

Réaction du carbonate de baryum et du sulfate de sodium sous l'influence de la pression ; W. SPRING.

J'ai eu l'honneur de faire part à la Société chimique, dans le courant de l'année dernière (1), des résultats obtenus en soumettant à des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères un mélange de sulfate de baryum et de carbonate de sodium. On se le rappelle, l'expérience a prouvé que ces corps entraient en réaction à la température ordinaire, bien qu'ils fussent tous deux à l'état solide.

La durée du contact intime provoqué par la pression entraine aussi comme facteur dans le résultat final. Ainsi, après une durée de vingt-huit jours, la quantité de carbonate de baryum, formée par la compression, était environ triple de celle engendrée dans le principe.

Ce fait ne pouvait s'expliquer que par la diffusion sèche des matières mises en contact. Il venait à l'appui des observations déjà faites par Sydney (2), Colson (3) et Violle (4) sur la diffusibilité de divers corps solides et en particulier par la diffusibilité du carbone.

J'ai complété aujourd'hui mes recherches par l'étude du phénomène inverse : celui de l'action du sulfate de sodium sur le carbonate de baryum. Cette question m'a paru mériter d'autant plus l'attention, que l'étude de phénomènes de ce genre paraît pouvoir être utilisée par les géologues pour l'explication de la formation de maintes roches. Ainsi G. Hughes a fait connaître, il n'y a pas longtemps (5), un événement curieux accompli sur l'une des îles de coraux de l'océan Indien. Le corail se serait transformé, sur une épaisseur notable, en phosphate de calcium par le contact prolongé du guano déposé à la surface de l'île par les oiseaux marins. Il est très probable que l'on observera encore beaucoup de phénomènes de ce genre.

J'ai fait usage de sulfate de sodium desséché complètement par la fusion ignée, réduit ensuite à l'état de poudre fine et exposé alors pendant plusieurs heures à une température de 160°. Le carbonate de baryum a été obtenu par précipitation et desséché également avec le plus grand soin.

Le mélange de ces corps, dans les proportions de 1 partie de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 44, p. 166.

(2) *BEIBLATTER*, t. 5, p. 172.

(3) *Comptes rendus*, t. 93, p. 74 et t. 94, p. 26.

(4) *Comptes rendus* t. 94, p. 28.

(5) *Quat. Journal of the geol. Society*, t. 41, p. 80.

BaCO³ pour 3 de Na²SO⁴, a été opéré en agitant pendant longtemps leurs poudres dans un flacon bien sec.

Comme dans mon précédent travail, j'ai étudié d'abord l'action de la pression seule, puis l'action de la pression et du temps, et enfin l'action de la pression de la température.

1° *Action de la pression seule.* — Après une compression du mélange, à 6000 atmosphères environ, pendant quelques instants, on trouve que 59.16 0/0 de la quantité de carbonate de baryum sont passés à l'état de sulfate de baryum.

Toutefois cette transformation n'est pas le produit exclusif de la pression. En effet, le mélange obtenu par agitation, mais non comprimé, analysé dans les mêmes conditions, a fourni déjà 49.79 0/0 de sulfate de baryum. En outre, en traitant un poids identique de carbonate de baryum par une solution de sulfate de sodium au titre de celle qui s'est produite dans le courant des analyses précédentes, j'ai obtenu déjà 40.29 0/0 de sulfate de baryum (1).

En tenant compte de ces circonstances, on est conduit à admettre que la simple agitation du carbonate de baryum sec avec le sulfate de sodium fournit déjà 49.79—40.29, soit 9.5 0/0 de sulfate de baryum ; ensuite, la compression en produit à son tour 9.37 0/0 (59.16—49.79).

J'ai tenu à m'assurer si cette réaction des corps solides à l'état de poudre pouvait être généralisée. A cet effet, j'ai agité, dans un flacon, du sulfure de cuivre et de l'azotate d'argent : il s'est produit à la longue un corps jaune que je n'ai pu analyser encore, parce qu'il se décomposait au contact de l'eau en sulfure d'argent et en azotate de cuivre.

Quoi qu'il en soit de cette lacune, la formation de ce corps jaune démontre déjà la réalité de la réaction. Je reprendrai cette étude qui exige, pour être bien faite, un appareil à agiter pouvant fonctionner d'une manière ininterrompue pendant longtemps. Je prie donc le lecteur de ne considérer ces quelques mots que comme une *prise de date*.

Revenons à notre sujet. Si l'on pulvérise le résultat d'une première compression pour soumettre la poudre obtenue à des compressions successives, on trouve qu'après trois compressions; la proportion de sulfate formé monte à 69.25 0/0 et après six com-

(1) Ce fait est connu. Il a été observé par plusieurs chimistes et surtout par Malaguti pendant ses recherches sur l'action des solutions de sels sur les sels insolubles.

pressions à 73.31 0/0. Ce résultat montre combien est grande l'influence du renouvellement des surfaces pendant l'acte chimique.

2° *Action de la pression et du temps.* — En abandonnant à eux-mêmes des cylindres obtenus par une, trois ou six compressions successives, la quantité de sulfate formé grandit, dans une certaine proportion, jusqu'à atteindre une limite qui paraît marquer le terme de la réaction. Le tableau suivant résume ces résultats.

NOMBRE des compressions.	0 JOUR.	7 JOURS.	14 JOURS.
0.....	49.79	48.95	49.47
1.....	59.16	63.91	64.66
3.....	69.25	74.98	77.38
6.....	73.31	80.68	80.31

Ainsi l'intensité de la réaction se maintient sensiblement la même pour le mélange non comprimé, tandis que pour le mélange comprimé, elle tend vers une limite, marquée par 80 0/0 environ, quel que soit le nombre des compressions ou la durée du contact. Ce résultat complète et corrobore l'observation faite dans mon précédent travail, à savoir : que la réaction du sulfate de baryum et du carbonate de sodium tend aussi vers une limite dans les mêmes circonstances.

On peut donc considérer comme établi, me paraît-il, qu'un état d'équilibre chimique se produit dans les réactions des corps solides entre eux comme dans les réactions des corps liquides. Les différences de propriétés de la matière, dans ses divers états d'agrégation, ne sont donc pas si profondes qu'on peut être porté à le croire d'abord. De l'état solide à l'état gazeux, il y aurait une évolution des caractères spécifiques de la matière, au point que ces états correspondraient plutôt à une idée subjective qu'à une réalité dans la nature.

On verra aussi, dans les faits mentionnés, une preuve de plus à l'appui de la diffusion sèche de la matière.

3° *Action de la pression et de la température.* — J'ai chauffé pendant six heures, à la température de 160°, des fragments des cylindres donnant les résultats réunis dans la dernière colonne du tableau précédent.

Le cylindre comprimé une fois seulement n'a plus donné, à mon grand étonnement, je dois le dire, que 34.66 0/0 de sulfate de baryum et le cylindre comprimé six fois, 46.38 0/0.

Si l'on tient compte du fait qu'en dehors de toute compression, et même d'un mélange préalable à sec, on obtient déjà au delà de 40 0/0 de sulfate de baryum, on est porté à conclure que la chaleur a détruit l'action de la pression. J'ai observé un fait semblable dans mon précédent travail. Le sens dans lequel marche la réaction paraît donc dépendre de la température. Il est bien connu d'ailleurs que si l'on fond un mélange de sulfate de baryum et de carbonate de sodium, en parties moléculairement égales, les deux tiers du sulfate passent à l'état de carbonate.

Quoi qu'il en soit, on ne peut considérer ce dernier point comme suffisamment élucidé. Je me propose d'y revenir prochainement.

(Laboratoire de la Faculté des sciences de Liège.)