

Formation de quelques arséniures métalliques par l'action de la pression.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. V, n^o 2, 1883.)

J'ai montré, il y a déjà quelques années (*), par des exemples nombreux, que la pression pouvait déterminer l'union intime de particules de corps solides au point de fournir des blocs aussi homogènes que s'ils avaient été formés par la fusion. La seule condition nécessaire au succès est l'énergie de la pression. Telle substance se soude déjà à elle-même sous une pression de 2,000 atmosphères, telle autre nécessite une pression de 10,000 atmosphères et même au delà.

Je me suis assuré aussi, à la même époque, de la possibilité de former des combinaisons chimiques par la seule action de la pression. C'est ainsi que j'avais obtenu du sulfure cuivreux par la compression du cuivre et du soufre; de l'iodure mercurique par la compression du chlorure mercurique et de l'iodure de potassium, etc. Enfin, en comprimant, de la même manière, des mélanges de limailles de métaux différents, j'étais parvenu aussi à former des alliages ayant, à composition égale, le même point de fusion que ceux qui sont produits par la fusion (**).

Les derniers faits que je viens de rappeler établissaient certainement la possibilité de déterminer des corps à entrer en réaction chimique par le seul secours d'une énergie mécanique. Ce résultat se

lie intimement à un autre obtenu aussi au cours du même travail, savoir : la polymérisation de certains corps simples, comme le soufre, par l'action de la pression. J'avais tiré une conséquence générale de l'ensemble de mes expériences et énoncé, sous forme de principe, que *la matière prend, au-dessous d'une température donnée, l'état qui correspond au volume qu'on l'oblige d'occuper.*

Mes expériences ont été répétées depuis et confirmées par plusieurs physiciens; je citerai, entre autres, M. Roberts, de Londres. Quoi qu'il en soit, je pense qu'il est utile pour la science de vérifier encore l'exactitude du principe que j'ai énoncé en multipliant et en variant autant que possible la nature des corps soumis aux grandes pressions. Les applications que l'on a déjà faites de mes résultats tant à la physique moléculaire qu'à la minéralogie et à la géologie, auront d'ailleurs tout à gagner par la connaissance plus complète de sa portée. C'est guidé par cette pensée que je me suis proposé de faire une étude méthodique des réactions chimiques qui s'accomplissent par l'action de la pression, et j'ai l'honneur de communiquer aujourd'hui à l'Académie les résultats obtenus par la compression de mélanges de divers métaux avec l'arsenic : d'ici à quelque temps, j'espère pouvoir lui présenter les produits de la compression des métaux avec le soufre et avec d'autres métalloïdes.

1^o J'ai comprimé, en premier lieu, de l'arsenic amorphe, sublimé dans un courant d'anhydride carbonique, afin de m'assurer si la pression transforme ce corps en arsenic cristallin.

Sous une pression de 6,000 atmosphères, la poudre d'arsenic se transforme en un bloc imparfaitement solide, surtout dans les parties centrales. Il est friable, gris terne dans la cassure, mais franchement métallique à sa surface. Au microscope, il a un aspect cristallin évident; il montre aussi alors un certain nombre de fissures, ce qui explique la fragilité du bloc obtenu.

Avant la compression, la poudre d'arsenic amorphe se montre, sous le microscope, en petits globules parfaitement sphériques. Sous un éclairage convenable, chaque globule présente un éclat métallique. L'apparition de cet éclat métallique à la surface du bloc obtenu par la compression ne suffit donc pas à elle seule pour trancher la question de savoir si l'arsenic amorphe s'est transformé en arsenic cristallin. Si l'on jette dans de l'eau de la poudre d'arsenic amorphe, une grande partie de celle-ci tombe au fond de

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XLIX, 1880.

(**) *Berichte der Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. XV, p. 595.

l'eau, mais une autre partie surnage opiniâtrément et ne se laisse pas mouiller. Elle se comporte donc comme le soufre vésiculaire de Ch. Sainte-Claire-Deville. Dans la masse comprimée, on ne retrouve plus cet arsenic vésiculaire.

La densité de l'arsenic amorphe, après compression, a été trouvée égale à 4.91; celle de l'arsenic amorphe avant la compression étant 4.71, il en résulte que le quart environ de l'arsenic amorphe s'est transformé, par la compression, en arsenic cristallin. La densité de l'arsenic cristallin est 5.71, comme on sait.

2° Formation de l'arséniure de zinc.

J'ai comprimé de la limaille de zinc grossière avec de l'arsenic en poudre dans les proportions voulues par la formule Zn^2As^5 .

Après une première compression sous 6,500 atmosphères, on obtient un bloc très dur et très solide dans lequel on distingue encore des parcelles de zinc non transformé en arséniure. Ce bloc a été réduit en limaille au moyen d'une lime fine et la limaille comprimée à son tour. J'ai obtenu alors un cylindre d'arséniure de zinc d'aspect complètement homogène, à éclat métallique. Je l'ai brisé au marteau afin d'examiner les surfaces de cassure au microscope. Celles-ci ont montré un assemblage de lamelles parfaitement cristallines, parmi lesquelles il a été impossible de découvrir de l'arsenic libre ou du zinc libre.

Enfin, l'acide chlorhydrique étendu dissout ce corps avec formation d'hydrogène arsénié. Il n'est resté, comme résidu, que quelques parcelles d'arsenic. Si l'on tient compte de l'insolubilité de l'arsenic libre dans l'acide chlorhydrique, on reconnaîtra qu'il y a eu réellement formation d'arséniure de zinc par l'action de la pression.

A première vue, on pourrait croire peut-être que la pression n'a joué qu'un rôle secondaire dans le phénomène et que l'action chimique a été déterminée par l'élévation de la température due à la pression. Il importe de ne pas se tromper sur ce point. L'élévation de température est insensible; j'ai eu l'occasion de constater ce fait à chaque compression que j'ai exécutée. D'ailleurs, il est facile de s'en assurer. En effet, quand on comprime une poudre pour en souder les grains, on observe toujours qu'il suffit que le piston du cylindre compresseur descende d'une fraction de millimètre, une fois le tassement préalable de la poudre opéré, pour en déterminer

l'union des particules. Le travail dépensé correspondant à cette descente est si minime que sa conversion en chaleur est à peine sensible. Du reste, les blocs, retirés immédiatement du compresseur, même après une compression brusque, ont toujours présenté une température inférieure à celle de la main.

3° Formation de l'arséniure de plomb.

De la limaille grossière de plomb et de l'arsenic en poudre mélangés suivant les rapports donnés par Pb^5As^2 fournissent, après une première compression, un bloc bien soudé; il est cassant et donne une limaille grise, courte et sèche. Comprimée à son tour, cette limaille s'est transformée en un bloc blanc d'étain, à éclat métallique parfait; il s'est écoulé, en petite partie, dans les fentes du compresseur. De forts coups d'un pilon en agate l'aplatissent et le déchirent sur les bords. La cassure laisse voir une cristallisation en lamelles parfaites au microscope.

Son poids spécifique a été trouvé égal à 9.85.

4° Formation de l'arséniure d'étain.

L'étain en limaille et l'arsenic ont été mélangés dans les rapports pondéraux indiqués par la formule Sn^5As^4 . Après deux compressions, exécutées dans les mêmes conditions que précédemment, le résultat a été parfait. On obtient un bloc à éclat métallique, blanc et cassant, à texture feuilletée, plus difficilement fusible que l'étain. Il donne de l'hydrogène arsénié en réagissant avec l'acide chlorhydrique et laisse un résidu noir. Si l'on chauffe ce résidu, on constate facilement qu'il n'est pas formé d'arsenic seulement. Il se dégage bien des vapeurs d'arsenic, mais il reste, à la fin, une masse fixe renfermant de l'étain et ayant recouvré la propriété de réagir avec l'acide chlorhydrique pour former de l'hydrogène arsénié.

5° Formation de l'arséniure d'argent.

Quand on comprime un mélange de limaille d'argent et d'arsenic fait dans le rapport indiqué par la formule Ag^5As^5 , on obtient, après trois compressions, une masse gris-bleu, cassante, à grains fins, dans laquelle on trouve encore au microscope de l'argent libre. La combinaison de l'arsenic et de l'argent a lieu plus difficilement que celle des métaux précédents.

6° *Formation de l'arséniure de cuivre.*

Le cuivre participe des propriétés de l'argent, c'est-à-dire qu'il se combine difficilement à l'arsenic sous pression. Quand on fait un mélange de cuivre en poudre et d'arsenic suivant la formule Cu^3As^2 , le résultat obtenu est peu satisfaisant. La masse comprimée reste friable et manque d'éclat. Il n'en est pas de même quand le cuivre entre en plus forte proportion dans le mélange. En doublant la quantité de cuivre de manière à se rapprocher d'un arséniure qui répondrait à la formule Cu^6As^2 , le résultat ne laisse rien à désirer après quatre compressions. Le produit présente un éclat métallique, blanc-gris, rappelant assez bien la couleur du tombac; c'est assez dire qu'il ne lui reste rien de la couleur rouge du cuivre pur. Sa dureté est très grande, il est cassant et à grains fins.

7° *Formation de l'arséniure de cadmium.*

La compression du cadmium et de l'arsenic a donné un résultat assez intéressant.

Ces deux éléments se combinent facilement, par la compression, en proportions très variées. On obtient chaque fois des masses à éclat métallique, très dures, cassantes et donnant, avec l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène arsénié.

L'arsenic et le cadmium forment des alliages de compositions diverses.

Par voie de fusion, on arrive à un autre résultat. J'ai fondu du cadmium sous de l'arsenic en poudre dans un creuset couvert. La combinaison a lieu sans phénomène lumineux. En chauffant jusqu'au rouge naissant, on volatilise une grande quantité d'arsenic et il reste, dans le creuset, une masse à cassure métallique, très dure, dont la composition répond assez bien à la formule $\text{Cd}^{12}\text{As}^2$. Il ne m'a pas été possible d'obtenir, par voie de fusion, des composés renfermant plus d'arsenic. Il résulte évidemment de là qu'à la température où la combinaison du cadmium et de l'arsenic se fait, sous la pression ordinaire, la tension de dissociation du composé est telle qu'il ne se produit qu'un arséniure renfermant peu d'arsenic. A la température ordinaire, au contraire, et sous forte pression, on n'a plus à compter avec la tension de dissociation des composés et on obtient, avec facilité, des combinaisons auxquelles la voie ordinaire ne peut conduire. Il y a probablement dans ce fait l'explication de

la composition particulière de plusieurs arséniures qui se rencontrent dans le règne minéral. Dans l'étude déjà commencée de la formation des sulfures sous pression, je trouverai un meilleur terrain pour poursuivre ces résultats et peut-être sera-t-il possible d'obtenir aussi plusieurs sulfures que les procédés ordinaires suivis dans nos laboratoires n'ont pas encore permis de former.