTION DE L'AMMONIAQUE

#### *Amidure de sodium.*

Le gaz ammoniac agissant à température élevée sur le sodium s'y combine avec dégagement d'hydrogène en donnant l'amidure  $\text{AzH}^2\text{Na}$ .

La découverte de ce corps est due à Gay-Lussac et Thénard (2) ; elle a été confirmée par Davy (3). Plus récemment un travail important a été fait par Titherley dans le but de vérifier les résultats précédents et surtout la formation de l'azoture  $\text{AzNa}^3$  par action de la chaleur sur l'amidure suivant l'équation :



(1) MATIGNON. *Comptes Rendus*, 124, 1026 ; 125, 1033.

(2) GAY LUSSAC et THÉNARD. *Recherches physico-chimiques*, 1, 354.

(3) DAVY. *Philos. Trans.*, 1809, 1, 39.

Pour la préparation, Titherley place le sodium dans une nacelle d'argent ou, s'il veut obtenir de grandes quantités, dans une cornue de fer pouvant contenir 500 grammes de sodium ; il déplace l'air par le gaz ammoniac pur et chauffe à 300°-400° dans un courant de ce gaz.

Après quatre heures environ, la réaction est terminée ; on s'en aperçoit à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène. La matière refroidie dans un courant de gaz ammoniac est incolore, on la conserve dans l'éther ou la benzine.

L'amidure  $AzH^2Na$  fond à 155°.

Si l'on arrête le courant du gaz  $AzH^3$  avant la disparition totale du sodium, celui-ci se dissout partiellement dans l'amidure fondu en donnant un liquide bleu intense sur lequel nage le sodium.

Ce liquide bleu, refroidi, donne une masse solide grise et opaque.

Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs.

D'après Titherley, l'amidure commence à se volatiliser à 440° et se décompose en même temps en hydrogène, azote et sodium. Dans aucun cas, il ne se produit  $AzNa^3$  ou  $AzHNa^2$  (1).

Cet amidure se produit encore par la décomposition spontanée du sodammonium ; décomposition très lente accompagnée de dégagement d'hydrogène (0<sup>cc</sup>,35 d'hydrogène par heure et par gramme de sodammonium). L'amidure formé est en cristaux transparents atteignant un millimètre. Cette formation de l'amidure  $AzH^2Na$  est activée par la présence de divers corps, celle du chlorure de sodium par exemple ; elle se produit alors en 2 à 3 jours et s'explique par la formation transitoire d'un composé instable, le chlorure de diso-

---

(1) TITHERLEY. *Chem. Soc.*, 65, 504.

dammonium  $AzH^2Na^2Cl$  qui a été isolé par M. Joannis (1).

L'amidure traité par l'eau se décompose avec grand dégagement de chaleur suivant l'équation



M. de Forcrand en a fait l'étude thermique (2).

#### *Sodammonium.*

Gore, étudiant le pouvoir dissolvant du gaz ammoniac liquéfié, indiqua le premier qu'il dissolvait le potassium et le sodium (3).

Weyl plaçait du sodium dans une branche d'un tube de Faraday, dont l'autre branche contenait du chlorure d'argent ammoniacal. En chauffant ce dernier, il liquéfiait l'ammoniaque sur le sodium qui se dissolvait; il obtenait ainsi un composé liquide à reflets mordorés auquel il attribuait la formule  $AzH^3Na$ . Si l'ammoniaque liquéfié était en grand excès, le liquide était bleu.

D'ailleurs, l'appareil étant laissé à lui-même, le composé formé se dissociait et le sodium réapparaissait sous forme de métal cristallisé (4).

Seely a affirmé que les liquides obtenus n'étaient pas des combinaisons mais des solutions du métal dans l'ammoniaque liquéfiée (5).

Les savants qui s'en sont occupés depuis en font presque tous une combinaison.

La question a été reprise dès 1889 par M. Joannis, puis par M. Hugot et par M. Moissan.

---

(1) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 121, 392.

(2) DE FORCRAND. *Comptes Rendus*, 121, 66.

(3) GORE. *Proceedings Roy. Soc.*, 20, 441; 21, 140.

(4) WEYL. *Ann. Physik. und Chem.*, 121, 601; 123, 350.

(5) SEELY. *Chem. News*, 22, 217; 23, 169.

Ce sodammonium, à l'aspect si remarquable, est intéressant à plus d'un titre. C'est un ammonium métallique. Il se prête facilement à des réactions diverses pouvant se passer à froid et se comporte dans ce cas presque toujours comme du sodium libre ; ce qui a permis de reprendre l'étude de beaucoup de réactions du sodium trop violentes pour être bien étudiées quand on part du métal lui-même.

*Préparation du sodammonium.*

M. Moissan a établi que la limite supérieure de température à laquelle le sodium est attaqué par le gaz ammoniac à la pression 760 est de  $-20^{\circ}$  ; l'attaque s'accompagne de liquéfaction. Cette température est aussi celle de la décomposition du sodium ammonium dans une atmosphère de gaz ammoniac à la pression ordinaire (1).

D'une manière générale, pour préparer les métaux ammonium, on place le métal pur dans un tube en U relié par une de ses branches à un appareil producteur de gaz ammoniac pur et sec, par l'autre à un tube vertical de 80 centimètres plongeant dans le mercure. On chasse l'air par un courant de gaz  $\text{AzH}_3$ , puis, continuant le courant gazeux, on refroidit le tube vers  $-40^{\circ}$ . L'ammoniaque liquéfiée attaque le métal et dissout le métal ammonium formé en donnant un liquide bleu. On expulse ensuite l'excès d'ammoniaque en établissant une température ou une pression convenable.

On est guidé pour cela par l'apparition d'un léger anneau de métal libre qui indique que le métal ammonium commence à se dissocier. Le composé retient cependant encore un petit excès d'ammoniac, car, si on scelle le tube, l'anneau métallique disparaît généralement. En extrayant à plusieurs reprises

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 127, 686.

de petites quantités de gaz  $AzH^3$ , il vient un moment où l'anneau est persistant.

Le métal ammonium est ainsi isolé.

*Dissociation du sodammonium.*

M. Joannis a étudié la tension du gaz  $AzH^3$  pendant la décomposition du sodammonium à la température de  $0^\circ$ .

Si l'on a employé 20 équivalents d'ammoniaque pour un de sodium et que l'on extrait le gaz à la pompe, la pression diminue d'abord rapidement. Elle devient ensuite constante et égale à 170 millimètres de mercure au moment où le liquide a pour composition  $Na + 5,3AzH^3$ , composition qui ne répond pas à une combinaison, mais à une solution saturée de sodammonium dans l'ammoniaque liquéfiée.

Si l'on enlève de nouveau du gaz, le liquide laisse déposer un corps solide d'un rouge plus intense que le cuivre qui est le sodammonium; la tension reste constante (tension de vapeur d'une solution saturée).

Quand il ne reste plus que du sodammonium solide et qu'on continue à enlever du gaz, le métal alcalin apparaît d'une façon permanente; la tension reste fixe et toujours égale à 170 millimètres; elle doit cependant ici être considérée comme une tension de dissociation.

Pour le sodammonium à  $0^\circ$ , la tension de dissociation est donc égale à la tension du liquide saturé et il en est de même à diverses températures (1).

M. Joannis a établi par la méthode de Raoult (tension de vapeur des solutions) que le sodammonium doit être représenté par la formule  $Az^2H^6Na^2$  (2)



---

(1) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 109, 900 et 110, 238.

(2) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 115, 820.

*Réactions du sodammonium.*

Dans l'étude des réactions du sodammonium, on fait agir les corps réagissants non sur le sodammonium pur, mais sur sa solution dans l'ammoniaque liquéfiée.

Nous avons déjà vu que le sodammonium est dissociable en métal et gaz  $AzH^3$  et qu'il se transforme spontanément en hydrogène et amidure  $AzH^2Na$ .

Il réagit sur le mercure, le plomb, le bismuth, l'antimoine en donnant l'amalgame  $Hg^2Na$  et les alliages  $PbNa$ ,  $BiNa^3$ ,  $SbNa^3$  (1).

Si l'on fait passer un courant d'oxygène pur et sec dans la solution de sodammonium maintenue à  $-50^\circ$ , l'oxygène est absorbé et le liquide se décolore. Il contient alors en suspension un précipité gélatineux qui, après départ de l'ammoniaque en excès, constitue une poudre rosée de formule brute  $Na^2O.AzH^3$ . Ce corps peut être considéré comme l'hydrate d'oxyde de disodammonium  $AzH^2Na^2OH$ ; il se dissout dans l'eau sans dégagement de gaz.

Si l'on prolonge l'action de l'oxygène, le composé précédent en fixe de nouveau; le composé obtenu  $Na^2O^3$  ne contient plus d'azote; il est rose pâle. Par l'eau, il dégage de l'oxygène et se transforme en hydrate de bioxyde (2).

En faisant réagir dans un appareil ingénieux qui permet la filtration de l'ammoniaque liquéfiée, le soufre, le sélénium et le tellure sur la solution de sodammonium, M. Hugot a obtenu: avec un excès de métal alcalin les composés  $Na^2S$ ,  $Na^2Se$ ,

---

(1) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 113, 795; 114, 586.

(2) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 116, 1370.

$\text{Na}^2\text{Te}$  à l'état amorphe ; avec un excès de métalloïde  $\text{Na}^2\text{S}^5$ ,  $\text{Na}^2\text{Se}^4$ ,  $\text{Na}^2\text{Te}^3$  cristallisés (1).

L'azote ne décompose pas le sodammonium.

Le phosphore rouge qui est sans action sur le sodium réagit lentement sur la solution de sodammonium. M. Hugot a obtenu en employant le phosphore en excès un liquide rouge foncé qui abandonne à  $0^\circ$  par perte de gaz ammoniac un corps rouge orangé, amorphe, de formule  $\text{P}^3\text{Na}.3\text{AzH}^3$ . Ce corps chauffé à  $180^\circ$  perd tout son gaz ammoniac et fournit une masse rouge brun de phosphure  $\text{P}^3\text{Na}$ .

Le sodammonium étant en excès ; on obtient un composé de formule  $\text{P}^2\text{H}^3\text{Na}^3$  qui donne par l'eau et les acides de l'hydrogène phosphoré gazeux (2).



L'arsenic réagit également sur une solution de sodammonium ; il se dépose un corps rouge brique qu'on lave à l'ammoniaque liquéfiée. Après départ de l'excès d'ammoniaque, ce corps a pour formule  $\text{AsNa}^3.\text{AzH}^3$ .

Chauffé à  $300^\circ$  dans le vide, il perd  $\text{AzH}^3$  et laisse l'arséniure  $\text{AsNa}^3$  amorphe (3).

Ainsi, comme nous l'avons déjà fait remarquer, le métal ammonium réagit sur les divers corps simples en donnant sensiblement les mêmes produits que le métal lui-même. Son action sur les corps composés ne fait que confirmer cette manière de voir.

L'oxyde azotique décolore la solution de sodammonium, il

---

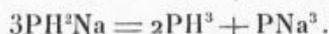
(1) HUGOT. *Comptes Rendus*, 129, 292 et 388.

(2) HUGOT. *Comptes Rendus*, 126, 1719.

(3) HUGOT. *Comptes Reudus*, 127, 553.

se produit un corps amorphe rosé qui est un hypoazotite alcalin.

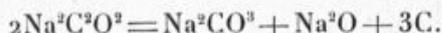
L'hydrogène phosphoré agit également ; il est absorbé en même temps que de l'hydrogène se dégage. Il se produit d'abord un liquide non miscible à l'excès de sodammonium qui surnage et disparaît finalement. Ce liquide chauffé à 65°-69° perd l'excès de gaz ammoniac ; il reste un composé blanc, le phosphidure de sodium  $\text{PH}^3\text{Na}$ , corps correspondant à l'amidure et transformable en phosphure par la chaleur,



L'eau décompose ces deux corps avec production d'hydrogène phosphoré (1).

L'oxyde de carbone pur et sec dirigé à travers la solution de sodammonium maintenue à  $-50^\circ$  la décolore ; il reste, après départ de l'excès d'ammoniaque, un corps blanc rosé de formule  $\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^2$ , (sodium-carbonyle) détonant à  $100^\circ$  et aussi par contact de l'air ou de l'eau et par le choc (2).

La détonation par le choc produit la décomposition suivante :



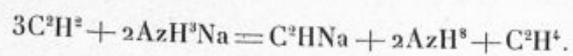
Enfin, l'acétylène dirigé dans la solution de sodammonium maintenue à  $-40^\circ$ - $80^\circ$  produit un liquide incolore non miscible à l'excès de sodammonium qui disparaît peu à peu. Si on laisse revenir à la température ordinaire, l'excès de gaz ammoniac s'élimine et il se dépose des cristaux d'acétylure

---

(1) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 119, 557.

(2) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 116, 1518.

de sodium  $C^2HNa$ . Il s'est dégagé de l'éthylène pendant la réaction



M. Moissan pour exprimer que ce composé  $C^2HNa$  donne par action de la chaleur et du vide de l'acétylène et le carbure de sodium  $C^2Na^2$ , propose de doubler la formule qui devient  $C^2Na^2.C^2H^2$  et désigne ce corps sous le nom d'acétylure acétylénique de sodium (1).

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 127, 911.

## POTASSIUM

Nous avons indiqué précédemment comment Davy en 1807 avait obtenu le potassium en faisant agir le courant électrique sur la potasse. Un an plus tard, Gay-Lussac et Thénard le préparaient par l'action de la potasse sur le fer à haute température, d'ailleurs avec des rendements fort variables (1). En 1823, Brunner (2) perfectionnant un procédé indiqué précédemment par Curaudau (3), donna une méthode pratique de préparation par action du charbon sur le carbonate de potasse. Des modifications avantageuses ont été apportées à ce procédé par Donny et Mareska (4).

La consommation du potassium métallique est relativement faible ; pour presque tous les usages, il est remplacé par le sodium.

### ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION

Le potassium existe à l'état de combinaison dans un grand nombre de silicates vulgaires (feldspath orthose, micas, etc.).

---

(1) GAY-LUSSAC et THÉNARD. *Recherches physico-chimiques*, 1, 74.

(2) BRUNNER. *Bibliothèque universelle de Genève*, 22, 36.

(3) CURAUDAU. *Ann. de chimie*, 66, 97.

(4) MARESKA et DONNY. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 35, 147.

Il est vraisemblable que la décomposition de ces silicates par les agents atmosphériques avec production de sels alcalins solubles est l'origine des sels de potassium que l'on rencontre dans l'eau de la mer et dans le sol. Les végétaux terrestres, au moyen d'une sélection effectuée par leurs racines, l'accablent dans leurs tissus sous forme de sels organiques et par calcination fournissent des cendres riches en carbonate de potassium.

Pour la préparation des sels de potassium, l'industrie n'a pas à sa disposition une matière première aussi abondante que l'était le chlorure de sodium; aussi, ces sels sont-ils plus rares et plus chers que les sels correspondants du sodium.

Les principales sources industrielles de potasse sont :

*Les dépôts des mines Strassfurt*, qui dans les étages supérieurs contiennent la *kainite*, ( $K^2SO^4, MgSO^4, MgCl^2 + 6H^2O$ ), la *carnallite* ( $MgCl^2, KCl + 6H^2O$ ), la *syvite* ou chlorure de potassium KCl;

*Les eaux mères des marais salants*

*Les cendres de varechs*, composées de chlorure de sodium 16 pour 100; chlorure de potassium 14 pour 100; sulfate de potassium 10 pour 100; matières insolubles 60 pour 100;

*Les cendres des végétaux terrestres;*

*Le salin des vinasses de betteraves;*

*Le salin obtenu par le lavage des laines en suint.*

Les procédés permettant d'extraire les sels de potassium contenus dans ces matières premières reposent tous sur l'application judicieuse des lois de la solubilité.

Les sels de potassium une fois obtenus industriellement, il est facile de les purifier. En particulier, le tartrate acide et la sulfate neutre par leur faible solubilité se prêtent à une purification parfaite. Le premier est transformé en carbonate

par la calcination. Le carbonate et le sulfate peuvent enfin servir de point de départ pour la préparation de tous les composés du potassium.

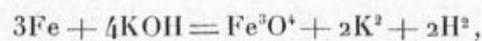
### PRÉPARATION DU POTASSIUM

**Procédé Gay-Lussac et Thénard.** — Ce procédé permettait d'obtenir 25 grammes de potassium en partant de 100 grammes de potasse. Il consiste à faire passer la potasse fondue sur le fer à haute température.

L'appareil employé se compose d'un canon de fusil contourné en S peu fermée. La partie moyenne remplie de tournure de fer et garnie extérieurement de lut argileux est engagée dans un fourneau chauffé au rouge blanc. Des deux portions qui dépassent le fourneau, l'une relevée contient la potasse en fragments et se termine par un tube de verre plongeant dans le mercure et fonctionnant comme tube de sûreté; l'autre, abaissée, aboutit à une allonge et à un récipient en cuivre contenant de l'huile de naphte où le potassium viendra se condenser.

Au début de l'opération, pendant que la partie moyenne s'échauffe jusqu'au rouge blanc, on refroidit la portion qui contient la potasse pour l'empêcher de couler trop tôt sur le fer; le rouge blanc étant atteint, on chauffe avec quelques charbons les mêmes portions du canon de fusil. La potasse fond, coule sur la tournure de fer et il se produit de l'hydrogène et du potassium.

Gay-Lussac et Thénard exprimaient la réaction par l'équation :



réaction très fortement endothermique.

La marche de l'opération est très capricieuse et l'on n'ob-

tient du potassium qu'à la condition d'avoir une température très élevée et un écoulement rapide de potasse.

Sainte-Claire-Deville a donné la vraie théorie de la préparation.

A la température élevée à laquelle on opère, l'hydrate de potassium est partiellement dissocié en hydrogène, oxygène et potassium ; le fer n'intervient que pour s'emparer de l'oxygène et empêcher qu'il se recombine au potassium dans les parties froides de l'appareil. D'autre part, la potasse pourrait se reproduire par action du potassium sur l'oxyde de fer et on n'arrive à empêcher cette reproduction de se compléter qu'en faisant écouler la potasse très rapidement (1).

**Procédé Brunner.** — Brunner a obtenu bien plus facilement le potassium en calcinant dans une bouteille à mercure un mélange de 1 partie de charbon et de 4 parties de flux noir provenant de la calcination du tartre brut.



L'appareil de condensation qu'il employait était formé par un canon de fusil de 30 centimètres de long aboutissant à un récipient cylindrique en cuivre formé de deux parties emboîtées à la façon d'un gazomètre et contenant de l'huile de naphte.

La méthode donnait des rendements variables, mauvais surtout si l'on partait du tartre pur.

Deville a amélioré le procédé en démontrant que l'emploi, pour la préparation du flux noir, de tartre brut contenant du tartrate de chaux, est avantageux en introduisant dans la masse une proportion notable de carbonate de chaux qui

---

(1) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Leçons sur la dissociation, 1866.

empêche le carbonate de potassium de fondre et de se séparer du charbon. L'acide carbonique produit par l'action de la chaleur sur le carbonate de chaux facilite en plus, pour sa part, l'entraînement du potassium.

Donny et Mareska, de leur côté, ont montré que la vapeur de potassium ne réagit pas sur l'oxyde de carbone à température très élevée, mais que le potassium liquide s'y combine pour donner des produits explosifs, en sorte que, si le potassium reste longtemps en contact avec l'oxyde de carbone pendant la condensation, il disparaît en tant que métal et le rendement est très mauvais. Ils ont remplacé le récipient employé par Brunner par un autre de leur invention permettant un refroidissement très rapide des vapeurs de potassium.

En sorte que, finalement, la préparation du potassium se fait d'un façon régulière par le procédé suivant :

On calcine modérément dans un creuset la crème de tartre brute non tassée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs inflammables. On obtient ainsi un résidu léger et poreux qui est concassé en fragments de la grosseur d'une noisette dont on remplit une bouteille à mercure portant un tube de fer de 11 centimètres de longueur. La bouteille repose horizontalement dans un fourneau ; elle est chauffée progressivement et au moment où elle parvient au rouge sombre saupoudrée de borax qui forme un enduit protecteur des plus efficaces.

Il se dégage de l'oxyde de carbone qui vient brûler à l'orifice du tube et quand la bouteille est au rouge blanc, le tube contient des vapeurs vertes de potassium.

On adapte à ce moment à l'extrémité de ce tube le récipient Donny et Mareska disposé horizontalement. Ce récipient est une boîte très plate en fer, se rétrécissant d'un côté en un col qui peut s'adapter au tube de la bouteille à

mercure, ouvert à l'autre extrémité. Les dimensions sont : 30 centimètres de longueur, 12 centimètres de largeur et 6 millimètres d'épaisseur ; la partie supérieure de la boîte est mobile et fixée sur l'inférieure par des vis de pression.

Après une demi-heure, l'opération est terminée. Le récipient est enlevé et plongé dans de l'huile de naphte jusqu'à entier refroidissement ; on en retire 200 à 250 grammes de potassium pour 900 grammes de flux noir employé.

Le potassium ainsi obtenu est impur ; il retient les substances qui résultent de son action sur l'oxyde de carbone et qui le rendent altérable, détonant dans certaines conditions, dangereux à manier.

On le purifie en le redistillant deux fois dans des bouteilles à mercure bien propres sur lesquelles on visse un tube de fer recourbé plongeant dans l'huile de naphte.

Les procédés de Castner et de Grabau peuvent fournir du potassium métallique.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le potassium est blanc d'argent, d'un grand éclat sur une coupure fraîche ; il se ternit à l'air.

Cassant à 0°, il est mou à la manière de la cire à 15° et fond à 62°,5 (Bunsen) ; il distille à 719°-730° (Carnelly et Williams) ; ses vapeurs sont vertes.

On peut l'obtenir cristallisé par fusion dans une atmosphère de gaz d'éclairage et décantation avant que la solidification soit complète ; les cristaux sont des octaèdres quadratiques présentant des angles culminants de 52°.

Sa densité est 0,865 à 15° (Gay-Lussac et Thénard), 0,875 à 15° (Baumhauer). Sa chaleur spécifique est 0,1691. Les nombres donnés pour sa densité de vapeur ont été reconnus inexacts, tous les vases employés ayant été attaqués par la vapeur du métal.

Le potassium et ses sels colorent la flamme en violet pourpre. Les raies caractéristiques de son spectre sont deux raies rouges voisines correspondant à A et B de Fraunhofer et une raie violette moins intense voisine de H (longueur d'onde 404,5).

**Amalgames.** — Le potassium se dissout dans le mercure avec dégagement de chaleur. Le maximum thermique correspond à la formation de l'amalgame  $Hg^{12}K$ ; cet amalgame solide se dissout dans un excès de mercure en produisant un abaissement de température correspondant à la chaleur de fusion du mercure solide (1).

On peut obtenir l'amalgame  $Hg^{12}K$  cristallisé par refroidissement lent d'un amalgame riche en potassium et séparation des cristaux au moment convenable. On l'obtient également cristallisé comme l'ont montré Krant et Popp en recouvrant l'amalgame de sodium d'une solution de potasse; le potassium est déplacé par le sodium peu à peu et en totalité et l'on obtient l'amalgame cristallisé  $Hg^{12}K$ , le seul qui puisse exister quelque temps en présence de l'eau.

M. Joannis en faisant tomber une solution de potassammonium sur du mercure non en excès et lavant à l'ammoniaque liquéfiée a obtenu l'amalgame  $Hg^9K$  (2).

---

(1) BERTHELOT. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), 18, 433 et 442.

(2) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 113, 795.

L'amalgame de potassium maintenu à  $440^{\circ}$  laisse un résidu cristallin de formule  $\text{HgK}^2$  (De Souza) (1).

Enfin, MM. Guntz et Férée ont obtenu l'amalgame  $\text{Hg}^{10}\text{K}$  en faisant subir à l'amalgame  $\text{Hg}^{13}\text{K}$  une pression de 200 kilogrammes par centimètre carré et des cristaux de l'amalgame  $\text{Hg}^{18}\text{K}$  en refroidissant à  $-18^{\circ}$  du mercure chargé de potassium (2).

**Alliages.** — Le potassium s'unit à la plupart des métaux pour former des alliages que l'on obtient en chauffant directement le potassium et le métal dans une atmosphère d'azote.

L'alliage se produit facilement si le métal est très fusible; sa production est fréquemment accompagnée de chaleur et de lumière, comme il arrive pour l'alliage de 7 parties d'étain et 2 parties de potassium. Quand le métal est peu fusible, comme le zinc et le fer, la production de l'alliage est rendue difficile par la volatilité du potassium.

Ces alliages s'oxydent à l'air et décomposent l'eau froide en donnant de la potasse dissoute et le métal.

Nous avons déjà signalé les alliages de potassium et de sodium.

M. Joannis en liquéfiant de l'ammoniaque sur un mélange de plomb en limaille et de potassium a produit l'alliage défini  $\text{PbK}$ .

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Les affinités du potassium sont plus puissantes que celles du sodium; la différence est sensible dans l'action des halo-

(1) DE SOUZA. *Berichte*, 1876, 1050.

(2) GUNTZ et FÉRÉE. *Comptes Rendus*, 1371, 182.

gènes. Cette différence n'est cependant pas suffisante pour masquer le parallélisme complet qui existe entre les réactions du potassium et celles du sodium, parallélisme qui nous permettra d'abrégier les propriétés chimiques du potassium.

#### **Action des corps simples.**

**Hydrogène.** — MM. Troost et Hautefeuille ont préparé et étudié le potassium hydrogéné  $K^2H$  en même temps et par les mêmes procédés que le composé correspondant du sodium.

#### *Potassium hydrogéné.*

Le potassium absorbe l'hydrogène à partir de  $200^\circ$ , mais la température la plus favorable pour la préparation du potassium hydrogéné est celle de  $350^\circ$ . Le composé produit  $K^2H$  est d'apparence métallique, il s'enflamme au contact de l'air.

À  $300^\circ$  et à la pression 760, il dissout 40 volumes d'hydrogène.

Il est dissociable en métal et hydrogène. La tension de dissociation, nulle à froid, est de 45 millimètres à  $330^\circ$ , de 72 millimètres à  $350^\circ$ . Elle croît vivement à partir de  $370^\circ$  où elle est de 122 millimètres, atteint 760 millimètres à  $411^\circ$  et 1100 millimètres à  $430^\circ$  (1).

#### *Hydrure de potassium.*

Outre ce composé spécial à apparence métallique, l'hydrogène forme avec le potassium un hydrure  $KH$ , qui a été préparé par M. Moissan sous forme d'aiguilles blanches atteignant 4 à 5 millimètres de longueur. Cette combinaison se produit dans des conditions voisines de celles où se formait le

---

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), 2, 273.

potassium hydrogéné, mais en prolongeant l'action de l'hydrogène.

Le potassium en fils placé dans une nacelle de fer est introduit dans un tube de verre de Bohême traversé par un courant d'hydrogène pur et parfaitement desséché, possédant une pression légèrement supérieure à celle de l'atmosphère. Ce tube est lui-même placé sur une feuille d'amiante et chauffé de façon que la partie inférieure soit exactement à  $340^{\circ}$ .

Dans ces conditions, l'hydrure se forme et se condense à la partie supérieure plus froide en un feutrage de fines aiguilles blanches qui ne contient généralement pas de potassium libre. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, on retire vivement la nacelle et scelle le tube aux deux extrémités.

Cet hydrure est conservé dans le tube où on l'a produit et c'est dans ce tube que l'on fera sur lui les réactions.

Sa densité est 0,82.

Il se dissout dans le potassium en fusion et est insoluble dans l'essence de térébenthine, la benzine, l'éther, le sulfure de carbone.

Chauffé dans le vide au-dessous du rouge sombre, il se dédouble en potassium et hydrogène.

L'analyse en a été faite en extrayant d'un poids donné d'hydrure chauffé, l'hydrogène par la pompe à mercure.

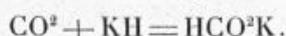
#### *Propriétés de l'hydrure de potassium.*

C'est un des corps les plus altérables que l'on connaisse. Il décompose l'eau en produisant le bruit d'un fer rouge et donnant de l'hydrogène et de la potasse.

Il prend feu au contact du fluor et donne de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium; il se comporte de même dans le chlore.

Il prend feu dans l'oxygène sec ainsi que dans l'air et donne de la potasse hydratée (1).

L'hydrure de potassium réagit à la température ordinaire sur l'acide carbonique en donnant du formiate de potassé. En effet, si dans un des tubes où l'on a préparé l'hydrure, on déplace l'hydrogène par un courant rapide d'acide carbonique en refroidissant si la température s'élève trop, l'hydrure se transforme en une masse brune soluble dans l'eau présentant tous les caractères du formiate de potasse.



Cette action n'a pas lieu à  $-80^\circ$  ; elle commence à  $+15^\circ$  (2).

L'hydrure de potassium réagit sur l'acide sulfureux en donnant de l'hydrogène et de l'hydrosulfite de soude



Dans un des tubes où a été préparé l'hydrure, on fait passer à la température ordinaire, soit de l'acide sulfureux sous pression réduite, soit de l'acide sulfureux mêlé de son volume d'hydrogène ; la réaction est complète après 50 ou 60 heures. Il suffit de reprendre par l'eau privée d'oxygène et d'évaporer à l'abri de l'air pour obtenir des cristaux aciculaires de composition  $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^4$ .

M. Moissan s'est servi de ces résultats et surtout de la mesure de l'hydrogène produit dans la réaction pour trancher la question de la formule de l'hydrosulfite écrite  $\text{K}^2\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^4$  par Schutzenberger et  $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^4$  par Bernthsen (3).

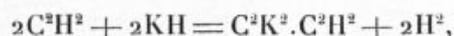
---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 134, 18.

(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 134, 261.

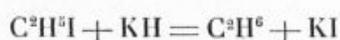
(3) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 135, 647.

L'hydrure de potassium et les autres hydrures alcalins réagissent à 100° sur le gaz acétylène en produisant de l'acétylure acétylénique avec production d'hydrogène

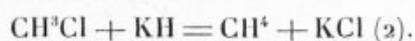


réaction importante qui permet de passer facilement et à basse température des hydrures aux carbures, puisque les carbures acétyléniques chauffés se dédoublent en acétylène et carbures, tels que  $C^2K^2$  (1).

Enfin, l'hydrure de potassium réagit sur l'iode d'éthyle en donnant de l'éthane



et sur le chlorure de méthyle en fournissant du méthane



**Chlore, brome, iode.** — Le potassium introduit dans une atmosphère de chlore s'y enflamme en produisant du chlorure de potassium; il se combine de même avec explosion au brome et à l'iode en formant le bromure et l'iode de potassium.

**Oxygène.** — Le potassium demeure inaltéré à la température ordinaire dans l'air ou l'oxygène parfaitement secs. Dans l'air humide, il se recouvre rapidement d'une couche blanche d'hydrate de potassium.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme vio-

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 1522.

(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 134, 389.

lette en produisant un mélange de protoxyde  $K^2O$  et de peroxyde  $K^2O^4$ .

*Oxydes de potassium.*

Le peroxyde ou tétroxyde s'obtient en chauffant dans un excès d'oxygène le potassium placé dans une coupelle d'argent. Pour éviter la fusion, on commence l'oxydation dans un courant d'air sec et l'achève dans l'oxygène pur. Le peroxyde ainsi obtenu est mêlé de protoxyde (Vernon Harcourt) (1).

Les faits qui précèdent sont confirmés par Holt et Sims qui ont établi que dans un mélange d'oxygène et d'azote moyennement secs, le degré final d'oxydation est le tétroxyde  $K^2O^4$  (2).

Le tétroxyde est un corps solide jaune de chrome, fusible au rouge en un liquide noir qui cristallise en lamelles jaunes par refroidissement. L'action de la chaleur le ramène à l'état de protoxyde. Au contact de l'eau, il donne de l'hydrate de potassium et de l'oxygène avec effervescence ; c'est un oxydant énergique.

Le protoxyde  $K^2O$  s'obtient en chauffant le tétroxyde seul suffisamment longtemps ou encore en le chauffant dans un creuset d'argent avec du potassium et de l'argent métallique.

Sa formation par action du potassium sur l'hydrate de potassium a été démentie par Beketoff (3).

Le protoxyde est une masse blanc jaunâtre de densité 2,65 fondant au rouge ou un liquide huileux transparent.

En faisant passer lentement de l'oxygène dans une solution

---

(1) VERNON HARCOURT. *Quart., Journal of the Chem. Soc.*, 15, 267.

(2) HOLT et SIMS. *Chem. Soc.*, 65, 432.

(3) BEKETTOFF. *Bulletin Soc. Chim.*, 37, 491.

de potassammonium, M. Joannis obtient au moment de la décoloration l'oxyde  $K^2O^2$  de couleur rose qui avait été signalé par Vernon Harcourt, mais non isolé à l'état de pureté. Ce corps fait explosion par addition d'une goutte d'eau en donnant du potassium et du tétr oxyde  $K^2O^4$ .

Si l'action de l'oxygène sur le potassammonium est plus prolongée, le composé  $K^2O^2$  devient rouge brique, puis jaune de chrome et se transforme en  $K^2O^4$  (1).

**Soufre, sélénium, tellure.** — Le soufre se combine très énergiquement au potassium; le sélénium et le potassium fondus ensemble se combinent pour former du séléniure de potassium; une partie du séléniure formé se sublime. Le tellure se comporte de même.

**Azote, phosphore, arsenic.** — L'azote ne contracte pas de combinaison avec le potassium par action directe. Le phosphore s'y combine violemment; quand l'excès de phosphore a été chassé par la chaleur, il reste une masse brune de phosphure. L'arsenic agit de même.

**Carbone, silicium, bore.** — Ces trois métalloïdes n'agissent pas directement sur le potassium.

#### Action des corps composés.

**Eau.** — Le potassium décompose l'eau en donnant de l'hydrogène et de la potasse. Dans cette action, la chaleur dégagée est suffisante pour enflammer l'hydrogène et volatiliser

---

(1) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 116, 1370.

une partie du potassium qui communique à la flamme une couleur violacée.

L'hydrogène, en se dégageant sur une portion de la surface du potassium, supprime en cet endroit le contact du globule avec l'eau et le repousse dans une direction opposée ; la décomposition de l'eau et par suite le dégagement d'hydrogène se font donc en des points qui varient à chaque instant. Aussi, le globule prend-t-il un mouvement giratoire.

Quand tout le potassium est transformé, la flamme disparaît ; le globule de potasse très chaud entre au contact de l'eau et s'y combine en déterminant une vaporisation brusque accompagnée de projections.

**Combinaisons oxygénées.** — Le potassium décompose beaucoup d'oxydes en mettant le métal en liberté. Il n'agit pas sur les oxydes qui, comme la chaux, la strontiane, la magnésie sont plus exothermiques que la potasse.

Les propriétés réductrices du potassium permettent de décomposer la silice et l'acide borique en mettant en liberté le silicium et le bore.

**Combinaisons halogénées.** — Le potassium décompose les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique en dégageant de l'hydrogène ; il décompose les chlorures, bromures, iodures et cyanures, d'où son emploi comme agent réducteur dans le cas où le métal ne peut être obtenu par les moyens ordinaires. C'est ainsi que son action sur le chlorure de magnésium et sur le chlorure d'aluminium permet d'obtenir le magnésium et l'aluminium.

**Oxyde de carbone.** — Chauffé dans l'oxyde de carbone sec, le potassium s'y combine en donnant le composé

$C^2O^2K^2$  (1) qui se décompose avec violence au contact de l'eau et détone dans certaines conditions. Traité par l'alcool absolu, ce composé s'échauffe, les  $\frac{2}{5}$  du potassium entrent en dissolution et il reste du rhodizonate de potassium.

La substance noire explosive qui se forme pendant la préparation du potassium paraît renfermer le composé  $C^2O^2K^2$  mêlé à des acétylures.

Les données sur ces combinaisons sont absolument contradictoires. L'action de l'oxyde de carbone sur le potassammonium a fourni à M. Joannis un composé de même formule  $C^2O^2K^2$ , le potassium carbonyle, de formule et de propriétés bien déterminées.

Pour obtenir ce corps, il fait arriver dans une solution de potassammonium maintenu à  $-50^\circ$  un courant d'oxyde de carbone pur et sec jusqu'à ce que la solution passe du bleu au blanc rose. L'appareil revenant à la température ordinaire, il reste une poudre blanc rosé, de formule  $K^2C^2O^2$ , qui détone à  $100^\circ$  et également quand on laisse rentrer une trace d'air ou une goutte d'eau dans le tube où elle s'est formée (2).

**Acétylène.** — M. Berthelot, dans son étude des acétylures, a montré qu'à la température produite par une lampe à alcool, le potassium réagit sur l'acétylène avec dégagement d'hydrogène et donne l'acétylure de potassium  $C^2HK$ . Au rouge sombre, le produit est le carbure de potassium  $C^2K^2$ .

Ces deux réactions se produisent d'une manière plus violente qu'avec le sodium et sont moins bien séparées (3).

---

(1) LIEBIG. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 11, 182.

(2) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 116, 1518.

(3) BERTHELOT. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), 9, 385.

L'acétylène agit également à froid sur le potassium en donnant l'acétylure  $C^2HK$ .

M. Moissan, en faisant agir l'acétylène sur le potassammonium à la température de  $-40^{\circ}$ - $80^{\circ}$  jusqu'à décoloration, a obtenu le même acétylure  $C^2HK$  pour lequel il propose la formule double  $C^2H^2.C^2K^2$  et la dénomination d'acétylure acétylénique de potassium (1).

### Action de l'ammoniaque.

#### *Amidure de potassium.*

En chauffant le potassium pendant plusieurs heures dans un courant de gaz ammoniac jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène, on obtient l'amidure de potassium  $AzH^3K$  fusible à  $270^{\circ}$ - $272^{\circ}$ .

Ce composé fondu est verdâtre, mais il est incolore à froid.

Il commence à se décomposer à  $500^{\circ}$ , mais sans produire, d'après Titherley, l'azoture  $K^3Az$ , comme cela avait été admis jusqu'ici (2).

#### *Potassammonium.*

A basse température, le gaz ammoniac forme avec le potassium le potassammonium  $AzH^3K$ . Tout ce qui a été dit précédemment sur le sodammonium s'applique à ce corps, sauf quelques particularités que nous allons signaler.

D'après M. Moissan, la limite supérieure d'attaque du potassium par le gaz ammoniac est  $-2^{\circ}$ , température qui

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 127, 911.

(2) TITHERLEY. *Chem. Soc.*, 65, 504.

est aussi celle de la décomposition du potassammonium dans une atmosphère de gaz ammoniac à la pression 760.

La tension de dissociation du potassammonium est égale à celle de la solution saturée.

La formule doit s'écrire  $\text{KH}^3\text{Az} - \text{AzH}^3\text{K}$  (Joannis).

Nous avons vu dans les pages précédentes quelle était l'action de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et de l'acétylène sur le potassammonium.

Le phosphore rouge employé en excès donne un composé rouge de formule  $\text{P}^5\text{K}.3\text{AzH}^3$  qui laisse une masse rouge brun de phosphore  $\text{P}^5\text{K}$  quand on le chauffe à  $180^\circ$  (1).

Par action du soufre, du sélénium et du tellure sur le potassammonium, on obtient, si le métal alcalin est en excès, les corps  $\text{K}^2\text{S}$ ,  $\text{K}^2\text{Se}$ ,  $\text{K}^2\text{Te}$ , blancs, amorphes, solubles dans l'eau, insolubles dans l'ammoniaque liquéfiée. Si, au contraire, le métalloïde est en excès, on obtient  $\text{K}^2\text{S}^4$ ,  $\text{K}^2\text{Se}^4$ ,  $\text{K}^2\text{Te}^3$ , composés cristallins solubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque liquéfiée, susceptible d'absorber le gaz ammoniac (2).

L'arsenic agissant sur le potassammonium en excès produit un composé rouge brique de formule  $\text{AsK}^3.\text{AzH}^3$ , qui, chauffé à  $300^\circ$ , perd du gaz ammoniac en devenant noir mat et laisse l'arséniure  $\text{AsK}^3$ .

Lorsqu'au contraire, c'est l'arsenic qui est en excès, il se produit une liqueur jaune qui par départ de l'ammoniaque non combinée abandonne un corps orangé de formule  $\text{As}^4\text{K}^2.\text{AzH}^3$ .

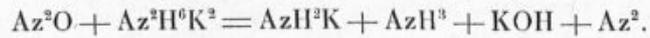
Ce corps perd  $\text{AzH}^3$  à  $300^\circ$  dans le vide, en donnant l'arséniure  $\text{As}^4\text{K}^2$  rouge cinabre (3).

(1) HUGOT. *Comptes Rendus*, 121, 206.

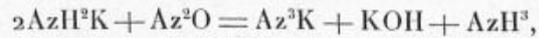
(2) HUGOT. *Comptes Rendus*, 129, 299 et 388.

(3) HUGOT. *Comptes Rendus*, 129, 603.

Enfin, si l'on fait passer du protoxyde d'azote dans une solution de potassammonium maintenue à  $-35^{\circ}$ , jusqu'à décoloration, on produit d'abord l'amidure  $AzH^3K$



Dans une seconde phase qui se produit après la décoloration, il se forme de l'azoture  $Az^3K$  suivant l'équation



la réaction totale ayant pour expression :



---

(1) JOANNIS. *Comptes Rendus*, 118, 713.

## RUBIDIUM

En 1861, Kirchhoff et Bunsen publiaient leur remarquable méthode d'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre, écrivaient : « Elle pourra conduire à la découverte d'éléments encore inconnus. S'il existe en effet des corps dissimulés en assez petite quantité dans la nature, pour avoir échappé à nos moyens d'analyse, on peut espérer les découvrir par la simple inspection du spectre. »

Ils annonçaient aussitôt la découverte d'un nouveau métal caractérisé par deux raies bleues qu'ils nommèrent *cæsium* qui signifie bleu du firmament.

Ils découvraient peu après un second métal caractérisé par deux raies rouges remarquables ; ils le nommèrent rubidium, de *rubidus*, qui désignait chez les anciens le rouge le plus foncé.

C'est dans les eaux mères de l'eau minérale de Durekheim qu'ils découvrirent le *cæsium*, dans les alcalis retirés d'un lépidolithe de Saxe qu'ils découvrirent le rubidium.

### ÉTAT NATUREL DU RUBIDIUM ET DU CÉSIUM

Le rubidium et le césium se trouvent presque toujours associés ; ils existent en petite quantité dans une foule de

substances minérales qui contiennent d'autres alcalis, tels sont : le lépidolithe, la triphylline, le mica de Zinwald, le pétalite ; on en trouve dans la carnallite de Stassfurt, les eaux minérales de Durckheim, de Bourbonne-les-Bains, de Vichy, etc.

Ils peuvent s'accumuler par sélection dans les organismes végétaux ; c'est ainsi que les salins de betterave contiennent 1<sup>er</sup>,08 de chlorure de rubidium par kilogramme et que ces métaux existent dans les feuilles de tabac, le thé, le café, etc.

### EXTRACTION DU RUBIDIUM ET DU CÉSIUM

La première opération à faire pour isoler les sels de ces métaux, consiste à amener à l'état soluble les alcalis contenus dans la matière première, puis à séparer les alcalino-terreux de manière à obtenir une solution qui renferme uniquement des alcalis.

Les procédés qui permettent de séparer ces deux métaux des autres alcalis reposent sur ce fait que les sels simples du rubidium et du césium sont plus solubles que les autres sels alcalins, leurs sels doubles sont au contraire moins solubles. Par une série de lavages ou de cristallisations, on peut donc éliminer la potasse et la soude et obtenir un mélange de sels de césium et de rubidium.

Les sels qui se prêtent le mieux à une séparation sont les chloroplatinates, les aluns et les tartrates.

**Méthode des chloroplatinates.** — Elle a été pratiquée par Kirchhoff et Bunsen pour la découverte des deux métaux. Bunsen y est revenu plus tard pour le traitement des résidus de l'extraction de la lithine des lépidolithes.

On y met à profit les différences de solubilité. A 0°, 100

parties d'eau dissolvent 0<sup>gr</sup>,740 de chloroplatinate de potassium, 0,124 de chloroplatinate de rubidium, 0,024 de chloroplatinate de césium. Ces chiffres deviennent à 100°: 5,180, 0,634, 0,377.

Les résidus traités par Bunsen renfermaient 20 pour 100 de chlorure de rubidium et peu de chlorure de césium.

On dissout 1 kilogramme de ces résidus dans deux litres et demi d'eau et précipite à froid par une solution de chlorure de platine renfermant 30 grammes de platine; on précipite ainsi le rubidium et le césium avec une faible partie seulement du potassium. Le précipité est traité 25 fois par de petites quantités d'eau bouillante, de façon à employer un litre et demi en tout, puis réduit au rouge par l'hydrogène.

Le chlorure de rubidium encore impur qui en résulte est dissous dans l'eau dans la proportion de 36 grammes par litre et la solution portée à l'ébullition est précipitée par volume égal d'une solution bouillante de chlorure de platine contenant 30 grammes de platine par litre. On laisse refroidir à 40°, recueille un précipité de chloroplatinates parfaitement exempt de potassium, ne donnant plus la raie K<sub>2</sub> et le réduit par l'hydrogène (1).

Pour séparer alors le rubidium du césium, Bunsen transformait les chlorures en carbonates et ceux-ci desséchés étaient épuisés par l'alcool absolu qui dissout le carbonate de césium et non celui de rubidium.

**Méthode des aluns.** — La différence de solubilité des aluns de potassium, rubidium et césium avait été signalée et employée par Redtenbacher. Setterberg l'a appliquée au traitement de plusieurs centaines de quintaux d'aluns, sous-pro-

---

(1) BUNSEN. *Ann. der Chem. und Phys.*, 122, 347.

duit de l'extraction de la lithine des lépidolithes. Il se base sur le fait reconnu par lui : que les aluns les moins solubles sont complètement insolubles dans une solution saturée de l'alun le plus soluble.

On dissout donc l'alun brut dans une quantité d'eau convenable pour avoir une solution bouillante marquant 20° B. Après dépôt, on abandonne la solution saturée à la cristallisation jusqu'à ce que la température soit de 45°. Les aluns de césium et de rubidium cristallisent en totalité avec une certaine quantité d'alun potassique. Ce dépôt cristallisé réuni à des portions analogues est soumis à de nouveaux traitements semblables qui l'enrichissent en césium et rubidium,

Jusque-là, l'eau mère est toujours une solution saturée d'alun potassique ne contenant ni césium ni rubidium : on arrive à une dernière cristallisation exempte d'alun potassique.

L'alun de césium est ensuite séparé de l'alun de rubidium en suivant la même méthode, car 100 parties d'eau à 0° dissolvent 0,71 d'alun de rubidium et seulement 0,19 d'alun de césium.

Les aluns de césium et de rubidium une fois séparés, Setterberg précipitait leurs solutions par la baryte en quantité telle que le sulfate d'alumine fut seul décomposé. Les sulfates de césium ou de rubidium restant permettent d'obtenir d'autres sels par double décomposition (1).

**Méthode des tartrates.** — Une méthode analogue a été donnée par Allen. Elle consiste à transformer les alcalis en bitartrates et est basée sur ce que à 25°, il faut 150 parties d'eau pour dissoudre une partie du bitartrate de potassium,

---

(1) SETTERBERG. *Liebig's Ann.*, 211, 100.

84 pour dissoudre une partie de bitartrate de rubidium et 16 pour dissoudre une de bitartrate de césium(1).

### PURIFICATION DES SELS DE RUBIDIUM

Muthmann a donné une méthode permettant de purifier d'une façon parfaite les sels de rubidium du commerce qui contiennent toujours un peu de potassium et de césium.

On dissout 30 grammes de chlorure de rubidium dans 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique aussi concentré que possible, puis on ajoute 2<sup>gr</sup>,50 de chlorure d'antimoine en solution chlorhydrique. Il se fait un précipité de chloroantimonite de césium très insoluble et de chloroantimonite de rubidium de formule  $SbCl^3M$  qui, abandonné à lui-même s'accroît et devient cristallin. On le sépare par filtration sur l'amiante et l'on peut s'assurer par le spectroscope que la liqueur est absolument exempte de césium.

La liqueur filtrée est étendue, précipitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée de nouveau et évaporée presque à sec. Ce résidu est repris par l'acide chlorhydrique auquel on ajoute une solution de chlorure stannique en léger excès de façon à précipiter le rubidium à l'état de chlorostannate  $SnCl^4Rb^2$  tandis que le sel de potassium plus soluble reste dissous.

On laisse reposer pendant 24 heures, siphonne la liqueur et lave le précipité plusieurs fois à l'acide chlorhydrique par décantation. Finalement, on l'essore à la trompe sur un filtre d'amiante, le délaie dans l'eau et précipite l'étain par  $H^2S$ .

Il reste du chlorure de rubidium chimiquement pur(2).

---

(1) ALLEN. *Sill. am. Journ.*, 34, 367.

(2) MUTHMANN. *D. Ch. G.*, 26, 1019.

### PRÉPARATION DU RUBIDIUM

Kirchoff et Bunsen qui n'avaient à leur disposition que 30 grammes environ de chlorure tentèrent d'isoler le rubidium métallique par l'électrolyse de ce chlorure fondu, en employant une électrode positive en graphite, une électrode négative en fer. Il se formait du rubidium qui, très léger, gagnait la surface et brûlait.

En recouvrant le pôle négatif d'une petite cloche contenant de l'hydrogène, ils se heurtèrent à un autre inconvénient ; le métal se combinait au chlorure en formant un sous-chlorure bleu.

C'est à peine s'ils purent isoler quelques parcelles de métal par l'électrolyse d'un mélange de chlorure de rubidium et de chlorure de calcium. Par contre, ils préparèrent un amalgame en électrolysant une solution de chlorure avec le mercure comme électrode négative.

**Procédé de Bunsen.** — En 1863, Bunsen parvint à préparer le rubidium métallique par la calcination du tartrate acide carbonisé, ce qui revient à réduire le carbonate par le charbon. En partant de 75 grammes de bitartrate, il obtint 5 grammes de métal.

Le rubidium se combinant énergiquement vers 80° avec l'oxyde de carbone pour former divers composés qui diminuent le rendement, il convient d'apporter tous ses soins au refroidissement rapide de la vapeur du métal mêlée d'oxyde de carbone.

On fait un mélange intime de 90 parties de bitartrate de rubidium, 8 parties de tartrate neutre de chaux et 2 parties de

noir de fumée et le calcine. Le produit formé de carbonate de rubidium, de carbonate de calcium et de charbon est introduit dans un canon de fusil recourbé à angle droit dont la branche la plus longue qui contient la matière est placée horizontalement dans un fourneau.

Le condenseur est formé par un tube de fer plus mince, fermé par le haut, portant extérieurement une cuvette annulaire remplie de pétrole et traversé intérieurement par un courant d'eau. On fait pénétrer ce condenseur dans la branche verticale du canon de fusil de façon que l'extrémité de celui-ci plonge dans le pétrole de la cuvette (1).

**Procédé Setterberg.** — Setterberg a obtenu le rubidium par une méthode analogue. Il calcine d'abord dans un creuset 1 500 grammes de bitartrate de rubidium avec 150 grammes de craie et du sucre, puis il introduit le mélange charbonné dans un appareil de son invention jouant le rôle de l'appareil Brunner.

Le métal qui distille n'est accompagné que d'une faible quantité de produits noirs, on le rectifie dans un appareil en charbon.

D'après Setterberg, il vaut mieux conserver le rubidium pur dans un tube scellé rempli d'hydrogène que dans l'huile de naphte (2).

**Procédé Erdmann et Koethner.** — Un procédé bien plus avantageux a été donné en 1896 par MM. Erdmann et Koethner ; il consiste à faire agir le magnésium sur l'hydrate de rubidium  $RbOH$ .

---

(1) BUNSEN. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 69, 234.

(2) SETTERBERG. *Liebigs Annalen*, 211, 100.

La description du procédé est donnée à l'article césium.

Le mélange employé est formé de 20 grammes RbOH et 10 grammes de magnésium.

Le rendement est de 84 pour 100 (1).

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le rubidium est brillant, blanc d'argent, avec une teinte à peine appréciable de jaune. Exposé à l'air, il se recouvre immédiatement d'une pellicule bleu grisâtre d'oxyde.

A  $-10^{\circ}$ , comme à la température ordinaire, il est mou comme de la cire. Il fond à  $38^{\circ},5$  (Bunsen) et se convertit au-dessous du rouge en vapeurs bleues tirant un peu sur le vert.

Sa densité est 1,52 (Erdmann et Koethner).

Le spectre du rubidium est caractérisé par deux belles raies rouges intenses dont les longueurs d'onde sont 420,2 et 421,6 et deux raies faibles : 629,7 et 780,0.

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Les auteurs qui ont préparé le césium et le rubidium métalliques sont presque muets sur leurs propriétés chimiques, soit parce qu'elles se confondent d'une façon presque absolue avec celle du potassium, soit parce qu'ils ont eu entre les mains peu de métal et n'ont pas multiplié les expériences.

Projeté sur l'eau, le rubidium brûle avec une flamme qu'il est impossible de distinguer par son aspect de celle du potassium.

---

(1) ERDMANN et KOETHNER. *Lieb. Ann.*, 294, 55.

En raison du dégagement tumultueux d'hydrogène, le petit globule de métal fondu s'agite à la surface de l'eau.

Grâce à son avidité pour l'oxygène, il produit les mêmes phénomènes de réduction que le potassium.

### Action des corps simples.

#### *Hydruure de rubidium.*

**Hydrogène.** — L'hydrogène se combine au rubidium pour former l'hydruure RbH dont la préparation est de tous points semblable à celle de l'hydruure de potassium.

Cet hydruure chauffé au-dessous de 300° dans le vide se dissocie en hydrogène et métal.

Il prend feu à la température ordinaire au contact du fluor, du chlore, du brome, et à une température plus élevée au contact de l'iode ; il se forme un hydracide et une combinaison halogénée du métal.

Il décompose l'eau à froid sans incandescence,



Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il donne un formiate ; dans un courant d'acide sulfureux sous pression réduite il fournit un hydrosulfite.

Dans le gaz ammoniac à la température ordinaire ou dans l'ammoniaque liquéfiée, il se transforme en amidure  $\text{AzH}^2\text{Rb}$  avec dégagement d'hydrogène,



**Chlore, brome, iode, etc.** — Le rubidium brûle dans le

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 587.

chlore, dans les vapeurs de brome, d'iode, de soufre et d'arsenic.

**Oxygène.** — L'action de l'oxygène commence déjà à froid. Elle a été bien étudiée par MM. Erdmann et Koethner (1).

*Oxyde de rubidium.*

L'oxydation était faite dans un vase de verre rempli primitivement d'hydrogène au fond duquel le rubidium est placé dans une capsule plate en aluminium, seul métal qui résiste au rubidium et à son oxyde. L'hydrogène était déplacé par de l'azote et on effectuait la pesée ; on substituait alors l'oxygène à l'azote.

Le rubidium absorbe aussitôt ce gaz en s'échauffant mais sans ignition. Au commencement de l'oxydation, il fond et ressemble alors à de l'or fondu, puis il noircit et augmente de volume. A partir de ce moment l'action de l'oxygène cesse pour recommencer à 500°.

La masse forme alors un liquide épais qui cristallise par refroidissement en lames brunes de bioxyde  $RbO^2$ .

Ce bioxyde est très stable, il ne prend ni ne perd d'oxygène à aucune température.

Traité par l'eau, il donne de l'eau oxygénée et l'hydrate  $RbOH$ .

Il ne paraît pas exister d'oxydes  $Rb^2O$  ou  $RbO$ .

**Action de l'ammoniaque.**

*Amidure de rubidium.*

Le gaz ammoniac agissant sur le rubidium de 200 à 300° donne d'abord un liquide bleu sur lequel nage le métal,

---

(1) ERDMANN et KOETHNER. *Lieb. Ann. Ch.*, 294, 55.

puis, le gaz ammoniac continuant à agir, on obtient l'amidure  $AzH^3Rb$ , masse cristalline, blanche, fondant à  $285-287^\circ$  (1).

*Rubidium ammonium.*

A basse température, le gaz ammoniac forme avec le rubidium, le rubidium ammonium  $AzH^3Rb$ .

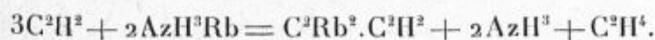
M. Moissan le prépare comme le lithium ammonium.

Le métal est réduit en fils par passage à la filière dans un courant d'acide carbonique et manipulé dans ce gaz. Si l'on abaisse la température pendant qu'il est dans un courant de gaz  $AzH^3$  à la pression 760, il commence à être attaqué à  $-3^\circ$ . Cette température est aussi celle de la décomposition du rubidium ammonium.

D'autre part, si l'on considère les températures très basses, on observe que le rubidium n'est pas attaqué par l'ammoniaque liquéfiée à  $-75^\circ$ , qu'il l'est un peu au-dessus et que la solution ne prend un ton mordoré que vers  $-20^\circ$ .

Le rubidium ammonium en perdant du gaz ammoniac par dissociation laisse du rubidium en petits prismes très brillants (2).

L'acétylène dirigé dans une solution bleue de rubidium ammonium est absorbé, la décoloration se produit et il se dégage de l'éthylène; il s'est formé de l'acétylure acétylénique de rubidium  $C^2Rb^2.C^2H^2$ ,



Cet acétylure est un composé blanc, cristallisé, soluble dans l'ammoniaque liquéfiée, fondant au-dessous de  $300^\circ$  avec commencement de décomposition.

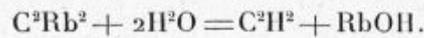
(1) TITHERLEY. *Chem. Soc.*, 71-72, 469.

(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 1177.

Porté rapidement à la température de 300° dans le vide, il fond, dégage de l'acétylène mêlé d'hydrogène et laisse un feutrage de lamelles de carbure  $C^2Rb^2$ , colorées en marron par du carbone.

Le carbure de rubidium  $C^2Rb^2$  chauffé dans le vide au-dessous du rouge sombre se dédouble en métal et carbone amorphe.

Il décompose l'eau froide avec production d'acétylène



Si l'on recouvre le carbure de rubidium d'un excès de calcium en petits cristaux, et que l'on chauffe le mélange dans le vide, le rubidium est déplacé et vient se condenser sous forme de miroir brillant sur la paroi froide du tube (1).

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 1218.

## CÉSIUM

Nous avons vu précédemment que le césium était presque toujours associé au rubidium et avons donné les méthodes qui permettent de séparer ces deux métaux des autres alcalis et de les séparer entre eux.

On a trouvé des quantités importantes de césium dans un minéral rare de l'île d'Elbe, le *pollux*, toujours associé au *castor* ou pétalite. D'après les analyses de Pisani, le *pollux* (silicate double d'alumine et de césium) contient plus de 25 pour 100 de césium.

Le *pollux* a été retrouvé en Amérique; il est alors moins riche que celui de l'île d'Elbe, mais ne contient que des traces de potassium et de rubidium, ce qui en rend le traitement facile.

M. Chabrié a remplacé, pour le traitement de ce minéral, la fusion avec les carbonates alcalins par une attaque à l'acide fluorhydrique. Il verse par petites portions le *pollux* sec, pulvérisé et tamisé, dans 100 fois son poids d'acide fluorhydrique pur contenu dans une capsule de platine, puis chauffe à l'ébullition qu'il maintient jusqu'à dissolution presque complète.

Il ne reste que 1 à 2 pour 100 de silicate insoluble.

La liqueur filtrée est traitée de façon à séparer les sels alcalins qui sont transformés en carbonates que l'on dessèche.

Ces carbonates secs repris par l'alcool absolu bouillant lui cèdent tout le césium.

### PRÉPARATION DU CÉSIUM

La préparation du césium métallique n'a pu pendant longtemps être effectuée. Entre les mains de Kirchhoff, et de Bunsen, l'électrolyse du chlorure fondu n'a donné aucun résultat satisfaisant et ces savants n'avaient pu obtenir qu'un amalgame blanc d'argent, granuleux et cristallin.

La calcination d'un mélange de carbonate et de charbon ne fournit pas non plus de métal.

**Procédé Setterberg.** — Setterberg est le premier qui ait obtenu le césium métallique.

Il a fait observer que dans l'électrolyse du chlorure fondu il se forme un sous-chlorure qui rend nulle la production du métal. Les cyanures n'offrent pas cet inconvénient, aussi Setterberg emploie-t-il l'électrolyse du cyanure fondu.

Pour obtenir ce cyanure sous forme pulvérulente et non sirupeuse, il fait passer un courant d'acide cyanhydrique gazeux sec dans une solution d'hydrate de césium dans l'alcool absolu. Un mélange de 4 parties de ce cyanure et de 1 partie de cyanure de baryum fond beaucoup plus bas que le cyanure de césium pur et s'électrolyse avec facilité. C'est ce mélange qu'employait Setterberg ; le pôle positif était en aluminium.

Le métal obtenu ne contenait pas de baryum (2).

---

(1) CHABRIÉ. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), 26, 212.

(2) SETTERBERG. *Liebigs Annalen*, 211, 100.

**Procédé Erdmann et Menke.** — Ces chimistes ont donné en 1899 une méthode qui permet d'obtenir facilement le césium.

Reprenant certaines assertions fausses de Winckler, ils chauffent au rouge l'hydrate de césium avec du magnésium dans un courant d'hydrogène et obtiennent le césium avec un rendement presque théorique.

D'abord, pour obtenir l'hydrate, ils mélangent des solutions concentrées et chaudes d'hydrate de baryte et de sulfate de césium et filtrent aussitôt à la trompe. Le filtratum est évaporé dans un creuset d'argent et le résidu fondu puis coulé sur un plateau d'argent. On obtient ainsi un gâteau mince et brillant d'hydrate de césium qui ne doit pas être exposé à l'air, mais être immédiatement brisé, porté dans un mortier de porcelaine chaud et broyé en fragments gros comme la moitié d'un pois. Enfin, ces fragments sont mêlés de leur poids de poudre de magnésium préalablement chauffé dans un courant d'hydrogène pour le priver des graisses auxquelles il est toujours mêlé.

Ce mélange est versé dans un tube de fer doux, exempt de rouille, ayant un mètre de long, 15 millimètres de diamètre, 3 millimètres d'épaisseur, courbé sous un angle de  $125^{\circ}$  à 15 centimètres de son extrémité ; le mélange est d'ailleurs maintenu dans la plus longue branche grâce à un tampon de fil de clavecin placé à l'avance.

Le tube est alors placé sur une grille à gaz et légèrement incliné pour aider l'écoulement du métal liquide. Il est réuni par une de ses extrémités à un appareil continu produisant de l'hydrogène pur et sec tandis que l'extrémité coudée plonge dans la vaseline liquide sur une profondeur de 2 centimètres.

Les choses étant ainsi disposées, on fait passer l'hydrogène à raison de 40 bulles par minute, puis on allume successive-

ment les brûleurs en commençant par le plus éloigné du mélange.

Le commencement de la réaction est marqué par un accroissement des bulles d'hydrogène attribuable à la décomposition d'un hydrure de césium instable préalablement formé. On observe à ce moment très attentivement le nombre des bulles et met tous ses soins à éviter une absorption. Finalement, tout le tube étant porté au rouge, on chauffe sa courbure avec un fort bec Bunsen et la frappe constamment avec une tige de fer ; le césium qui s'est condensé dans cette partie de l'appareil est liquéfié et coule dans la paraffine liquide où il se réunit.

L'opération bien conduite est terminée en 4 heures (1).

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le césium est un métal blanc d'argent, ductile, mou à la température ordinaire.

Il fond à 26-27°.

Setterberg avait donné pour la densité le nombre 1,88, Menke, ayant obtenu de grandes quantités de césium, l'a purifié par distillation dans l'hydrogène et a recommencé la détermination en pesant le métal dans l'hydrogène et prenant la densité dans la paraffine liquide.

Il a obtenu pour la densité 2,4003, ce qui porte le volume atomique du césium à 55,3 au lieu de 70,6 (2).

Le spectre du césium est caractérisé par deux raies bleues très brillantes dont les longueurs d'onde sont 456 et 459,7 et deux raies faibles : 600,7 et 621,9.

---

(1) ERDMANN et MENKE. *Journ. of the Amer. Soc.*, 21, 259.

(2) MENKE. *Journal of the Amer. Soc.*, 21, 420.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

### Action des corps simples et composés.

A la température ordinaire, le césium s'enflamme à l'air s'il n'est pas protégé par une couche de pétrole ou d'oxyde.

Il nage sur l'eau et la décompose comme le fait le potassium.

#### *Hydruure de césium.*

**Hydrogène.** — L'hydrogène se combine au césium en donnant l'hydruure  $\text{CsH}$ . Sa préparation est conduite comme celle de l'hydruure de potassium avec cette difficulté en plus que le césium prend feu à l'air.

L'hydruure étant moins volatil que celui du potassium, il se produit dans la nacelle ou à la surface du métal des cristaux ou des croûtes qui empêchent les contacts.

L'hydruure de césium se présente sous forme de cristaux incolores, brillants, de densité 2,7.

Les propriétés se confondent avec celles de l'hydruure de rubidium (1).

#### *Césium-ammonium.*

**Ammoniaque.** — La formation de l'amidure de césium ne semble pas avoir été étudiée.

Le gaz ammoniac attaque le césium à la température de  $+40^{\circ}$  et au-dessous en donnant le césium ammonium  $\text{AzH}^3\text{Cs}$ .

La préparation s'exécute comme celle du lithium ammonium, si ce n'est que le métal est manipulé dans une atmosphère d'acide carbonique.

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 587.

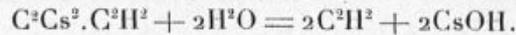
Le césium ammonium est jaune laiton, sa solution ammoniacale est bleue ; il est cristallin.

Par la chaleur ou par l'action du vide, il se dissocie et laisse des cristaux brillants de césium métallique (1).

La solution de césium ammonium dans l'ammoniaque liquéfiée absorbe l'acétylène en se décolorant ; il se produit de l'acétylure acétylénique de césium  $C^2Cs^2.C^2H^2$  et il se dégage de l'éthylène



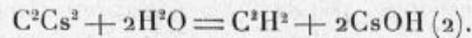
Cet acétylure est un composé cristallin, transparent, fondant à 300° sans décomposition. Il décompose l'eau froide avec dégagement d'acétylène.



L'acétylure acétylénique de césium, porté rapidement à 300° dans le vide, fond et dégage de l'acétylène mêlé d'hydrogène ; il reste un feutrage léger de carbure de césium  $C^2Cs^2$  coloré en marron par du charbon.

Le carbure de césium prend feu dans le fluor, le chlore, le brome, les vapeurs d'iode. Légèrement chauffé en présence du bore ou du silicium amorphe, il donne une réaction énergique avec incandescence.

Chauffé au-dessous du rouge sombre, il se dédouble en métal et carbone amorphe. Enfin il décompose l'eau froide avec production d'acétylène,



---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 1177.

(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 136, 1218.

## THALLIUM

La découverte du rubidium et du césium par Kirchhoff et Bunsen avait engagé les chimistes à rechercher de nouveaux corps dans les résidus industriels où les éléments rares peuvent s'accumuler. Crookes examinant au spectroscope les dépôts sélénifères des fabriques d'acide sulfurique du Harz, découvrit en 1861 une raie verte ne se rapportant à aucun corps connu, en déduisit l'existence d'un corps nouveau qu'il croyait être un métalloïde de la famille du soufre et qu'il nomma thallium, de *thallus*, rameau vert (1).

Lamy, professeur de physique à la Faculté des sciences de Lille, sans connaître les travaux de Crookes, découvrit de son côté la raie verte dans les boues des chambres de plomb de l'usine Kuhlmann à Loos et isola le corps nouveau qu'il caractérisa comme métal et plaça dans la famille des métaux alcalins.

Le travail de Lamy est tellement parfait qu'il a été depuis ajouté relativement peu à l'histoire de ce métal.

Des contestations de priorité se sont élevées entre Crookes et Lamy :

« Personne ne conteste, dit Dumas (3), que M. Crookes ait

---

(1) CROOKES. *Chem. News*, 3, 193 et 303.

(2) LAMY. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 67, 385.

(3) DUMAS. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 67, 418.

vu le premier la raie verte caractéristique du thallium dans les résidus de certains séléniums, qu'il ne l'ait retrouvée dans les produits d'un échantillon de soufre de Lipari et dans ceux d'une pyrite d'Espagne, enfin, qu'il n'ait signalé et nommé le thallium comme un corps nouveau.

« Personne ne saurait contester d'autre part que M. Lamy de son côté ait le premier isolé le thallium et établi par suite qu'il est non point un métalloïde analogue au sélénium ou au tellure, comme le pensait M. Crookes qui ne l'avait pas obtenu libre et pur, mais un vrai métal. »

### ÉTAT NATUREL

Il n'existe qu'un seul minéral contenant du thallium en quantité notable, c'est la *crookésite*, séléniure double de thallium et de cuivre, découvert par Nordenskjöld à Skrikerum (Suède). Il contient 16 à 19 pour 100 de thallium, mais est extrêmement rare.

Le thallium existe à l'état de traces dans beaucoup de pyrites parmi lesquelles celle de Theux, de Namur, de Philippeville (Belgique), d'Alais (Gard), les pyrites blanches de Bolivie. Sa présence a été constatée par Schramm dans la sylvine et la carnallite des dépôts de Stassfurt et de Kalusz.

Les pyrites thallifères contiennent environ  $\frac{1}{100\ 000}$  de thallium, mais le métal peut s'accumuler dans certains résidus de la fabrication de l'acide sulfurique par un procédé qui a été précisé par Kuhlmann (1).

Pour éviter ou diminuer la présence de l'acide arsénieux,

---

(1) KUHLMANN. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 67, 428.

Kuhlmann faisait précéder la série ordinaire des chambres de plomb d'une chambre supplémentaire assez spacieuse où les gaz de la combustion des pyrites, diminuant de température, laissaient déposer les corps solides entraînés mécaniquement, certaines matières volatiles et en particulier l'acide arsénieux. Dans cette chambre, il n'y avait ni injection de vapeur, ni circulation d'acide sulfurique; aussi le thallium s'y amassait-il et atteignait-il dans les boues la proportion de  $1/2$  pour 100. Le thallium ne saurait s'amasser dans les chambres de plomb ordinaires où le dépôt est constamment lavé par l'acide sulfurique qui se renouvelle.

### EXTRACTION

C'est de ces dépôts riches en thallium que Lamy est parti pour la préparation des sels de thallium. Après quelques essais, il s'est arrêté au procédé suivant :

Les dépôts acides renfermant le thallium à l'état de sulfate sont en partie neutralisés par la litharge ou plus économiquement par la chaux, puis lavés trois ou quatre fois successivement avec le quintuple environ de leur poids d'eau bouillante. Les liqueurs réunies sont évaporées aux neuf dixièmes.

Le liquide refroidi et clair est traité par l'acide chlorhydrique, qui précipite la plus grande partie du thallium à l'état de chlorure. Celui-ci est purifié de la façon suivante :

Après l'avoir lavé à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique qui dissout moins le sel que l'eau pure, on le sèche, puis on le décompose avec le concours de la chaleur par le tiers de son poids d'acide sulfurique concentré en soutenant le feu jusqu'à ce qu'on ait un abondant dégagement de vapeurs d'acide sulfurique. Le sulfate acide formé est dissous dans

25 parties d'eau et soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite seulement le plomb, le mercure et l'argent. On filtre les liqueurs, les évapore aux trois quarts et les abandonne à la cristallisation.

Le sulfate obtenu soumis à un nouveau traitement semblable et à plusieurs cristallisations peut être considéré comme parfaitement pur.

Les eaux-mères de la fabrique de sulfate de zinc de Gosslar dans le Harz contiennent de fortes quantités de thallium, on les traite par du zinc en lames qui précipite le cuivre, le cadmium et le thallium à l'état métallique. Ce précipité exprimé dans un feutre est traité par l'acide sulfurique étendu qui dissout le cadmium et le thallium. On précipite finalement le thallium à l'état d'iodure par l'iodure de potassium ou à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique.

### PRÉPARATION DU THALLIUM

Lorsqu'on a préparé les sels de thallium à l'état pur, il est des plus facile d'en extraire le métal qui peut être isolé par l'électrolyse, par le zinc, par le charbon ou par l'hydrogène.

Il suffit de quelques éléments Bunsen pour décomposer les solutions du carbonate, du sulfate, du nitrate. En employant le sulfate pur et des électrodes de platine, on obtient un métal très pur.

Le charbon peut réduire le carbonate et les oxydes de thallium ; l'opération ne réussit que si l'on a soin d'employer une quantité de charbon sensiblement théorique pour permettre aux gouttelettes de métal de se rassembler en une seule masse.

L'hydrogène réduit aussi les oxydes ; mais la méthode de

préparation la plus avantageuse est la précipitation d'un sel de thallium par le zinc.

Si on plonge dans une solution de sulfate ou de nitrate un peu acide des baguettes cylindriques de zinc pur, on voit le thallium se déposer en gaines cristallisées non adhérentes aux baguettes. On les détache, les lave pendant quelques heures avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis finalement à l'eau pure. Le métal essoré au papier est fondu aussitôt dans un creuset de fer avec du cyanure de potassium sous un jet d'hydrogène et on le coule dans une lingotière.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le thallium métallique, par ses propriétés physiques, se rapproche beaucoup du plomb. Il est mou et se laisse rayer par l'ongle ; peu tenace, il est très malléable.

Le thallium est doué d'un vif éclat sur une coupure fraîche et présente un ton gris bleuâtre qui rappelle l'aluminium ; à la longue, il se recouvre d'une couche jaune ou brune due à une oxydation.

Sa densité est 11,862 à 0° (Lamy).

Sa chaleur spécifique 0,0325 (Lamy) ; 0,03355 (Regnault).

Il fond à 290°.

Les lingots obtenus par fusion ont une structure cristalline qui devient visible à leur surface quand on les plonge dans l'eau pure pour dissoudre la couche d'oxyde qui les recouvre et qui se manifeste aussi par le cri qu'ils font entendre lorsqu'on les plie.

Chauffé à l'air, il fond puis s'oxyde rapidement en répandant une fumée odorante, blanchâtre, mais mêlée de tons

rouges et violets. Il continue à fumer longtemps après qu'on a cessé de le chauffer. Ses sels sont vénéneux.

Le thallium et ses composés colorent la flamme en vert intense. La principale raie de son spectre, très brillante, a pour longueur d'onde 534,9 ; une autre très faible 568,0.

**Amalgames et alliages.** — Le thallium se dissout dans le mercure avec production de chaleur ; l'amalgame formé s'oxyde rapidement à l'air surtout à chaud.

Le thallium forme aussi avec la plupart des métaux : aluminium, bismuth, cadmium, plomb, étain, cuivre, etc., des alliages altérables à l'air qui ont été étudiés par Lamy et par Carstanjen, mais sont sans intérêt.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

### Action des corps simples.

**Hydrogène.** — Il ne semble pas que l'hydrogène se combine au thallium, le métal pouvant être distillé au rouge dans un courant d'hydrogène.

**Chlore, brome, iode.** — Le thallium est attaqué par le chlore, lentement à froid, rapidement au-dessus de 300°. Vers cette température, le métal fondu devient incandescent sous l'action du gaz, si celui-ci arrive en abondance, et donne naissance à un liquide jaunâtre qui se prend par refroidissement en une masse d'une couleur plus pâle.

Si, continuant le courant de chlore, on abaisse la température, on obtient le chlorure thallique  $TlCl^3$  ; si on l'élève, on obtient le chlorure thalleux  $TlCl$ .

Le brome et l'iode se combinent également au thallium pour former des bromures et iodures.

**Oxygène.** — Le thallium fixe l'oxygène de l'air à froid et se recouvre à la longue d'une couche d'oxyde variant du jaune au brun. Chauffé à  $100^{\circ}$  dans un courant d'air, il se recouvre plus rapidement d'une couche brune d'oxyde thalleux  $Tl^2O$ , qui, étant soluble, peut être enlevée par l'eau. Le métal dont la surface est redevenue brillante peut être soumis à un nouveau traitement.

Les oxydes formés par action de l'oxygène sur le métal, étant soumis à une nouvelle action de l'oxygène à une température supérieure au rouge, augmentent de poids et deviennent noir violacé en se transformant en peroxyde  $Tl^2O^3$ .

**Soufre, sélénium.** — Le thallium s'unit au soufre à chaud en donnant un sulfure ; il s'unit au sélénium en diverses proportions en donnant des produits cristallisés dont l'étude aurait besoin d'être reprise.

**Autres métalloïdes.** — Chauffé dans la vapeur de phosphore, il est seulement attaqué superficiellement. Son phosphure n'est pas connu.

Il est sans action sur l'azote et le carbone.

#### **Action des corps composés.**

Le thallium ne décompose pas l'eau à froid ; il reste indéfiniment brillant et inaltéré dans l'eau privée d'air. Laisse dans l'eau aérée, il s'empare de l'oxygène dissous en restant longtemps brillant grâce à la solubilité de l'oxyde formé.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré ou étendu

avec dégagement d'hydrogène et formation de sulfate, dans l'acide azotique avec formation d'azotate ; mais l'acide chlorhydrique même bouillant ne le dissout que difficilement.

Le thallium déplace l'argent, le cuivre, l'or, le mercure et le plomb de leurs dissolutions.

Il se dissout dans l'alcool en dégageant de l'hydrogène et donnant l'alcoolate de thallium désigné sous le nom d'alcool thallique.

Ainsi, le thallium métallique s'écarte notablement par son peu d'affinité, ses propriétés physiques et chimiques, des autres métaux alcalins. Les chimistes ne lui ont pas encore appliqué les méthodes qui ont fourni avec ceux-ci des hydrures, des azotures, des carbures, des métaux ammonium, prévoyant sans doute à juste titre qu'il ne fournira aucune de ces combinaisons, du moins par les mêmes procédés. Presque toute son histoire a été faite par Lamy qui n'a pas été sans mérite en classant du premier coup parmi les métaux alcalins un métal qui en diffère tant par ses propriétés physiques.

## AMMONIUM

L'isomorphisme des sels ammoniacaux avec les sels correspondants du potassium tels que chlorure, bromure, iodure, cyanure, sulfate, azotate, isomorphisme qui se poursuit dans les sels doubles comme les aluns et les chloroplatinates porte à considérer les sels ammoniacaux et les sels de potassium comme ayant la même constitution chimique. De là est née la théorie de l'ammonium imaginée par Ampère, soutenue par Berzelius.

Ampère admettait dans les sels ammoniacaux l'existence d'un métal composé particulier  $AzH^4$ , nommé plus tard *ammonium* (1). Grâce à cette hypothèse, le chlorhydrate d'ammoniaque s'écrit  $(AzH^4)Cl$ , le sulfate  $(AzH^4)_2SO^4$ , formules comparables à celles du chlorure de potassium  $KCl$  et du sulfate de potasse  $K_2SO^4$ .

Que l'ammonium puisse être isolé ou non, le groupement  $AzH^4$  ou  $AzH^3.H$  est isomorphe avec le potassium et peut en prendre la place dans les combinaisons sans altérer leur forme ni leurs principales propriétés.

Malgré les efforts de nombreux savants, l'ammonium n'a pu être isolé jusqu'ici ; il s'est toujours dissocié au moment où il a été mis en liberté en hydrogène et ammoniaque. Pour

---

(1) AMPÈRE. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2, 6.

établir son existence réelle, on s'est appuyé sur l'existence de l'amalgame d'ammonium ou ammoniure de mercure.

### AMALGAME D'AMMONIUM

**Historique.** — En 1808, simultanément, Berzelius et Pontin (1) soumettant à l'électrolyse une solution d'ammoniaque en employant comme électrode négative un fil de platine plongé dans le mercure, virent le mercure se gonfler, devenir épais et prendre l'aspect d'un amalgame.

Seebeck obtint la même année le même amalgame en répétant l'expérience qui avait permis à Davy de préparer l'amalgame de potassium, mais en remplaçant la potasse par un fragment de carbonate d'ammoniaque humide. Davy, reprenant ces études, obtint plus facilement l'amalgame sans action du courant en versant de l'amalgame de potassium dans une coupelle de sel ammoniac humide.

En fait, l'amalgame d'ammonium se prépare facilement en mettant l'amalgame de potassium ou de sodium en contact avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque.

La science n'enregistre pendant longtemps que des données peu précises et des opinions contradictoires sur ce singulier composé.

Il se décompose spontanément en donnant de l'hydrogène et du gaz ammoniac ; il se décompose de même au contact de l'eau.

Tandis que certains chimistes le considéraient comme

---

(1) PONTIN. *Ann. écon. de l'Acad. des Sciences de Stockholm.*, 1808, 110.

contenant l'ammonium, d'autres ont affirmé qu'il ne représente que du mercure gonflé comme une éponge par des gaz émulsionnés dans sa masse, le mercure étant susceptible de former des bulles.

Enfin, malgré les recherches de Gay-Lussac et Thénard (1) et celles plus récentes de Landolt (2) pour établir en quelles proportions  $AzH^3$  et H étaient unis au mercure, il existait des doutes à cet égard.

**Étude de l'amalgame d'ammonium.** — Dans les expériences précédentes, l'amalgame a toujours été étudié au moment où il était en pleine décomposition; sa dessiccation par le papier à filtrer était illusoire et la présence d'un peu d'eau pouvant contenir des quantités importantes de gaz  $AzH^3$  était de nature à troubler le dosage de H et  $AzH^3$  provenant de la décomposition de l'amalgame.

M. Moissan a cherché à préparer l'amalgame dans un liquide autre que l'eau et y a réussi en faisant réagir sur l'amalgame de sodium, l'iodure d'ammonium dissous dans l'ammoniaque liquéfiée (3).

On liquéfie à  $-35^{\circ}$ - $-39^{\circ}$  le gaz ammoniac sur l'amalgame de sodium, puis fait tomber dans le mélange de l'iodure d'ammonium parfaitement sec. Il y a réaction, l'amalgame devient plus fluide sans dégagement de gaz. Après agitation prolongée, on lave plusieurs fois avec de l'ammoniaque liquéfiée en décantant pour entraîner l'excès d'iodure d'ammonium et l'iodure de sodium qui s'est formé.

On refroidit ensuite le culot à  $-80^{\circ}$ ; il se transforme en

---

(1) GAY-LUSSAC et THÉNARD. *Ann. de Chimie* (1), 73, 197.

(2) LANDOLT. *Ann. der Chem. und Pharm.*, Supplément, 6, 346.

(3) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 133, 803.



une masse solide que l'on retire du vase et lave plusieurs fois à l'éther sec refroidi à  $-80^{\circ}$  et saturé d'hydrogène.

Ce morceau de métal est placé dans un tube de verre fermé par un ajustage rodé et relié à la trompe à mercure et le vide est fait dans l'appareil à une température de  $-80^{\circ}$ - $90^{\circ}$  sans décomposition de l'amalgame.

M. Moissan obtient donc ainsi l'amalgame d'ammonium dans des conditions parfaites.

Laissant remonter la température, il constate que vers  $-40^{\circ}$ , la masse solide laisse suinter des gouttelettes de mercure, puis prend l'état liquide; elle augmente nettement de volume à  $-30^{\circ}$  et à  $+15^{\circ}$ , elle occupe un volume 25 à 30 fois supérieur au primitif. Il y a en même temps dégagement de chaleur.

L'analyse des gaz dégagés par action prolongée du vide montre qu'ils sont formés de 2 volumes de gaz ammoniac et de 1 volume d'hydrogène.

Ainsi, à  $-39^{\circ}$ , l'amalgame d'ammonium n'est pas une émulsion de gaz dans le mercure; c'est une masse métallique dans laquelle l'hydrogène et l'ammoniaque sont à l'état de combinaison stable; le rapport de l'hydrogène à l'ammoniaque est bien celui qui correspond à  $AzH^3$ .

Tels sont les faits: au point de vue expérimental, ils sont très nets; il est bon de se contenter de ces résultats sans chercher à en déduire l'existence ou la non existence de l'ammonium.

L'isolement de l'ammonium a été tenté par électrolyse de l'iodure d'ammonium dissous dans l'ammoniaque liquéfiée à la température de  $-95^{\circ}$  (Otto Ruff)<sup>(1)</sup> et par celle du chlo-

---

(1) OTTO RUFF. *Berichte*, 34, 2604.

rure d'ammonium dissous dans le même dissolvant à  $-60^{\circ}$ - $80^{\circ}$  (Moissan) (1).

M. Moissan a fait aussi agir le chlorure d'ammonium sur le calcium ammonium  $\text{Ca}(\text{AzH}^3)^4$ , espérant que le calcium s'unirait au chlore pour donner du chlorure de calcium et que l'ammonium mis en liberté pourrait être recueilli. Cette expérience renouvelée sur le lithium ammonium n'a pas donné le résultat attendu (2).

Il en a été de même de l'action de l'hydrogène sulfuré liquéfié sur le lithium ou le calcium ammonium, action qui aurait pu produire un sulfure métallique et l'ammonium (3).

Malgré ces tentatives infructueuses, il est sans doute prématuré d'affirmer la non-existence de l'ammonium et il est mieux de conclure simplement que les expérimentateurs les plus habiles ne se sont pas placés dans les conditions où l'ammonium libre est stable.

---

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 133, 713.

(2) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 133, 715.

(3) MOISSAN. *Comptes Rendus*, 133, 771.

## CARACTÈRES DES MÉTAUX ALCALINS

Les métaux alcalins ont pour caractère commun de s'oxyder à température peu élevée en donnant des protoxydes  $M^2O$  indécomposable par la chaleur (1). Ils décomposent l'eau en dégagant de l'hydrogène et donnant des oxydes hydratés, solubles, fortement caustiques. Ces oxydes hydratés sont difficilement décomposables par la chaleur et se décomposent non en eau et base anhydre, mais en oxygène, hydrogène et métal. La majeure partie de leurs sels sont solubles dans l'eau.

Dans cette famille, deux métaux s'écartent nettement des autres par plusieurs de leurs propriétés. Le lithium, par l'insolubilité de son carbonate et de son phosphate, la solubilité de ce carbonate en présence d'acide carbonique, d'autres caractères encore, forme un terme de passage entre le sodium et les métaux alcalino-terreux. Le thallium, que Dumas a appelé l'ornithorynque des métaux, établit une transition entre le groupe du potassium et le plomb ou l'argent. Sous la forme métallique, il se rapproche complètement du plomb; il ne décompose pas l'eau à  $100^{\circ}$ . Ses chlorure, bro-

---

(1) L'existence des oxydes  $M^2O$  regardée comme caractéristique des métaux alcalins par Mandéléef n'apparaît pas comme tout à fait générale. Menke n'a obtenu en oxydant le rubidium qu'un seul oxyde  $RbO^2$ .

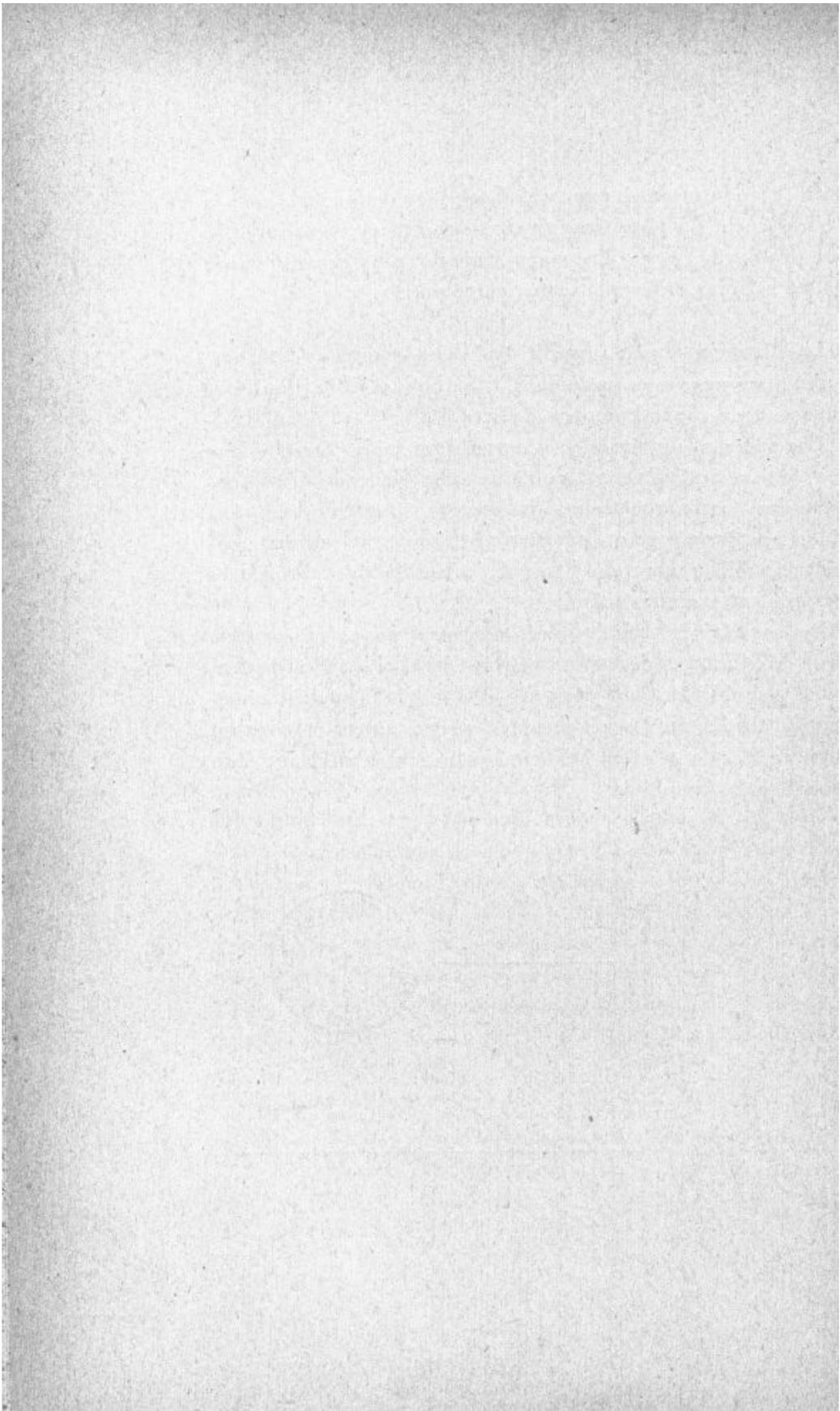
mure et iodure sont à peu près insolubles dans l'eau, mais il se rapproche du potassium par la solubilité et l'alcalinité de son protoxyde, et par l'isomorphisme du plus grand nombre de ses sels, les chloroplatinates entre autres.

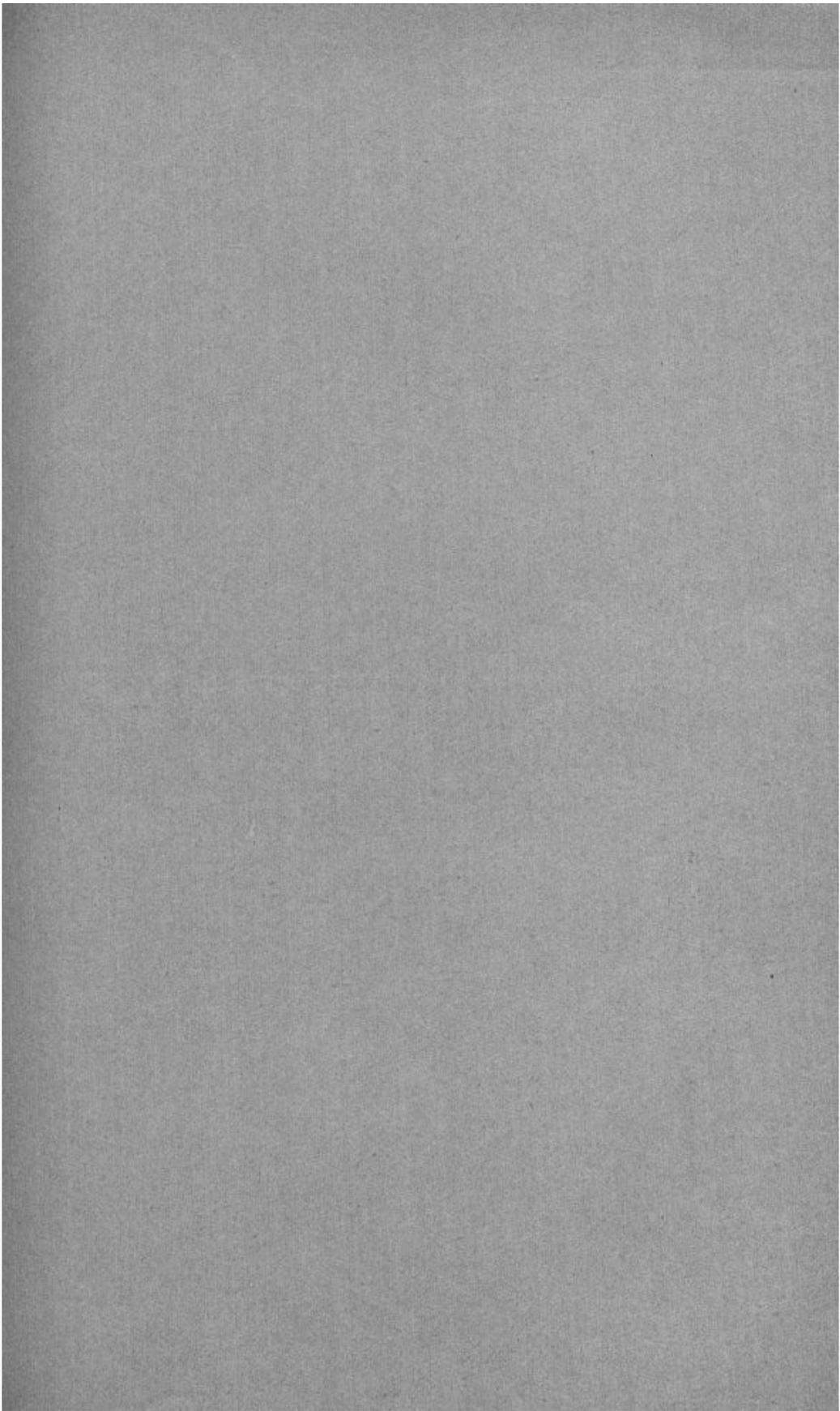
La division de la famille en deux groupes : lithium, sodium ————— potassium, rubidium, césium, thallium, repose sur un grand nombre de faits.

Les métaux du premier groupe sont moins fusibles que ceux du second ; ils sont moins volatils ; leurs vapeurs sont incolores tandis que celles du second sont colorées. Les chlorures, bromures et iodures de lithium et de sodium peuvent cristalliser avec de l'eau de cristallisation, les autres cristallisent toujours anhydres.

De semblables différences s'observent pour les azotates. Ceux de lithium et de sodium peuvent seuls cristalliser hydratés. Lorsqu'ils sont anhydres ils affectent la forme rhomboédrique, tandis que les azotates des quatre autres métaux ont l'apparence de prismes hexagonaux cannelés dérivant d'un prisme orthorhombique.









CHARTRES. — IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT.