R/H. F. n 578 (11, 9)

THÈSE DE CHIMIE

SOUTENUE

DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

LE 1836,

PAR V. REGNAULT.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE

BIUS JUSSIEU THESES PARIS

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

FACULTÉ DES SCIENCES.

ACADÉMIE DE PARIS.

Doyen : . . . . . M. baron Thenard.

Professeurs : . . . . . MM. baron Thenard,
Lacroix,
Biot,
baron Poisson,
Francœur,
Dulong,
Beudant,
Geoffroy Saint-Hilaire.

Professeurs adjoints : MM. de Blainville,
Pouillet,
Constant Prévost,
Dumas,
Auguste Saint-Hilaire,
Libry.

Suppléans : . . . . . MM. Lefébure de Fourcy,
Duhamel.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

RECHERCHES

RELATIVES

A L'ACTION DE LA VAPEUR D'EAU

A UNE HAUTE TEMPÉRATURE

SUR LES MÉTAUX ET SUR LES SULFURES MÉTALLIQUES;

ESSAI

D'UNE NOUVELLE CLASSIFICATION DES MÉTAUX

D'APRÈS LEUR DEGRÉ D'OXIDABILITÉ.

PREMIÈRE PARTIE.

Action de la vapeur d'eau sur les métaux.

Depuis long-temps on a senti la nécessité de ranger les corps simples d'après un ordre systématique qui rendît plus facile l'étude de leurs propriétés, et mît en évidence leurs rapports mutuels. Pour atteindre ce but, on a proposé divers modes de classification. Suivant les uns, les corps ne sont rangés que d'après une seule de leurs propriétés, un seul de leurs caractères; la classification ne peut être évidemment alors qu'une classification

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

artificielle, mais elle peut être cependant très utile, si le caractère que l'on a choisi est un des plus importans. L'autre mode de classification, au contraire, considère toutes les propriétés générales des corps, il en embrasse tout l'ensemble; il place les uns à côté des autres, les corps qui se rapprochent par le plus grand nombre de leurs caractères et par les caractères les plus importans. C'est la classification par familles naturelles, dont M. Ampère a posé les bases d'une manière si brillante dans son *Essai sur la Classification naturelle des Corps simples* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. I et II). Cette dernière méthode est certainement la seule philosophique, mais elle présente de grandes difficultés dans l'exécution; pour l'établir d'une manière un peu stable, il faudrait que la science fût arrivée à un degré de perfection dont elle est encore loin aujourd'hui.

Parmi les classifications artificielles qui ont été proposées, les plus remarquables sont celle de M. Berzélius et celle de M. Thenard.

M. Berzélius range les corps simples dans l'ordre de leurs intensités électriques, il les divise d'abord en deux grandes classes, en *électro-positifs* et en *électro-négatifs*. Les premiers sont ceux qui en présence des corps de la seconde classe prennent toujours l'électricité positive, leurs oxides se comportent avec ceux des corps de la seconde classe comme des bases salifiables avec des acides.

L'oxigène étant de tous les corps simples le plus électro-négatif, si l'on prend ce corps comme point de départ et si l'on place à sa suite tous les autres corps simples dans l'ordre de leur énergie électro-négative décroissante, c'est-à-dire de manière à ce que chaque corps soit posi-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

tif par rapport à celui qui le précède et négatif par rapport à celui qui le suit, on obtient une série qui semblerait au premier abord devoir être l'inverse de celle que l'on obtiendrait en rangeant les corps d'après leur affinité pour l'oxigène. Il n'en est cependant pas ainsi, comme M. Berzélius l'a fait remarquer depuis longtemps, car beaucoup de corps très électro-négatifs sont capables dans certaines circonstances d'enlever l'oxigène à des corps beaucoup plus électro-positifs qu'eux. Il est d'ailleurs fort difficile de déterminer avec précision la place que chaque corps simple doit occuper d'après cette propriété, car l'intensité électrique des corps varie suivant une foule de circonstances, suivant la température, la conductibilité des substances, etc., etc. On peut en dire autant de l'affinité des corps pour l'oxigène.

M. Thenard divise d'abord les corps simples en *métalloïdes* et en *métaux proprement dits*.

La distinction de ces deux classes est fort difficile à établir, on peut même assurer que dans l'état actuel de la science elle est devenue impossible; la seule chose que l'on puisse encore dire, c'est que les métaux jouissent de la propriété de former avec l'oxigène des combinaisons qui jouent le rôle de bases en présence des acides, tandis que les combinaisons que les métalloïdes forment avec l'oxigène ne jouent jamais le rôle de bases.

M. Thenard divise ensuite les métaux en plusieurs sections d'après leur degré d'affinité pour l'oxigène, et pour effectuer cette classification il s'est réglé, 1° sur la manière dont les différens métaux se comportent avec l'oxigène gazeux à une haute température ; 2° sur la facilité plus ou moins grande que l'on rencontre à ramener

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

leurs oxides à l'état métallique ; 3° enfin sur l'action décomposante qu'ils exercent sur l'eau à une température plus ou moins élevée. D'après ces considérations, M. Thenard divise les métaux en six sections, qui sont les suivantes :

Première section. Métaux qui peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée et décomposer subitement l'eau à la température ordinaire en s'emparant de son oxigène, et en dégageant son hydrogène avec une vive effervescence ; six sont dans ce cas : le potassium, le sodium, le lithium, le baryum, le strontium et le calcium. Ces métaux sont connus généralement sous le nom de *métaux alcalins*, parce que leurs oxides sont appelés depuis long-temps *alcalis*.

Deuxième section. Métaux qui, comme les précédens, peuvent absorber le gaz oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent l'eau qu'autant qu'elle est bouillante ou même que de 100 à 200°. Ils sont au nombre de quatre, savoir : le magnésium, le glucinium, l'yttrium, l'aluminium (1). Leurs oxides sont connus sous le nom de *terres*, ce qui a fait donner à ces métaux le nom de *métaux terreux*.

Troisième section. Métaux qui, comme les précédens, peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent l'eau qu'au degré de la chaleur rouge. Cette section comprend sept métaux :

---

(1) Auxquels il faut ajouter le thorium et le zirconium. M. Thenard place ce dernier parmi les métalloïdes, mais il me semble qu'il est mieux placé parmi les métaux, car son oxide est une base assez énergique, et le sulfate et l'hydrochlorate de zircone sont des sels assez stables.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

le manganèse, le zinc, le fer, l'étain, le cadmium, le cobalt et le nickel (1).

Quatrième section. Métaux qui, comme les précédens encore, peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent l'eau ni à chaud ni à froid. Cette section est la plus nombreuse, elle renferme quatorze métaux, savoir : l'arsenic, le molybdène, le chrôme, le vanadium, le tungstène, le tantale ou colombium, l'antimoine, le titane, le tellure, l'urane, le cérium, le bismuth, le cuivre et le plomb. M. Thenard subdivise cette section en deux parties : dans la première il place les huit premiers métaux qui sont acidifiables, et dans la seconde il place les six derniers qui ne sont qu'oxidables.

Cinquième section. Métaux qui ne peuvent absorber le gaz oxigène qu'à un certain degré de chaleur, et qui ne peuvent point opérer la décomposition de l'eau. Leurs oxides se réduisent nécessairement à une température élevée. Le mercure et l'osmium composent cette section.

Sixième et dernière section. Métaux qui ne peuvent absorber le gaz oxigène et ne peuvent décomposer l'eau à aucune température, et dont les oxides se réduisent au dessous de la chaleur rouge. Ces métaux sont au nombre de six : l'argent, le palladium, le rhodium, le platine, l'or et l'iridium.

L'affinité des corps pour l'oxigène est certainement

---

(1) Les trois derniers métaux, le cadmium, le cobalt et le nickel, n'ont été placés dans la 3e section qu'à cause de leur ressemblance avec le zinc et le fer, car il n'existe aucune expérience directe qui prouve que ces métaux décomposent l'eau à la chaleur rouge.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

un des meilleurs principes que l'on puisse adopter pour établir une classification artificielle; non seulement parce que l'oxigène est de tous les corps de la nature le plus universellement répandu, celui qui joue le plus grand rôle dans les phénomènes chimiques; mais encore parce que c'est celui dont les réactions par rapport aux autres corps ont été étudiées jusqu'ici de la manière la plus complète. Il est fâcheux seulement que ce principe conduise à mettre l'une à côté de l'autre des substances très dissemblables et à éloigner, au contraire, celles qui présentent le plus d'analogie dans l'ensemble de leurs propriétés, même dans celles qui paraissent dépendre immédiatement de leur affinité pour l'oxigène. Ainsi, pour ne citer que quelques exemples, l'étain est placé à côté du fer, du cobalt et du nickel, et cependant l'étain ne présente pas la moindre analogie avec ces derniers métaux. Au contraire, l'étain et le titane, qui présentent dans leurs propriétés générales tant de ressemblance que ce qui s'applique à l'un de ces métaux peut se répéter presque sans changement pour l'autre, sont placés très loin l'un de l'autre et dans des classes différentes, parce que le premier décompose la vapeur d'eau, tandis que le second est regardé comme ne la décomposant pas. Le cérium, qui présente tant d'analogie avec le manganèse et même avec l'yttrium, ne se trouve placé que dans la quatrième section; cependant ce métal a certainement une bien plus grande affinité pour l'oxigène que les métaux de la troisième section, car on éprouve la plus grande difficulté pour réduire ses oxides; mais comme il ne décompose pas la vapeur d'eau, on est obligé de le mettre dans la quatrième section.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

Toutes les anomalies que l'on rencontre dans cette classification tiennent aux différences du mode d'action des métaux sur l'eau. Or si l'on cherche d'après quelles expériences ont été établies ces différences, on voit qu'elles sont très rares et que même, pour la plupart des métaux, elles manquent entièrement. Ces considérations m'ont conduit à faire quelques expériences relatives à l'action des métaux sur la vapeur d'eau, dans l'espoir de parvenir à établir une classification des métaux par ordre d'affinité pour l'oxigène plus en harmonie avec leurs autres propriétés.

Voici de quelle manière ces expériences ont été exécutées.

Je me suis servi de tubes en porcelaine vernissés intérieurement, de 20 pouces de long et de 5 à 6 lignes de diamètre intérieur. Le métal était distribué suivant une certaine longueur, dans l'intérieur de ce tube, lequel était chauffé dans un fourneau à réverbère alongé. A l'une des extrémités était adapté un tube abducteur qui conduisait les gaz dans une cloche placée sur la cuve à eau, l'autre extrémité était mise en communication au moyen d'un tube recourbé avec un ballon plein d'eau que l'on chauffait sur un petit fourneau particulier.

Quand le métal décomposait l'eau avec une certaine énergie, le résultat n'était pas douteux et l'opération était facile à conduire. On commençait par mettre l'eau en ébullition dans le ballon et l'on échauffait ensuite successivement le tube qui n'arrivait pas au rouge sombre avant que tout l'air n'eût été chassé. On modérait ensuite convenablement le courant de vapeur et l'on continuait l'opération jusqu'à ce que le dégagement de

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

gaz eût entièrement cessé. On retirait alors les charbons du fourneau à réverbère et on laissait le tube refroidir complétement, en maintenant le courant de vapeur. La matière retirée du tube était séchée à l'air, quand elle avait été mouillée par l'eau condensée, puis soumise à l'analyse. Très souvent on ne pouvait pas parvenir à oxider complétement le métal dans une seule opération, même en faisant durer celle-ci 11 ou 12 heures ; dans ce cas la matière était broyée de nouveau et soumise à une seconde opération, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de dégagement d'hydrogène dans une nouvelle expérience.

Mais quand le métal ne décompose l'eau que très faiblement, alors l'expérience est beaucoup plus difficile à conduire, et il se présente des causes d'erreur quelquefois très difficiles à éviter. D'abord, comme l'appareil n'est presque entièrement rempli que de vapeur d'eau, on est obligé de forcer beaucoup l'ébullition de l'eau pour éviter l'absorption. Ce courant très rapide de vapeur dans le tube de porcelaine, produit, quand les bouchons ne ferment pas très bien ou qu'ils sont un peu poreux, une aspiration notable de l'air extérieur dans l'intérieur du tube, de sorte que d'un côté le métal s'oxide par l'oxigène de l'air, et d'un autre côté il se dégage du gaz dans la cloche : ce qui peut induire en erreur sur le résultat de l'expérience. Cet effet de la trompe est très difficile à éviter, même quand on emploie des bouchons bien choisis, car ceux-ci se dessèchent et se calcinent par la chaleur, et deviennent à la longue un peu perméables aux gaz, lors même qu'ils fermaient hermétiquement au commencement de l'expérience. Il

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

y a encore une autre circonstance qui peut induire en erreur, c'est que les bouchons en se calcinant par la chaleur, subissent une décomposition partielle, et donnent alors eux-mêmes des gaz qui, à certaines époques, peuvent être inflammables. J'ai eu soin, toutes les fois qu'il pouvait y avoir incertitude, d'analyser le gaz recueilli, dans l'eudiomètre à eau, et de m'assurer qu'il n'était pas mélangé de gaz carburés.

J'aurai toujours soin de décrire dans ce qui suivra, la manière dont chaque métal soumis à l'expérience a été préparé, afin qu'on ne puisse pas avoir de doute sur sa pureté; cela est surtout nécessaire pour les métaux qui n'ont donné que de petites quantités de gaz hydrogène, parce qu'on pourrait être tenté d'attribuer celles-ci à la présence de quelques traces de métaux étrangers.

La plupart des métaux sur lesquels j'ai expérimenté étaient préparés en réduisant leurs oxides par le gaz hydrogène. Or, dans ce cas, beaucoup d'entre eux sont pyrophoriques, et absorbaient de l'oxigène pendant leur translation dans le tube de porcelaine. Pour éviter cela, j'opérais la réduction de l'oxide dans le tube de porcelaine même où devait se faire ensuite l'expérience par la vapeur d'eau; l'appareil précédent était alors modifié de la manière suivante : le bouchon du générateur de vapeur était percé de deux trous, dans l'un était adapté le tube qui conduisait la vapeur d'eau dans le tube de porcelaine, et dans l'autre s'engageait un tube recourbé qui descendait presque jusqu'au fond du ballon. Ce tube était mis en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec un appareil dégageant du gaz hydrogène. On commençait d'abord par dégager ce dernier

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

gaz, et quand l'air était entièrement chassé de l'appareil, on chauffait successivement le tube de porcelaine jusqu'à une forte chaleur rouge. Quand on avait lieu de croire que l'oxide était depuis long-temps complétement réduit, on arrêtait le courant de gaz hydrogène, on fermait au chalumeau le tube qui conduisait ce gaz dans le ballon plein d'eau, puis on chauffait celle-ci jusqu'à l'ébullition : on ne commençait à recueillir le gaz que quand l'hydrogène qui remplissait auparavant l'appareil avait été nécessairement chassé par le courant prolongé de vapeur d'eau.

Métaux de la première et de la seconde section.

Il est bien établi que les métaux de la première section décomposent l'eau même à la température de 0°. Quant à ceux de la seconde section, ils ne paraissent pas agir à une température aussi basse ; leur action décomposante ne commence, à ce qu'il paraît, que vers le point d'ébullition de l'eau, et quelquefois au dessus; mais toujours bien au dessous de la chaleur rouge. Peut-être ne serait-il pas inutile de déterminer un peu exactement la température à laquelle chacun de ces métaux commence à décomposer l'eau ; je n'ai pas pu faire cette recherche, n'ayant pas ces métaux ni même leurs oxides à ma disposition.

Métaux de la troisième section.

Fer.

On sait depuis long-temps que le fer décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge. Cette décomposition a

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

été étudiée avec beaucoup de soin par M. Gay-Lussac, qui a fait voir (*Annales de Chimie et de Physique*, t. 1) que dans cette expérience il se formait un oxide particulier, l'oxide magnétique $\dot{F}\,\underline{\dddot{F}}$. Ce résultat paraissait très bien établi ; cependant dans ces derniers temps, M. Haldat a décrit, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, une expérience dans laquelle il prétend avoir obtenu pour résultat du peroxide de fer, et même du peroxide parfaitement cristallisé. Ces cristaux présentaient, selon lui, exactement le même éclat et la même forme que le fer oligiste de Framont et de l'île d'Elbe. Ce résultat paraissait bien peu probable ; cependant, pour qu'il ne restât aucune incertitude sur cet objet, j'ai répété l'expérience de M. Haldat. Un faisceau de gros fils de fer bien décapés de 1 $\frac{1}{2}$ ligne de diamètre, et reliés entre eux par un fil de clavecin, a été chauffé pendant environ sept heures dans un courant de vapeur d'eau; il s'est dégagé une quantité considérable de gaz hydrogène. Le tube étant refroidi, on a retiré le faisceau qui présentait à la surface des fils de fer une foule de petits cristaux extrêmement brillans et offrant le même éclat que le fer oligiste naturel. Ces cristaux étaient assez gros pour qu'on pût les distinguer parfaitement avec une loupe un peu forte. Le fil de clavecin était complétement oxidé ; broyé dans un mortier d'agate, il a donné une poudre noire fortement magnétique, et qui par conséquent ne pouvait pas être du peroxide de fer. D'ailleurs, les cristaux examinés au microscope ont présenté une forme bien différente de celle du fer oligiste de Framont et de l'île d'Elbe : en effet, ce dernier se présente sous la forme de rhomboèdres très aplatis, plus ou moins

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

modifiés, tandis que les cristaux que j'avais obtenus par la vapeur d'eau étaient de petits octaèdres réguliers très bien déterminés. Cette dernière forme est, comme l'on sait, celle de l'oxide magnétique naturel, du fer oxidulé des minéralogistes.

Ayant répété la même opération sur des petites lames de tôle bien décapées, j'ai obtenu des cristaux qui avaient plus d'un millimètre de diamètre, mais ils étaient moins réguliers; au lieu de présenter des octaèdres, ils formaient une cristallisation en trémie, comme celle qu'affecte souvent le sel marin; la présence des angles droits démontre d'ailleurs encore dans ce cas que les cristaux appartiennent au système régulier.

Cette expérience prouve en même temps que l'oxidation du fer par la vapeur d'eau présente une limite bien stable, puisqu'elle passe immédiatement à cette limite, et que l'oxide magnétique produit vient cristalliser à la surface du fer métallique en excès. Pour qu'il ne restât pas de doutes sur cette limite, j'ai voulu m'assurer qu'un oxide inférieur de fer, préalablement fortement chauffé, tel que l'oxide des battitures, pouvait encore décomposer la vapeur d'eau et passer à un degré supérieur d'oxidation. J'ai choisi pour cela des battitures minces provenant d'un fer de bonne qualité. Ces battitures ont été réduites en poudre fine, puis chauffées dans le tube de porcelaine au milieu du courant de vapeur d'eau; il s'est dégagé une quantité considérable de gaz hydrogène. La matière porphyrisée de nouveau, puis chauffée une seconde fois dans un courant de vapeur d'eau, a donné encore une certaine quantité de gaz. Une troisième opération n'a plus donné de dégagement, l'oxidation était parvenue

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

à son terme; la matière était devenue d'un noir velouté, on l'a soumise à l'analyse. Pour cela, la poudre bien porphyrisée a été traitée par de l'acide hydrochlorique bouillant, on a continué l'ébullition de la liqueur jusqu'à ce que, après dissolution complète de la matière, la plus grande partie de l'acide en excès eût été évaporée; on a alors repris par de l'eau bouillie, on a séparé un peu de silice et de fragmens de porcelaine, puis on a précipité goutte à goutte avec du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à décoloration de la liqueur, en évitant le contact de l'air, et opérant aussi rapidement que possible.

1gr.,900 de matière traités de cette manière, ont donné 0,009 de résidu insoluble, et 1,290 peroxide de fer. On déduit de là pour la composition de la matière :

Résidu insoluble.....	0,48
Peroxide de fer.....	67,90
Protoxide.....	31,62
	100

Cette composition s'accorde avec celle de l'oxide magnétique, qui est :

1 at. peroxide de fer....	69,01
1 protoxide.....	30,99
	100

Manganèse.

On admet que le manganèse décompose facilement la vapeur d'eau à la chaleur rouge, mais cette décomposition commence à une température bien plus basse, car

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

elle a lieu déjà à la température ordinaire. Si l'on verse de l'eau froide sur du manganèse fondu à la forge, puis réduit en poudre, on voit se dégager immédiatement de petites bulles de gaz qui présentent l'odeur qui accompagne ordinairement l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, en présence de l'acide sulfurique, par les métaux un peu carburés, comme le fer et le zinc du commerce. Mais si l'on chauffe, l'effervescence devient extrêmement vive, même bien au dessous de l'ébullition de l'eau. Si l'on évite le contact de l'air et que l'on maintienne l'eau chaude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement de gaz, alors le métal se change complétement en une poudre d'un gris jaunâtre, qui absorbe rapidement l'oxigène au contact de l'air, en devenant d'un brun foncé. Cette difficulté de recueillir l'oxide produit, m'a empêché de décider si c'était un hydrate de protoxide ou d'un oxide supérieur. Ce qu'il y a de certain, c'est que le protoxide de manganèse fortement calciné, tel que celui que l'on obtient en chauffant dans un creuset brasqué du peroxide de manganèse à 150° pyrom., ne décompose pas l'eau à la température de l'ébullition, mais si on le chauffe dans un tube de porcelaine au milieu d'un courant de vapeur d'eau, alors on remarque un dégagement très abondant de gaz hydrogène, et la matière devient d'un rouge foncé; c'est évidemment de l'oxide rouge.

Le manganèse devrait d'après cela être placé dans la deuxième section.

Zinc.

Le zinc décompose facilement la vapeur d'eau à la

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

chaleur rouge. Quand on chauffe très fortement le tube de porcelaine qui renferme le métal, alors le zinc s'oxide ...sure qu'il se volatilise, et les parois du tube se recouvrent de petits cristaux brillans, vitreux, de protoxide de zinc. Quand on chauffe moins, les gouttelettes de métal se recouvrent elles-mêmes de fort jolis petits cristaux d'oxide. Ces cristaux sont assez difficiles à déterminer au microscope, à cause de leur grande transparence; ils sont tout-à-fait semblables à ceux que l'on rencontre quelquefois dans les fourneaux où l'on fond des galènes blendifères (1).

Cadmium.

Quand l'on chauffe le cadmium métallique dans un courant de vapeur d'eau, le métal se volatilise à une température inférieure à celle à laquelle il peut décomposer l'eau; mais si l'on s'arrange de manière à ce que le métal en vapeur soit obligé de passer mélangé avec la

---

(1) On admet généralement que l'oxalate de zinc calciné en vase clos donne un oxide particulier de zinc, un suboxide. J'ai cherché vainement à préparer ce suboxide par ce moyen. De l'oxalate de zinc a été chauffé à la lampe dans un tube fermé communiquant avec une cloche placée sur le mercure. Le gaz présentait la composition suivante :

Acide carbonique. . .	51,5
Oxide de carbone . .	48,5
	100

c'est-à-dire à peu près volumes égaux.

Après calcination, la matière était d'un blanc légèrement jaunâtre; elle n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air. Ainsi il est évident d'après cela que l'oxalate de zinc ne donne pas par la calcination en vase clos du suboxide de zinc, mais bien du protoxide.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

vapeur d'eau, à travers un espace un peu long et fortement chauffé, alors la décomposition de l'eau se fait très bien, et le métal se change en oxide.

Cobalt.

Le cobalt que l'on a soumis à l'expérience a été préparé en réduisant de l'oxide de cobalt bien pur par le gaz hydrogène. Cette réduction a été faite dans le tube de porcelaine même où l'on devait faire passer ensuite la vapeur d'eau, au moyen de la disposition décrite plus haut. Le dégagement du gaz hydrogène a été très abondant; on a chauffé deux fois de suite la matière dans le courant de vapeur d'eau, avant d'avoir achevé l'oxidation. La matière était devenue d'un brun noisette.

I. 1,368 réduits par le gaz hydrogène ont donné 1,111 cobalt métallique qui, dissous par un acide, a laissé 0,013 de résidu insoluble.

II. 1,169 ont donné de la même manière 0,940 de métal.

On déduit de là :

	I.	II.
Résidu insoluble.....	0,95	0,95
Oxigène	18,79	19,60
Cobalt métallique....	80,26	79,45
	100	100

La composition du protoxide de cobalt est :

Oxigène.....	21,32
Cobalt	78,68
	100

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

Ainsi le cobalt chauffé dans la vapeur d'eau se change en protoxide.

Nickel.

Le nickel a été préparé en décomposant de l'oxide bien pur par le gaz hydrogène. Ce métal décompose également la vapeur d'eau à la chaleur rouge, mais avec moins d'énergie que les métaux précédens. Au bout de trois opérations successives, il s'est changé en une matière d'un vert olive clair; mais il présentait encore çà et là quelques points attirables au barreau aimanté, ce qui annonçait encore la présence de quelques points métalliques.

1,117 de cette matière oxidée réduits par l'hydrogène ont donné 0,915 de nickel métallique, et celui-ci dissous dans un acide a laissé 0,012 de résidu insoluble; on déduit de là :

Résidu insoluble.....	1,07
Oxigène.....	18,09
Nickel	80,84
	100

La composition du protoxide de nickel est :

Oxigène.....	21,29
Nickel	78,71
	100

Ce résultat suffit pour faire voir que le nickel se change en protoxide dans la vapeur d'eau.

Dans une autre expérience, j'ai chauffé du nickel

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

métallique laminé au milieu du courant de vapeur d'eau pour voir si je ne parviendrais pas à obtenir de cette manière de l'oxide cristallisé ; j'en ai obtenu en effet : les lames de nickel après l'opération étaient recouvertes de très petits cristaux ; mais il était impossible de distinguer leur forme, même au microscope, à cause du peu d'éclat de leurs facettes.

Étain.

On sait que l'étain décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge ; mais, suivant quelques auteurs, le métal se change en protoxide ; suivant d'autres, il se change en peroxide. Pour décider la question, j'ai chauffé dans un tube de porcelaine, au milieu de la vapeur d'eau, du protoxide d'étain préparé par le procédé ordinaire : la décomposition de l'eau a été très active, et au bout de deux heures le dégagement de gaz avait entièrement cessé, le protoxide noir s'était changé complétement en une poussière d'un beau blanc qui n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air. Ainsi l'étain métallique chauffé dans la vapeur d'eau se change en acide stannique.

On admet généralement que l'étain décompose la vapeur d'eau avec moins d'énergie que le fer et le zinc : cela est vrai, en effet ; mais cela ne tient pas à une moindre affinité pour l'oxigène, mais bien à ce que l'étain fondu présente très peu de surface. Le protoxide d'étain décompose certainement l'eau avec plus d'énergie que le fer métallique même le plus divisé.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

Métaux de la quatrième section.

Les métaux de la quatrième section sont ceux qui ne décomposent l'eau à aucune température. On va voir qu'un grand nombre de ces métaux décomposent la vapeur d'eau à la chaleur rouge, au moins avec autant d'énergie que ceux de la troisième section.

Titane.

Le titane que j'ai employé pour mon expérience était en petits grains cristallins rouges extrêmement brillans. Chauffé dans le courant de vapeur d'eau, il a donné un dégagement très vif de gaz hydrogène qui s'est complétement arrêté au bout de trois ou quatre heures. La matière était devenue d'un blanc jaunâtre, couleur habituelle de l'acide titanique; elle n'a pas augmenté de poids par le grillage. Ainsi le titane métallique décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge avec une grande énergie et se change en acide titanique.

Tantale ou colombium.

N'ayant pas ce métal à ma disposition, je n'ai pas pu m'assurer s'il décomposait l'eau; mais sa grande ressemblance avec le titane fait présumer que dans cette circonstance il se comporte d'une manière à peu près semblable.

Cérium.

Je n'ai pas non plus fait d'expériences sur le cérium;

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

mais on admet généralement que ce métal décompose l'eau même au dessous de 100°. Ainsi il devrait être placé dans la seconde section, ce qui s'accorde au reste avec l'analogie que ce métal présente avec l'yttrium et le manganèse.

Tungstène.

On a chauffé du tungstate d'ammoniaque bien pur dans un tube de porcelaine, d'abord au milieu d'un courant de gaz hydrogène, puis immédiatement après dans un courant de vapeur d'eau. Pendant cette seconde période de l'opération, il s'est dégagé du gaz hydrogène en grande abondance. Au bout de quelques heures, le dégagement de gaz s'est arrêté; la matière retirée du tube était d'un jaune verdâtre, couleur que présente ordinairement l'acide tungstique, quand il a été fortement chauffé. Cette matière n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air et se dissolvait facilement dans l'ammoniaque.

Ainsi le tungstène décompose très bien la vapeur d'eau et se change en acide tungstique.

Molybdène.

Du molybdate d'ammoniaque a été traité dans le tube de porcelaine exactement comme le tungstate dans l'expérience précédente; il s'est encore dégagé une grande quantité de gaz hydrogène, mais au bout de six heures le dégagement n'avait pas encore entièrement cessé; on a été obligé d'arrêter l'opération. La partie antérieure du tube était complétement obstruée par une cristallisation

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

d'acide molybdique, en petites paillettes blanches très brillantes; mais, dans la partie du tube occupée avant l'opération par le molybdate d'ammoniaque, il restait encore une certaine quantité de matière d'un bleu intense qui n'avait pu passer à l'état d'acide molybdique. Il faut conclure de cette expérience que le molybdène chauffé dans la vapeur d'eau, décompose celle-ci avec beaucoup d'énergie, se change d'abord en oxide bleu, puis en acide molybdique qui se volatilise à mesure qu'il se produit et vient se condenser en paillettes cristallines dans les parties froides du tube.

Chrôme.

Le chrôme métallique, sur lequel j'ai opéré, a été obtenu en chauffant de l'oxide de chrôme bien pur mélangé avec une quantité convenable de charbon dans un creuset brasqué à la plus haute chaleur d'un fourneau d'essai, et lavant ensuite par décantation pour séparer un peu de charbon en excès.

Chauffé dans le courant de vapeur d'eau, le chrôme a donné un dégagement abondant de gaz hydrogène mélangé d'un peu de gaz carburé, parce que le chrôme chauffé au milieu du charbon se combine avec une quantité assez notable de carbone. Au bout de six heures, le dégagement de gaz n'avait pas complétement cessé; la matière retirée du tube s'était légèrement agglomérée: elle était d'un vert foncé et ne présentait plus de points métalliques visibles. Il est certain, d'après cela, que le chrôme métallique décompose très bien la vapeur d'eau et se change en oxide vert.

D'un autre côté, je me suis assuré que, contraire-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

ment à ce qui est admis, le chrôme métallique se dissout très facilement à chaud dans l'acide sulfurique étendu de plus de vingt fois son poids d'eau avec un dégagement très abondant de gaz hydrogène. Ce métal décompose donc aussi très bien l'eau en présence des acides énergiques.

Vanadium.

Je n'ai pas essayé l'action du vanadium sur la vapeur d'eau ; mais la grande analogie que ce métal présente avec le chrôme ne permet pas de douter qu'il ne décompose également cette vapeur à la chaleur rouge.

Urane.

L'urane a été préparé en réduisant le carbonate d'urane par l'hydrogène et chauffant fortement à la fin pour empêcher le métal réduit d'être pyrophorique. Le carbonate d'urane avait été préparé avec beaucoup de soin au moyen de la pechblende, en suivant le procédé décrit par M. Berthier (*Traité de la Voie sèche*, t. II, page 86). L'urane chauffé dans la vapeur d'eau a donné un dégagement très manifeste de gaz inflammable ; les dernières portions de ce gaz analysées dans l'eudiomètre à eau ont donné pour 100.

	I.	II.
Hydrogène.....	97	94

La matière retirée du tube était devenue noire ; elle présentait cependant encore quelques points métalliques.

1gr,286 grillés au contact de l'air sont devenus 1,317.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

La matière a donc absorbé pour passer à l'état de protoxide 2,4 pour 100.

D'un autre côté, 1,408 réduits par le gaz hydrogène sont devenus 1,390.

Perte pour passer à l'état de métal p^{r} 100 — 1,28.

Le protoxide d'urane renferme :

Oxigène.....	3,56
Urane.....	96,44
	100

Le métal n'avait donc été que très imparfaitement oxidé.

Dans une seconde expérience, on a chauffé le carbonate d'urane successivement dans le gaz hydrogène, puis dans le courant de vapeur d'eau, au moyen de la disposition décrite plus haut, et l'on a fait passer de la vapeur d'eau jusqu'à ce que le dégagement de gaz ne fût plus qu'à peine sensible; il fallut plus de huit heures pour arriver à ce point.

1^{gr},207 de matière grillée à l'air jusqu'à ce qu'il n'y eût plus d'augmentation de poids, sont devenus 1,215. Augmentation de poids pour passer à l'état de protoxide — pour 100 — 0,66.

Le métal était donc cette fois passé presque en entier à l'état de protoxide.

Il faut conclure de là que l'urane métallique décompose encore la vapeur d'eau à la chaleur rouge, avec moins d'énergie cependant que les métaux précédens, et qu'il se change en protoxide.

J'ai fait bouillir pendant plus d'une heure de l'acide

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

sulfurique faible sur de l'urane métallique ; je n'ai pas pu constater de dégagement de gaz hydrogène, quoiqu'il se soit dissous un peu de métal dans l'acide sulfurique ; il me paraît probable que le métal dissous était à l'état d'oxide dans la matière.

Cuivre.

J'ai cherché d'abord à avoir du cuivre métallique très pur. Pour cela, de la tournure de cuivre rouge a été dissoute dans de l'acide nitrique ; on a évaporé la dissolution, puis repris par l'eau; dans la liqueur filtrée, rendue acide par un peu d'acide hydrochlorique, on a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité recueilli sur un filtre a été redissous dans l'acide nitrique, et dans cette nouvelle dissolution, on a versé goutte à goutte de l'ammoniaque pour précipiter l'oxide de cuivre qui a été lavé plusieurs fois par décantation. L'hydrate de cuivre a été ensuite redissous dans l'ammoniaque et l'on a séparé quelques petits flocons non dissous. La dissolution ammoniacale soumise à l'ébullition a laissé déposer l'oxide de cuivre qui, échauffé dans un courant de gaz hydrogène, a donné du cuivre métallique chimiquement pur.

Ce cuivre a été chauffé dans le courant de vapeur d'eau ; il n'y a pas eu de dégagement de gaz avant que le tube ne fût arrivé à la chaleur presque blanche ; mais alors le dégagement de gaz devint très notable, et l'on recueillit, dans trois ou quatre heures que dura l'opération, à peu près 80 ou 90 centimètres cubes de gaz inflammable. Ce gaz, analysé dans l'eudiomètre à eau, à diverses époques de l'opération, a donné sur 100 parties :

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	92	96	97

L'opération étant terminée, on a cassé le tube ; la partie antérieure du tube était recouverte d'un enduit noir très mince, soluble dans les acides et présentant les caractères de l'oxide de cuivre. Cette petite couche d'oxide provenait probablement d'un peu de cuivre métallique volatilisé, et qui, à cet état très divisé, s'était oxidé aux dépens de la vapeur d'eau. Le métal s'était fondu, il présentait un bel éclat métallique ; dans quelques points de sa surface, il présentait une pellicule excessivement mince et plus foncée d'oxide.

D'après cette expérience, il ne peut pas rester de doute que le cuivre ne soit susceptible lui-même de décomposer la vapeur d'eau, mais seulement à une très haute température, et d'une manière tellement faible, qu'il serait impossible de parvenir à produire une oxidation complète (1).

Antimoine.

De l'antimoine, obtenu en réduisant de l'acide antimonieux très pur dans un creuset brasqué, a été chauffé dans un courant de vapeur d'eau. Le dégagement de gaz n'a commencé à se manifester qu'à une température

---

(1) On peut objecter que le cuivre et quelques uns des métaux qui suivent, ne décomposent l'eau que sous l'influence de la silice du tube dans lequel se fait l'opération. Il est certain que cette circonstance peut faciliter l'action, surtout dans le cas où l'oxide et le métal sont fusibles, comme cela arrive pour le plomb ; mais il est impossible qu'elle soit la seule cause de l'oxidation. Au reste, l'ex-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

élevée; mais alors il est devenu assez vif. Le gaz analysé dans l'eudiomètre à eau renfermait sur 100 parties :

	I.	II.	III.
Hydrogène	94	97	96

Au bout de quelques heures, on a été obligé d'arrêter l'opération, parce que l'antimoine métallique, volatilisé dans la partie antérieure du tube de porcelaine, commençait à l'obstruer. Le tube étant cassé, on remarquait dans la partie antérieure, au milieu des cristaux de métal, de petites aiguilles blanches transparentes d'oxide d'antimoine. Le protoxide d'antimoine se volatilise au milieu d'un courant de vapeur d'eau, sans donner du gaz hydrogène; il paraît, d'après cela, qu'il n'est pas susceptible de passer, dans cette circonstance, à un

---

périence suivante démontre que la décomposition de l'eau par le cuivre est déterminée uniquement par l'affinité du métal pour l'oxigène. De la tournure de cuivre bien brillante a été mélangée de silice très divisée provenant de la préparation de l'acide hydrofluosilicique. Ce mélange a été chauffé au blanc dans un tube de porcelaine au milieu du courant de vapeur d'eau, il s'est dégagé de l'hydrogène, mais pas en plus grande quantité que si le cuivre avait été seul. Au bout de quatre heures on a arrêté l'opération.

Le métal ne s'était fondu en gouttelettes au milieu de la silice que dans quelques endroits, dans les autres il avait conservé sa forme, mais sa surface n'était plus brillante comme avant l'expérience; la couleur avait également changé, elle était devenue très rosée, en tout semblable à celle que présente le cuivre rosette dans sa cassure, et l'on sait que le cuivre rosette est un cuivre dont l'affinage a été dépassé et qui, après le départ des matières qui salissaient le cuivre noir, a absorbé une certaine quantité d'oxigène. Il était impossible d'ailleurs d'observer la moindre trace de silicate de protoxide ou de deutoxide de cuivre.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

degré supérieur d'oxidation ; mais cela peut tenir aussi à la très grande volatilité du protoxide d'antimoine, qui ne lui permet pas d'atteindre la température à laquelle il décomposerait l'eau.

Plomb.

Le plomb, sur lequel j'ai opéré, a été préparé en chauffant dans un creuset brasqué de l'acétate de plomb bien cristallisé. Le métal chauffé dans la vapeur d'eau a donné un dégagement notable de gaz inflammable, mais qui n'a commencé également qu'à une très haute température. Le gaz analysé dans l'eudiomètre à eau a donné, à diverses époques de l'opération, sur 100 parties :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrogène.....	86	89	93	87

Le tube a été cassé après l'opération ; le plomb métallique était irisé à sa surface, et l'intérieur du tube de porcelaine était enduit d'un vernis de litharge qui était assez épais dans le voisinage du métal.

Le plomb peut donc aussi décomposer la vapeur d'eau à la chaleur blanche.

Bismuth.

Le bismuth a été préparé en fondant dans un creuset brasqué du sous-nitrate de bismuth bien pur. Le dégagement de gaz n'a commencé qu'à une très haute température. Ce gaz, analysé à différentes époques de l'opération, a présenté, sur 100 parties :

	I.	II.	III.
Hydrogène	89	95	87

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

Dans la partie antérieure du tube s'était condensée une quantité considérable de bismuth métallique, en gouttelettes cristallines ; le métal fondu était irisé à sa surface, et l'intérieur du tube était enduit çà et là d'oxide fondu qui avait attaqué la porcelaine.

Le bismuth décompose donc la vapeur d'eau à la chaleur blanche, avec la même énergie à peu près que le plomb.

Arsenic.

De l'arsenic métallique, purifié par plusieurs distillations successives, a été distillé lentement au milieu d'un courant de vapeur d'eau, de manière à traverser une assez grande longueur de tube chauffée à une forte chaleur ; il s'est dégagé un peu de gaz hydrogène, mais en si petite quantité, qu'il est difficile de répondre que ce gaz ne provenait pas de quelques traces d'un métal étranger.

Tellure.

Le tellure traité de la même manière que l'arsenic, n'a pas donné la moindre trace de gaz inflammable. L'arsenic et le tellure peuvent donc être considérés comme n'ayant aucune action sur la vapeur d'eau ; cette circonstance les rapproche encore du soufre, du sélénium et du phosphore, avec lesquels ces substances présentent d'ailleurs tant d'analogie qu'il est impossible de les en séparer. Il me paraît convenable, d'après cela, de placer l'arsenic et le tellure parmi les métalloïdes, comme plusieurs chimistes l'ont déjà fait ; ils servent pour ainsi dire de transition entre les métalloïdes et les

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

métaux proprement dits, ces derniers commençant par l'antimoine, l'étain, etc.

On voit par ce qui précède que tous les métaux que l'on range ordinairement dans la quatrième section, et qui par conséquent sont censés n'avoir aucune action sur la vapeur d'eau, la décomposent au contraire avec plus ou moins de facilité, à une température élevée. Les uns opèrent cette décomposition à la chaleur rouge, plus facilement même que les métaux de la troisième section, et passent à leur plus haut degré d'oxidation; ce sont le titane, le tantale, le tungstène, le molybdène et l'étain, qui doit être nécessairement maintenant retiré de la troisième section. D'autres décomposent encore l'eau avec une certaine énergie, mais ne passent plus qu'à l'état de protoxide; ce sont le chrôme, le vanadium, l'urane et l'antimoine (?). Enfin, les autres n'exercent plus qu'une action très faible sur la vapeur d'eau, et seulement à une température très élevée; ce sont le cuivre, le bismuth et le plomb.

Métaux de la cinquième section.

Ces métaux sont ceux qui peuvent encore absorber le gaz oxigène à une certaine température moyenne, mais dont les oxides sont réduits par la chaleur seule : deux métaux seulement composent cette section, savoir, le mercure et l'osmium.

Mercure.

Le mercure distille sans altération au milieu de la vapeur d'eau, même quand on le fait passer à travers un tube chauffé successivement à différentes tempéra-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

tures. Ce résultat était facile à prévoir d'après la facile réduction de l'oxide de mercure par la chaleur seule.

Osmium.

De l'osmium métallique a été chauffé à une forte chaleur, au milieu d'un courant de vapeur d'eau ; il s'est dégagé une quantité assez considérable de gaz hydrogène, en même temps une petite quantité de matière noire a été entraînée dans l'eau de la cuve ; on a continué l'opération pendant environ trois heures, le dégagement de gaz n'avait pas encore entièrement cessé, mais il était devenu très faible ; la matière, qui était d'un beau noir avant l'opération, était devenue d'un bleu assez intense ; elle n'avait cependant pas augmenté sensiblement de poids, car chauffée de nouveau dans un courant de gaz hydrogène elle n'éprouva pas de perte sensible. Je n'ai pas pu constater non plus un dégagement d'acide osmique, de sorte que je suis incertain si l'hydrogène ne provenait pas, dans cette expérience, de quelque impureté dans l'osmium que j'avais employé et dont je ne possédais au reste qu'une très petite quantité. Il est certain que l'osmium jouit d'une grande affinité pour l'oxigène, il se combine avec lui à toutes les températures, et ses oxides ne se réduisent pas par la chaleur seule ; il paraît probable d'après cela qu'il doit décomposer l'eau.

Métaux de la sixième section.

La sixième section renferme les métaux qui ne peuvent absorber l'oxigène ni décomposer l'eau à aucune

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

température, et dont les oxides se réduisent au dessous de la chaleur rouge ; ces métaux sont l'argent, le palladium, le rhodium, le platine, l'or et l'iridium.

Argent.

L'argent a été préparé en précipitant une dissolution de nitrate d'argent bien pur par du carbonate de soude, lavant bien le précipité et le décomposant par la chaleur. L'argent métallique ainsi obtenu, a été chauffé au milieu du courant de vapeur d'eau, en élevant successivement la température. Il n'y a pas eu de dégagement de gaz avant que le tube de porcelaine ne fût arrivé au blanc, mais alors il y eut un dégagement très notable de gaz inflammable. En opérant sur environ 10 gr. d'argent, j'ai obtenu, dans une opération qui a duré à peu près quatre heures, 25 à 30 centimètres cubes de gaz inflammable ; ce gaz a donné dans l'eudiomètre pour 100 :

	I.	II.	III.
Hydrogène....	89	96	82

L'argent était fondu dans le tube en grains brillans, mais présentant çà et là de petites végétations crochues, semblables à celles qui se présentent sur l'argent qui a roché.

Il est certain, d'après cela, que l'argent métallique acquiert à la chaleur blanche une affinité pour l'oxigène, assez grande non seulement pour absorber l'oxigène de l'air, comme c'est connu depuis long-temps, mais encore pour décomposer l'eau en dégageant son hydrogène et se combinant avec son oxigène, qu'il aban-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

donne ensuite en se refroidissant. Je n'ai pas pu observer ce dernier fait, parce qu'au moment où je me disposais à laisser tomber le feu, le bouchon de la partie antérieure du tube s'est fondu, et le dégagement de gaz dans la cloche a naturellement cessé.

Palladium.

Le palladium, chauffé dans la vapeur d'eau, n'a pas donné de dégagement de gaz, même à la chaleur blanche.

Platine.

Le platine en éponge n'a également décomposé l'eau à aucune température.

Iridium et rhodium.

Je n'ai pas pu examiner l'action de l'iridium et du rhodium sur la vapeur d'eau ; il est possible que ces métaux la décomposent à une certaine température, car ils s'oxident assez facilement au contact de l'air, et il n'est pas certain que leurs oxides se décomposent par la chaleur seule.

Or.

Il est évident, d'après l'affinité très faible de l'or pour l'oxigène, que ce métal ne peut pas décomposer la vapeur d'eau.

Les résultats précédens conduisent à modifier la classification des métaux, telle qu'elle a été donnée par M. Thenard. Mais on peut, en partant à peu près des mêmes principes de classification que ceux proposés par

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

ce célèbre chimiste, et faisant entrer les nouvelles données sur l'action des métaux sur la vapeur d'eau, parvenir à établir des classes assez nettement tranchées, et qui réunissent assez bien les métaux qui présentent le plus de ressemblance dans leurs propriétés générales.

En effet, on peut diviser encore les métaux en six sections :

Dans la *première section*, on mettrait les métaux qui peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, et décomposer subitement l'eau, même à 0°, avec une très vive effervescence ; cette section comprendrait le potassium, le sodium, le lithium, le baryum, le strontium, le calcium et le magnésium (1).

La *seconde section* comprendrait les métaux qui peuvent encore absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent plus l'eau à 0°, comme les métaux de la précédente section ; ils ne la décomposent avec une vive effervescence qu'à une température voisine de 100° et même au dessus, mais toujours bien au dessous de la chaleur rouge. Dans cette section se trouveraient le glucinium, l'aluminium, le zirconium, le thorium, l'yttrium, le cérium et le manganèse.

Dans la *troisième section*, on placerait les métaux

---

(1) Le magnésium est ordinairement placé dans la seconde section à côté de l'aluminium et du glucinium, qui ont cependant bien peu de ressemblance avec ce métal ; il me semble qu'il est beaucoup mieux placé dans la première, immédiatement après le calcium avec lequel il présente tant d'analogie. Il faudrait s'assurer si le magnésium décompose l'eau à froid ; dans ce cas, son classement dans la première section serait tout-à-fait légitimé.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

qui, comme les précédens, peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent plus l'eau qu'à la chaleur rouge ou à la température ordinaire, en présence des acides énergiques. Cette section comprendrait le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium, le chrôme et le vanadium (?).

La *quatrième section* se composerait des métaux qui peuvent encore se combiner avec l'oxigène, même à la plus haute température, qui, à la chaleur rouge, décomposent la vapeur d'eau avec beaucoup d'énergie, mais qui ne décomposent pas l'eau en présence des acides énergiques (1). Cette section comprendrait le tungstène, le molybdène, l'osmium (2), le tantale, le titane, l'étain, l'antimoine et l'urane (3). Les métaux qui composent cette section ont une grande tendance à former des composés qui jouent le rôle d'acides, de corps électro-négatifs.

---

(1) La propriété dont jouissent les métaux de décomposer l'eau en présence des acides énergiques ne dépend pas seulement de leur affinité pour l'oxigène, mais bien aussi de la force basique de leur oxide. Ainsi le titane a au moins autant d'affinité pour l'oxigène que le fer, il enlève à une température élevée l'oxigène à l'eau avec plus d'énergie que ce dernier métal, et ses oxides sont beaucoup plus difficiles à réduire; cependant il ne décompose pas l'eau en présence des acides énergiques, parce que son oxide est une base faible.

(2) L'osmium a été placé dans cette section, quoique par ce qui précède il ne soit pas tout-à-fait démontré que ce métal décompose l'eau, mais cela paraît probable d'après l'ensemble de ses propriétés. L'osmium se rapproche même beaucoup sous certains rapports du molybdène.

(3) L'urane, d'après l'ensemble de ses propriétés, se trouverait peut-être mieux placé à la fin de la 3e section, à la suite du chrôme avec

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

Dans la *cinquième section*, on placerait les métaux dont les oxides ne sont pas décomposés par la chaleur seule, et qui ne décomposent plus l'eau que faiblement, et à une température très élevée. Ces métaux se distinguent encore de ceux de la précédente section, en ce qu'ils n'ont pas de tendance à former des composés acides ou électro-négatifs, mais bien des composés basiques ou électro-positifs. Ces métaux sont le cuivre, le plomb et le bismuth.

Enfin, dans la *sixième section*, se trouveraient tous les métaux dont les oxides sont réductibles par la chaleur seule, à une température plus ou moins élevée; ces métaux ne décomposent l'eau dans aucune circonstance. Ce sont le mercure, l'argent (1), le rhodium (?), l'iridium (?), le palladium, le platine et l'or.

Il est à remarquer pour presque tous les métaux qui décomposent la vapeur d'eau, par conséquent qui enlèvent l'hydrogène à l'oxigène à une certaine tempéra-

---

lequel il présente quelque analogie; mais comme il ne paraît pas pouvoir décomposer l'eau en présence des acides énergiques, on a été obligé de le placer dans la 4e section. Au reste, l'urane est un métal fort embarrassant dans toutes les classifications, il présente quelque chose de tout particulier.

(1) Nous avons vu plus haut que l'argent décomposait l'eau à la chaleur blanche, mais je ne sais pas si l'on peut considérer cette décomposition comme un phénomène du même genre que celui que produisent les métaux des cinq premières sections; car il ne se forme pas à proprement parler d'oxide, mais bien une combinaison qui se détruit lorsque la température vient à baisser. Au reste, le mercure et l'argent présentent dans l'ensemble de leurs propriétés beaucoup plus d'analogie avec les métaux de la 5e section, et si leurs oxides étaient plus stables, il serait impossible de les en séparer.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

ture, que leurs oxides sont cependant réduits avec une grande facilité et dans les mêmes limites de température, par le gaz hydrogène. M. Gay-Lussac qui a le premier fait cette remarque à l'occasion du fer, attribue ce phénomène à une action de masse, et il pense que la décomposition de l'eau par le fer, et la réduction des oxides de fer par l'hydrogène, pouvaient s'arrêter, lorsque l'hydrogène et la vapeur d'eau se trouvaient dans certaines proportions. S'il en est ainsi, comme cela paraît assez probable, il serait fort intéressant de déterminer par l'expérience dans quel rapport doivent se trouver l'eau et l'hydrogène pour se faire ainsi équilibre en présence des divers métaux chauffés à un certain degré de chaleur; ces recherches ne manqueraient pas de présenter d'assez grandes difficultés.

M. Ampère explique ce fait d'une manière tout-à-fait différente (*Annales de Physique et de Chimie*, t. I, page 385). Il suppose que l'affinité du fer pour l'oxigène, tant que ces deux corps sont également échauffés, est un peu moindre que celle de ce dernier pour l'hydrogène, mais que cette affinité devient beaucoup plus grande quand ces deux corps sont à des températures différentes; qu'elle peut même, dans ce cas, devenir plus grande que celle de l'hydrogène pour l'oxigène. Quand on chauffe de l'oxide de fer dans un courant de gaz hydrogène, l'oxigène et le fer se trouvent à la même température, et par suite ont moins d'affinité l'un pour l'autre que n'en a le premier pour l'hydrogène; l'oxide de fer doit par conséquent être réduit. Quand, au contraire, on chauffe le fer métallique dans la vapeur d'eau, celle-ci se trouve nécessairement à une

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

température bien moins élevée que le fer métallique, parce qu'elle n'a pas eu le temps de s'échauffer dans son passage à travers le tube. On a donc, d'un côté, de l'oxigène et de l'hydrogène combinés, mais à la même température; et, d'un autre côté, du fer métallique, dont l'affinité pour l'oxigène est exaltée par la différence de température, et qui se trouve ainsi capable de décomposer l'eau.

Pour m'assurer si l'explication de M. Ampère pouvait être admise, j'ai fait l'expérience suivante : J'ai rempli jusqu'aux trois quarts, de fragmens de porcelaine, un tube de porcelaine de quatre lignes de diamètre intérieur; dans le dernier quart et dans la partie du tube qui se trouvait encore comprise dans le fourneau à réverbère, j'ai mis du fil de fer très fin en paquet; le tube étant disposé dans son fourneau, je faisais arriver la vapeur d'eau par l'extrémité où se trouvaient les fragmens de porcelaine. Lorsque l'air fut chassé du tube par le courant de vapeur, j'élevai successivement jusqu'au blanc la température de la partie du tube qui renfermait les fragmens de porcelaine; pendant tout ce temps il n'y eut pas de dégagement de gaz hydrogène; je chauffai alors graduellement la partie du tube qui renfermait le métal; lorsque celle-ci fut arrivée au rouge sombre, le gaz hydrogène commença à se dégager; à mesure que la température s'éleva, le dégagement devint plus considérable, et il arriva à son maximum lorsque toutes les parties du tube eurent atteint la même température. D'ailleurs, dans cette circonstance, la vapeur d'eau devait avoir sensiblement la même température que le métal, car elle était obligée de parcourir

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

une grande longueur remplie d'obstacles et chauffée à une haute température, et quand elle arrivait au fer métallique, elle devait avoir pris à peu près la température des parois du tube.

Il me semble d'après cela que l'on ne peut pas admettre l'explication de M. Ampère, et qu'il faut considérer le phénomène de l'oxidation des métaux par l'eau, et la réduction de leurs oxides par le gaz hydrogène, comme dû à une action prépondérante de masse. Si la proportion de vapeur d'eau se trouve plus forte que celle de l'hydrogène au delà d'une certaine limite, il y aura oxidation, dans le cas contraire il y aura réduction. Il est assez probable, au reste, que cette limite, que ce point d'équilibre des deux gaz, est variable avec la température, circonstance qui rendrait encore sa détermination plus difficile.

DEUXIÈME PARTIE.

Vapeur d'eau sur les sulfures métalliques.

Plusieurs métallurgistes distingués ont proposé, dans ces derniers temps, d'employer la vapeur d'eau à une haute température pour opérer la désulfuration des sulfures métalliques; ils ont avancé qu'un mélange de vapeur d'eau et d'air atmosphérique serait probablement un agent désulfurant beaucoup plus énergique que l'air seul, dans nos procédés ordinaires de grillage au fourneau à réverbère, et pour cela ils se sont appuyés sur quelques expériences de M. Jordan de Clausthal, relatives à l'action de la vapeur d'eau sur la galène, soit

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

seule, soit mélangée de charbon, et qui ont été décrites dans le *Journal d'Erdmann*, tome XI. Mais il me semble que ces expériences sont loin de démontrer que la vapeur d'eau soit un agent puissant de désulfuration, et qu'elles prouvent au contraire qu'on ne peut en attendre aucun avantage sous ce rapport. Quoi qu'il en soit, comme M. Jordan n'avait soumis à ses essais que le sulfure de plomb, j'ai pensé qu'il pourrait être utile d'examiner aussi l'action de la vapeur d'eau sur les autres sulfures métalliques, dans le double but de remplir une lacune dans la science, et de fixer en même temps ce que l'on pouvait attendre dans les arts métallurgiques de l'emploi de la vapeur d'eau pour la réduction des sulfures.

Mais avant de décrire les expériences que j'ai faites sur ce sujet, je vais analyser successivement les réactions qui doivent se passer quand l'eau se trouve en contact à une haute température avec un sulfure métallique, soit seul, soit mélangé de charbon, ou même en présence de l'air atmosphérique.

Il est facile de voir, *à priori*, ce qui doit se passer quand un sulfure métallique réagit sur la vapeur d'eau à la chaleur rouge, en admettant qu'il y ait décomposition. En effet, si l'on opère sur un protosulfure, et que l'eau soit décomposée, son hydrogène se combinera avec le soufre pour former de l'hydrogène sulfuré, et son oxigène se combinera avec le métal, si celui-ci a encore de l'affinité pour lui à la température à laquelle on opère. L'oxide formé pourra ensuite réagir sur le sulfure non décomposé, une nouvelle quantité de soufre sera alors enlevée à l'état d'acide sulfureux, et du mé-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

tal sera mis à nu. Maintenant l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré se trouvant mélangés ensemble à une haute température, se décomposeront mutuellement, il se formera de l'eau et du soufre. Ainsi les résultats définitifs de l'opération seront du métal, du soufre et de l'hydrogène sulfuré non décomposé, si toutefois le métal n'est pas par lui-même capable de décomposer l'eau; dans ce dernier cas il restera l'oxide qui se forme quand le métal est chauffé au milieu de la vapeur d'eau. D'après cela, la vapeur d'eau pourrait être un désulfurant très puissant, si les sulfures la décomposaient avec une certaine énergie; car la désulfuration, dans beaucoup de cas, aurait lieu à la fois par les deux élémens de l'eau, par l'oxigène et par l'hydrogène.

Quand le sulfure est mélangé de charbon, l'action est différente; en effet, une grande partie de la vapeur d'eau est alors décomposée par le charbon, il se forme de l'oxide de carbone qui n'a pas d'action sur les sulfures, et de l'hydrogène qui enlève bien le soufre à un certain nombre d'entre eux, comme M. H. Rose l'a fait voir, mais très difficilement, et beaucoup plus lentement que ne le ferait l'oxigène. Le reste de la vapeur d'eau non décomposée peut agir sur le sulfure, il se forme encore de l'hydrogène sulfuré, mais il ne se produira plus d'oxide, à cause de la présence du charbon; par suite il n'y aura pas de soufre enlevé par voie de réaction. Ainsi, sous ce rapport, la désulfuration sera retardée. L'addition du charbon ne peut donc pas rendre applicable le procédé de désulfuration par la vapeur d'eau, s'il ne l'est pas déjà par lui-même; elle ne sera utile qu'à la fin, pour réduire le métal, si ce der-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

nier, après le départ du soufre, est passé à l'état d'oxide.

Si l'on fait arriver sur le sulfure chauffé un mélange d'air et de vapeur d'eau, il est facile de voir ce qui devra se passer. Comme l'air et la vapeur d'eau sont tout-à-fait sans action l'un sur l'autre, il est évident qu'ils ne pourront agir que chacun pour soi : ainsi l'air opérera le grillage comme à l'ordinaire, par l'oxigène qu'il contient, et la vapeur d'eau agira de son côté comme nous l'avons dit tout à l'heure. Il se formera encore, dans ce cas, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré qui réagiront l'un sur l'autre ; il se formera de l'eau, du soufre, et il restera une certaine quantité du gaz en excès ; quant au métal, il passera à l'état d'oxide. Dans aucun cas, je ne conçois pas comment la présence de l'air pourrait exalter l'action de la vapeur d'eau sur le sulfure ou réciproquement.

La question se trouve donc réduite, sous le point de vue métallurgique, à examiner l'action de la vapeur d'eau seule sur les sulfures métalliques ; mais pour rendre les expériences applicables en grand, il fallait nécessairement les faire à une température à peu près égale à celle que l'on produit dans les fourneaux ordinaires de grillage. Cette température est toujours inférieure à celle qui détermine la fusion du sulfure ; car il est important que le sulfure ne s'agglomère pas, afin que l'ouvrier puisse le brasser facilement et ramener successivement toutes les parties au contact de l'air. On peut admettre que cette température est à peu près celle que l'on produit dans les fourneaux ordinairement employés pour les analyses organiques : c'est en effet dans

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

ces fourneaux que je chauffais les tubes en verre vert qui m'ont servi pour mes expériences.

Sulfure de cuivre.

Du sulfure de cuivre a été chauffé dans un tube en verre vert, au milieu du courant de vapeur d'eau ; il s'est dégagé un peu d'hydrogène sulfuré, et la liqueur est devenue laiteuse ; au bout de deux heures on a arrêté l'expérience. Le sulfure de cuivre s'était fondu dans le tube, on voyait à sa surface çà et là un peu de cuivre métallique, mais l'attaque n'avait été qu'extrêmement faible : ainsi, à la chaleur rouge, la vapeur d'eau n'exerce qu'une action très faible sur le sulfure de cuivre.

Le même sulfure a été ensuite chauffé au milieu de la vapeur d'eau, dans un tube de porcelaine que l'on a porté à une forte chaleur blanche ; la décomposition s'est faite alors avec énergie, il s'est dégagé une grande quantité de gaz inflammable, dont une partie seulement était absorbable par la potasse. Le gaz non absorbable a été reconnu pour être de l'hydrogène tout-à-fait pur, en même temps il s'est condensé dans le tube des gouttelettes de soufre. Au bout de sept heures le dégagement de gaz a cessé ; le tube ayant été cassé, on a reconnu que le sulfure de cuivre était passé entièrement à l'état de cuivre métallique, qui formait un petit lingot bien fondu et très brillant.

Le dégagement très abondant de gaz hydrogène que l'on a obtenu dans cette expérience, a droit de surprendre ; il ne pouvait évidemment provenir que de la décomposition de l'hydrogène sulfuré par la chaleur. On admet en effet, qu'en faisant passer ce gaz à travers

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

un tube fortement chauffé, il y a une décomposition partielle. J'ai répété moi-même l'expérience, et j'ai reconnu qu'à la chaleur blanche la proportion de gaz qui se décompose en ses élémens est encore assez faible; la présence de la vapeur d'eau ne favorise pas d'ailleurs cette décomposition. Si donc, dans l'expérience en question, il se produit une si grande quantité de gaz hydrogène, cela ne peut tenir qu'à ce que l'hydrogène sulfuré se décompose beaucoup plus facilement en ses élémens par la chaleur seule, quand il est à l'état naissant, que quand il a déjà pris l'état gazeux.

Sulfure de fer.

Le sulfure de fer sur lequel j'ai opéré, a été obtenu en fondant à une haute température, dans un creuset brasqué, du sulfure de fer préparé, en plongeant une barre de fer chauffée au blanc dans du soufre fondu.

Ce sulfure, chauffé dans un tube en verre, a décomposé la vapeur d'eau avec beaucoup plus d'énergie que le sulfure de cuivre, en dégageant une grande quantité de gaz hydrogène. Cependant, au bout de trois heures, en opérant sur quatre grammes de sulfure, on n'avait encore enlevé que la moitié du soufre. La matière était devenue noire, en partie attirable à l'aimant.

Il faut conclure de là que le sulfure de fer décompose l'eau plus facilement que le sulfure de cuivre, qu'il se forme de l'oxide de fer magnétique, et qu'il se dégage un mélange de gaz hydrogène sulfuré et de gaz hydrogène. Le gaz hydrogène provient, dans cette ex-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

périence, de la décomposition de l'eau par le protoxide de fer qui se produit dans la première période de la réaction.

Sulfure de zinc.

De la blende, ou sulfure de zinc naturel, a été chauffée dans le tube de verre, au milieu d'un courant de vapeur d'eau ; il s'est dégagé une petite quantité d'hydrogène sulfuré, et la matière avait à peine changé d'aspect au bout de deux heures qu'avait duré l'opération.

Dans le tube de porcelaine, à une forte chaleur, la décomposition s'est faite beaucoup plus facilement ; il s'est condensé dans la partie antérieure du tube des petites houppes soyeuses d'oxide de zinc, et la blende avait été presque entièrement désulfurée.

Sulfure de cadmium.

Le sulfure de cadmium s'est comporté exactement de la même manière que le sulfure de zinc.

Sulfure de nickel.

Trois grammes de sulfure de nickel, chauffés pendant deux heures dans le tube de verre, au milieu du courant de vapeur d'eau, n'ont perdu que la $\frac{1}{15}$ partie de leur soufre. Ainsi le sulfure de nickel est encore moins attaquable par la vapeur d'eau que le sulfure de fer.

Sulfure de cobalt.

Le sulfure de cobalt a encore été moins attaqué à la chaleur rouge que le sulfure de nickel.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

Sulfure de manganèse.

Le protosulfure de manganèse, chauffé au rouge dans la vapeur d'eau, a donné un dégagement abondant de gaz hydrogène et de gaz hydrogène sulfuré; cependant, au bout de trois heures, les quatre grammes de sulfure sur lesquels on avait opéré renfermaient encore plus du tiers de leur soufre. La matière était devenue d'un jaune rougeâtre; il est évident qu'en prolongeant suffisamment l'opération, elle serait passée à l'état d'oxide rouge.

Sulfure de chrôme.

Du sulfure de chrôme chauffé pendant trois heures dans un tube de verre, a donné un dégagement assez abondant d'hydrogène sulfuré, et après l'opération, les paillettes de sulfure étaient recouvertes d'oxide vert de chrôme qui s'était formé. Le sulfure n'avait abandonné que la cinquième partie environ de son soufre.

Sulfure de plomb.

Du sulfure de plomb naturel, ou galène, a été maintenu pendant trois heures au milieu du courant de vapeur d'eau, dans un tube de verre vert. La décomposition a été à peine sensible au rouge sombre; en chauffant davantage, il s'est dégagé de l'hydrogène sulfuré, et l'eau de la cuve est devenue laiteuse. Après l'opération, le sulfure de plomb n'était pas fondu dans le tube, il s'était un peu aggloméré, mais il avait peu changé d'aspect; seulement on remarquait à sa surface une très légère pellicule de plomb métallique, qui devenait sur-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

tout très apparente quand on broyait la matière dans un mortier. La partie antérieure du tube était toute tapissée de petits cristaux cubiques, très brillans, de galène qui avait été volatilisée et entraînée par le courant de vapeur d'eau. Il faut conclure de là qu'à une température inférieure à celle de la fusion complète de la galène, la vapeur d'eau n'a qu'une action très faible sur cette substance, qu'une très petite quantité d'eau est décomposée; son hydrogène se combine avec le soufre, forme de l'hydrogène sulfuré, et son oxigène se combine avec le plomb; mais l'oxide de plomb, à mesure qu'il se produit, réagit sur le sulfure non décomposé; il se forme du plomb métallique et de l'acide sulfureux, qui à son tour réagit nécessairement sur l'hydrogène sulfuré, et produit ce dépôt de soufre qui rend laiteuse l'eau de la cuve.

Cette expérience se trouve d'accord avec celle de M. Jordan, qui n'a également obtenu qu'une très petite quantité de plomb métallique, même en opérant à une température plus élevée.

Sulfure de bismuth.

Le sulfure de bismuth se comporte de la même manière que le sulfure de plomb; après l'opération, on aperçoit çà et là, à la surface du sulfure, de petites gouttelettes très brillantes de métal fondu.

Sulfure de mercure.

Le cinabre volatilisé, au milieu du courant de vapeur d'eau, a décomposé celle-ci avec assez d'énergie; il s'est dégagé beaucoup d'hydrogène sulfuré, et la ma-

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

tière volatilisée était devenue noire. On voyait à la loupe qu'elle renfermait une grande quantité de globules de mercure. Chauffée dans un tube de verre fermé par un bout, elle n'a pas donné d'odeur d'acide sulfureux ; ainsi elle ne renfermait pas d'oxide. Le cinabre décompose donc la vapeur d'eau avec assez d'énergie, et les produits de la décomposition sont semblables à ceux que donne la galène.

Sulfure d'argent.

Le sulfure d'argent a décomposé également la vapeur d'eau dans les mêmes circonstances, avec autant d'énergie à peu près que la galène ; le dégagement d'hydrogène sulfuré a été très notable, et après l'opération le sulfure d'argent qui s'était fondu dans le tube était recouvert à sa surface d'argent métallique.

Sulfure d'antimoine.

Du sulfure d'antimoine naturel chauffé au milieu du courant de vapeur d'eau, a donné un dégagement abondant d'hydrogène sulfuré, en même temps il s'est condensé dans le récipient une grande quantité d'une matière d'un jaune orangé ressemblant beaucoup au sulfure d'antimoine obtenu par voie humide. Cette matière, fondue dans un tube fermé par un bout, paraissait très homogène et prenait une texture cristalline en refroidissant. Cette matière soumise à l'analyse a donné 17,94 de soufre. On déduit de là pour sa composition :

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

$\dddot{\underline{Sb}}$	Soufre.....	17,94	65,88
	Antimoine.....	47,94	
$\dddot{\underline{Sb}}$	Oxide d'antimoine..	34,12	34,12
			100

L'oxisulfure d'antimoine formé de 1 at. oxide et 2 at. sulfure est composé de :

Sulfure d'antimoine.....	66,7
Oxide d'antimoine.....	33,3
	100,0

Le tube dans lequel l'opération avait été faite ayant été cassé, on a vu que le sulfure d'antimoine s'était fondu, qu'il était bordé tout autour de la matière jaune orangée fondue et dans la partie antérieure du tube s'était condensée une grande quantité de sulfure d'antimoine volatilisé.

Le sulfure d'antimoine décompose donc la vapeur d'eau avec assez d'énergie, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme un oxisulfure $\dddot{\underline{Sb}}\,\dddot{\underline{Sb}}^2$ qui se volatilise à mesure qu'il se produit. Au reste cet oxisulfure ne se forme que quand il y a un grand excès de sulfure d'antimoine en présence, car il décompose lui-même la vapeur d'eau à la chaleur rouge et passerait probablement ainsi complétement à l'état d'oxide.

Sulfure d'arsenic.

Le sulfure d'arsenic se comporte comme le sulfure d'antimoine, il décompose facilement la vapeur d'eau à

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

la chaleur rouge, il produit également dans cette circonstance des oxisulfures, mais qui sont toujours mélangés d'une grande quantité de sulfure en excès, à cause de la grande volatilité de ce dernier.

Sulfure d'étain.

Le protosulfure d'étain chauffé dans le courant de vapeur d'eau, la décompose très facilement avec un dégagement très vif de gaz hydrogène sulfuré et de gaz hydrogène; au bout de deux heures le sulfure s'était changé complétement en acide stannique.

Sulfure de titane.

Le sulfure de titane s'est comporté exactement comme le protosulfure d'étain, seulement à une plus haute température dans le tube de porcelaine, il a donné également beaucoup de gaz hydrogène. Ce dégagement considérable de gaz hydrogène m'avait fait penser que le sulfure de titane ne correspondait pas à l'acide titanique, mais bien au protoxide de titane. Cependant l'analyse que j'ai faite de ce sulfure m'a conduit à la composition donnée par M. H. Rose. Le gaz hydrogène est encore évidemment dû ici à la décomposition du gaz hydrogène sulfuré par la chaleur seule.

Sulfures de tungstène et de molybdène.

Les sulfures de tungstène et de molybdène n'ont qu'une action très faible sur la vapeur d'eau à la chaleur rouge, ils la décomposent plus facilement à une température élevée.

Parmi les sulfures alcalins et ceux des terres alcalines,

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

je n'ai essayé que le sulfure de baryum et le sulfure de potassium.

Sulfure de baryum.

8 gr. de protosulfure de baryum bien cristallisé, ont été chauffés à une forte chaleur au milieu d'un courant de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine; il ne s'est pas dégagé de gaz hydrogène sulfuré, mais beaucoup de gaz hydrogène. Au bout de six heures, le dégagement de gaz n'avait pas encore cessé, la matière retirée du tube a été broyée, puis soumise à une seconde opération; au bout de quatre heures le dégagement de gaz avait complétement cessé. Le protosulfure de baryum s'était changé en une matière blanche insoluble dans l'eau, qui n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air après addition d'acide nitrique. Le protosulfure de baryum se change donc en sulfate de baryte à la chaleur rouge au milieu du courant de vapeur d'eau. Il en est probablement de même des sulfures de strontium et de calcium.

Sulfure de potassium.

J'ai cherché à préparer le protosulfure de potassium par le procédé que l'on indique ordinairement et qui consiste à chauffer le sulfate de potasse, dans un tube de verre ou de porcelaine, au milieu d'un courant de gaz hydrogène, à une chaleur d'un rouge sombre. Il est fort difficile d'obtenir par ce moyen du sulfure pur, car le composé étant très fusible attaque, à mesure qu'il se forme, le verre ou la porcelaine, et il se dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré; si l'on continue l'opération assez long-temps, tout le soufre est enlevé et la potasse est entièrement entrée en combinaison avec la

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

silice du tube. Cette circonstance m'a empêché d'examiner comment le sulfure de potassium se comporte avec la vapeur d'eau ; mais il est très probable qu'il se changerait en sulfate de potasse si on le chauffait dans des vases qu'il ne puisse pas attaquer.

En résumant ce qui précède, il est facile de se rendre compte de ce qui se passe quand on fait agir la vapeur d'eau à une haute température sur les sulfures métalliques.

Les sulfures des métaux de la première section n'abandonnent pas de soufre dans cette circonstance, ils décomposent l'eau, leurs deux élémens s'oxident et forment un sulfate neutre.

Les métaux de la seconde section paraissent ne pouvoir se combiner avec le soufre que quand on les chauffe à l'état métallique avec ce métalloïde; il faut en excepter cependant le cérium et le manganèse qui se combinent avec le soufre dans les mêmes circonstances que les métaux de la 3e section. Leurs sulfures se comportent avec la vapeur d'eau de la même manière que les sulfures de ces derniers métaux.

Les sulfures des métaux de la troisième et de la quatrième section décomposent avec énergie la vapeur d'eau à la chaleur rouge avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré ; il se dégage en outre du gaz hydrogène quand le protoxide du métal est lui-même susceptible de décomposer l'eau, et il reste l'oxide qui se produit lorsque le métal est chauffé seul au milieu du courant de vapeur d'eau. Quand le sulfure et l'oxide produit sont tous

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC

deux volatils, ils se combinent ensemble et forment un oxi-sulfure, c'est ce qui arrive pour le sulfure d'antimoine.

Les sulfures des métaux de la cinquième et de la sixième section décomposent encore l'eau à la chaleur rouge, mais plus faiblement que ceux des sections précédentes; et pour obtenir une désulfuration complète, il faut une chaleur presque blanche. Il se dégage encore dans ce cas de l'hydrogène sulfuré, il se forme de l'oxide, mais ce dernier réagit immédiatement sur le sulfure non décomposé, du métal est mis à nu et une nouvelle quantité de soufre est enlevée à l'état d'acide sulfureux. Cet acide réagit à son tour sur l'hydrogène sulfuré, le décompose en partie et forme du soufre et de l'eau. Les résultats de l'opération sont donc du métal, du soufre, de l'eau et de l'hydrogène sulfuré non décomposé.

Quant à l'emploi de la vapeur d'eau dans les arts métallurgiques pour opérer le grillage des sulfures, les expériences précédentes prouvent suffisamment, il me semble, qu'il n'y a rien à en attendre sous ce rapport. L'air atmosphérique est un agent de désulfuration beaucoup plus énergique, comme on pouvait à la rigueur le prévoir à priori.

Vu et approuvé par le Doyen de la Faculté des Sciences, Paris, ce 17 septembre 1836.

Pour le Doyen, par autorisation du Ministre de l'instruction publique, DULONG.

Permis d'imprimer :

L'Inspecteur général des études chargé de l'administration de l'Académie de Paris, ROUSSELLE.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY ET Ce, PLACE SORBONNE, N° 2.

Document numérisé par la Bibliothèque Interuniversitaire Scientifique Jussieu - UPMC