

Sur la solubilité réciproque du bismuth et du plomb dans le zinc.

Existence d'une température critique.

En collaboration avec L. Romanoff.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XXXII, n^o 7, pp. 51-60, 1896.)

Les nombreux travaux qui ont été faits sur les alliages, jusqu'à présent, portent à regarder ces corps comme des *dissolutions* réciproques de métaux, tandis qu'ils sont liquéfiés par la fusion, plutôt que comme des combinaisons chimiques en proportions indéterminées.

L'abaissement du point de fusion des métaux alliés, ainsi que certaines modifications observées au regard d'autres propriétés, auraient la même cause que l'abaissement du point de congélation de l'eau à la suite de la dissolution d'une certaine quantité d'un sel marin quelconque. F. Guthrie(*) a développé ce point, il y a déjà quelques années. Il a proposé de faire une classe à part des corps dont les constituants ont un point de fusion plus élevé et de les nommer corps *eutectiques* : les alliages formeraient alors groupe avec les cryohydrates et nombre d'autres corps.

Or l'étude des phénomènes de dissolution des liquides a fait distinguer les liquides *infiniment miscibles* et les liquides *partiellement miscibles*. Les premiers, comme l'eau et l'alcool, se dissolvent en toute proportion sans que jamais le repos n'amène une séparation des matières dans l'ordre de leur densité. Les seconds, au contraire, se

dissolvent en proportions limitées, variables avec la température. Par exemple, si l'on mêle, par vive agitation, des volumes égaux d'eau et d'éther et qu'on laisse reposer le mélange, on remarquera bientôt la superposition de deux couches liquides ; celle de dessous est l'eau tenant environ 1.2 % d'éther en solution, et celle de dessus, de l'éther tenant environ 3 % d'eau en solution. Ainsi l'eau est soluble dans l'éther et l'éther dans l'eau, mais les deux solutions ne sont pas miscibles. Alexejeff(*) a étudié ces phénomènes de dissolution chez les liquides et il est arrivé à un résultat qui montre qu'il y a continuité, en somme, dans les phénomènes de dissolution réciproque des liquides infiniment miscibles ou non. Pour chaque couple de liquides non miscibles, la solubilité réciproque augmente avec la température et il existe pour chacun d'eux une température à partir de laquelle les liquides ne se séparent plus : ils sont alors infiniment miscibles. On peut conclure de là que les liquides qui se dissolvent en toute proportion à la température ordinaire se sépareraient aussi par ordre de densité à de basses températures.

Si, d'autre part, on mêle des métaux fondus, on constate qu'il en est qui, comme le plomb et l'étain, ou le cuivre et le zinc, sont miscibles en toutes proportions ; la séparation par ordre de densité des métaux fondus n'a pas lieu : la *liquation* ne s'observe que pendant le refroidissement, c'est-à-dire lorsque les composés *eutectiques* commencent à se solidifier. D'autres métaux, comme le plomb et le zinc, ou le bismuth et le zinc, se séparent dès que l'on cesse d'agiter le mélange en fusion. Ces derniers rappellent les liquides non miscibles.

L'analogie paraît donc se poursuivre très loin entre les liquides et les métaux fondus. Nous nous sommes proposé de vérifier si elle est *complète*, c'est-à-dire s'il existe pour les métaux non miscibles une température à partir de laquelle le mélange peut se faire en toute proportion et persister indéfiniment. Dans le cas où l'expérience confirmerait cette prévision, — déjà regardée comme probable par Alexejeff en 1885 (**), — les liens de parenté entre les alliages et les solutions s'en trouveraient plus resserrés encore.

(*) *Jahresbericht der Chemie*, J. 1884, S. 133-136.

(*) *Annalen der Physik u. Chemie*, Bd XXVIII, 305.

(**) *Journal d. russ. phys. chem. Gesellschaft*, t. I, p. 182.

Nous ajouterons, au surplus, que la détermination de la solubilité réciproque du plomb et du zinc, tout au moins, peut être aussi de quelque utilité pratique ; Percy, dans son *Traité de Métallurgie*, ne mentionne à cet égard que des déterminations de Matthiesen et Rose qui se rapportent seulement à la température ordinaire, bien que les métaux aient été chauffés à des températures diverses (*).

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

La détermination de la solubilité réciproque des métaux a eu lieu en brassant, d'abord à des températures constantes, les métaux fondus, puis, après les avoir abandonnés, toujours à température constante, assez longtemps pour que la superposition par ordre de densité se produisit, les couches ont été séparées et analysées après refroidissement.

Nous avons donc à examiner :

- 1° Le moyen de réaliser les températures élevées invariables ;
- 2° Le moyen de séparer les couches métalliques superposées ;
- 3° Le procédé d'analyse.

1° Le bismuth, le plomb et le zinc, employés dans ces recherches, fondent respectivement à 268°, 334° et 419° ; le zinc bout vers 1000°. Les limites des températures à réaliser étaient donc voisines de 268° et de 1000°.

Nous avons fait usage du four à gaz de Seeger tel qu'il est décrit dans la *Zeitschrift für angew. Chemie*, 1889, page 75 ; il est donc inutile d'entrer dans des détails à ce propos. La constance des températures était assurée par la régularité du débit du gaz aux brûleurs. Pour cela, nous avons fait construire un régulateur du système Moitessier, mais de grand modèle, de façon à augmenter sa sensibilité dans les proportions voulues. Le robinet d'arrivée du gaz était muni d'une aiguille parcourant un limbe gradué. On détermina d'abord, empiriquement, la température que prenait le four après 24 à 48 heures de chauffe, pour une position donnée du robinet, et l'on

(*) PERCY, *Métallurgie*. Édition allemande de F. Knapp, t. I, p. 561.

constata par la suite qu'on pouvait reproduire les températures notées avec une approximation tout à fait satisfaisante.

Quand la température de régime pour une ouverture donnée du robinet était atteinte, elle se conservait indéfiniment quand l'air extérieur à la salle où se trouvait le four ne subissait pas de trop grandes variations de température.

Lors de l'introduction des creusets contenant le mélange des métaux, il se produisait un léger abaissement de la température ; mais il suffisait d'une demi-heure de temps pour l'effacer.

La mesure des températures inférieures à 500° a été faite, au sein du fourneau, au moyen d'un thermomètre à mercure sous pression d'azote. Celle des températures supérieures a eu lieu par la méthode calorimétrique, souvent pratiquée dans des cas semblables. Une petite balle de platine, de 10 grammes, chauffée à la température de régime du four, tombait dans un calorimètre dont le réchauffement était mesuré par un thermomètre de Beckmann, donnant le centième de degré. Les tables de Violle (*) faisant connaître la chaleur spécifique du platine jusque 1200°, il était facile alors de calculer la température du fourneau.

2° *Prélèvement des prises d'essai.* — Le prélèvement des prises d'essai est la partie la plus délicate de ces recherches. Si, à la vérité, il est encore possible de puiser, à l'aide d'une cuillère, le métal formant la couche supérieure dans le creuset placé dans le fourneau, il en est autrement de la couche inférieure, d'autant que les prises doivent être faites assez vite pour que la température des métaux ne s'abaisse pas sensiblement.

En opérant comme il suit, on arrive à un résultat parfait.

On prépare, au moyen de terre plastique pétrie avec une proportion suffisante de graphite, des creusets présentant une cavité de 7 centimètres de profondeur et de 2^{cm},5 de diamètre ; puis on fore latéralement, à 3 centimètres du fond, une ouverture destinée à livrer passage, au moment voulu, au contenu supérieur du creuset. Au début d'une opération, cette ouverture est donc fermée. Un tampon de terre graphitée, facile à détacher par le choc d'une tige de fer, la bouche complètement.

(*) *Journal de Physique*, 1878

On coule alors dans le creuset le métal le plus dense (plomb ou bismuth) *jusqu'au-dessus du niveau de l'ouverture latérale*; on verse ensuite le zinc et l'on recouvre le tout d'un sel fusible (KI ou NaCl) ou de charbon en poudre pour les températures très élevées, afin de protéger les métaux contre l'oxydation dans le fourneau.

Le creuset est placé dans le fourneau et maintenu deux heures à la température voulue. De demi-heure en demi-heure, on brasse soigneusement la masse pendant une dizaine de minutes au moyen d'une tige d'argile cuite passant par une ouverture étroite, ménagée au centre du couvercle du fourneau.

Après la dernière agitation, on laisse reposer un quart d'heure pour permettre aux métaux de se séparer en deux couches et l'on procède à la prise d'essai.

Une cuillère chauffée à la température du fourneau sert à puiser le métal de la couche supérieure. Ensuite, d'un coup sec, on détache le bouchon fermant l'ouverture latérale du creuset. Le zinc s'écoule, mettant à nu la couche inférieure, dans laquelle on prélève immédiatement un essai à l'aide d'une autre cuillère. Avec un peu d'habitude, on peut effectuer toutes ces opérations en moins d'une minute; l'abaissement de la température est donc peu marqué.

Les essais ont eu lieu de cette manière jusque vers 900°; au-dessus de cette température, la volatilisation du zinc est trop forte pour que le travail puisse se faire convenablement.

3° *Analyse des prises d'essai.* — Les prises d'essai pesées ont été dissoutes dans l'acide azotique. Le plomb a été séparé et pesé à l'état de *sulfate*; le bismuth a été précipité à l'état d'oxychlorure et pesé à l'état *métallique* après réduction par le cyanure de potassium. Le zinc a été précipité à l'état de carbonate et dosé comme oxyde.

RÉSULTATS.

On peut exprimer, comme on sait, la solubilité d'un corps de deux manières: soit, ainsi que Gay-Lussac l'a fait, en donnant le poids de matière dissoute dans 100 parties du dissolvant, soit, d'après Etard, en exprimant le rapport du poids de matière dissoute au poids de la solution saturée. Cette dernière manière de faire est

plus rationnelle, puisqu'elle donne immédiatement le rapport qui s'établit de lui-même entre le corps dissous et le dissolvant à la suite de la dissolution; aussi est-ce dans le système d'Etard que nous avons calculé nos résultats

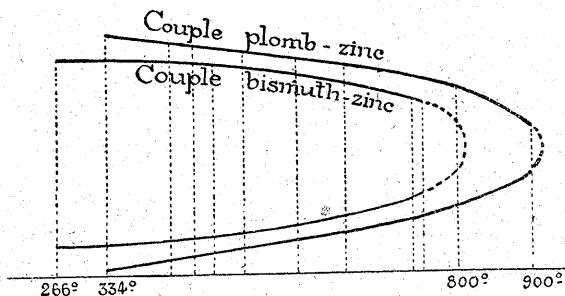
Les tableaux suivants donnent la composition centésimale trouvée pour la couche inférieure et la couche supérieure des deux couples *bismuth-zinc* et *plomb-zinc* aux diverses températures. La couche supérieure (la moins dense) nous renseigne donc sur la solubilité du bismuth ou du plomb dans le zinc, et la couche inférieure, sur la solubilité du zinc dans le bismuth ou dans le plomb.

TEMPÉRATURES.	COUPLE BISMUTH-ZINC.				COUPLE PLOMB-ZINC.			
	Couche inférieure.		Couche supérieure.		Couche inférieure.		Couche supérieure.	
	Bi %.	Zn %.	Bi %.	Zn %.	Pb %.	Zn %.	Pb %.	Zn %.
266°	86,0	14,0	—	—	—	—	—	—
334°	—	—	—	—	98,8	1,2	—	—
419°	—	—	3,0	97,0	—	—	1,5	98,5
450°	—	—	—	—	92,0	8,0	—	—
475°	84,0	16,0	5,0	95,0	91,0	9,0	2,0	98,0
514°	—	—	—	—	89,0	11,0	3,0	97,0
584°	80,0	20,0	10,0	90,0	86,0	14,0	5,0	95,0
650°	77,0	23,0	15,0	85,0	83,0	17,0	7,0	93,0
740°	—	—	—	—	79,0	21,0	10,0	90,0
750°	70,0	30,0	27,0	73,0	—	—	—	—
800°	—	—	—	—	75,0	25,0	14,0	86,0
900°	—	—	—	—	59,0	41,0	25,5	74,5

N. B. — A la température de 266°, ou de 334°, le zinc n'étant pas encore fondu, il ne peut être question d'une *couche supérieure*.

Si l'on relève graphiquement ces résultats en portant les températures comme abscisses et les composants d'une même couche comme

ordonnées, on aura, pour chaque température, deux points dont l'un correspondra à la solution du bismuth dans le zinc, par exemple, et dont l'autre correspondra à la solution du zinc dans le bismuth.



La courbe représente donc la solubilité réciproque d'un couple de métaux aux diverses températures. On voit par la figure ci-dessus, qui reproduit la composition de la couche inférieure des deux couples, que les arcs se raccordent (traits en pointillé). Aux températures supérieures à la région de raccordement des deux arcs, les métaux sont miscibles en toute proportion, puisqu'au point de raccordement l'ordonnée exprime une égalité de composition des deux solutions et qu'au delà de ce point les ordonnées sont *imaginaires*.

La vérification a eu lieu pour le bismuth-zinc : à 850°, il y a autant de bismuth dissous que de zinc. La température critique est donc comprise entre 800° et 850° ; c'est ce que montre aussi clairement la figure.

Les courbes présentent la plus complète analogie avec celles qu'Alexejeff a tracées pour les liquides non miscibles. La formation des alliages est donc soumise aux lois de la dissolution des liquides. Il est bien entendu que ces lois ne sont pas exclusives de réactions chimiques qui peuvent s'accomplir, à des températures données, entre certains métaux. On ne doit pas perdre de vue non plus que la température critique, qui, pour les couples bismuth-zinc et plomb-zinc, se trouve au-dessus de 800° ou de 900°, peut se trouver, pour d'autres couples, plus près du point de fusion de l'alliage, voire au-dessous de ce point de fusion. On s'expliquera alors aisément la liquation et les anomalies observées dans la dilatation, la chaleur spécifique et d'autres propriétés dans la plupart des alliages.