

Sur la réaction chimique des corps à l'état solide.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XVI, p. 43, n^o 7, 1888.)

Je me suis assuré, il y a déjà quelques années (*), par un nombre d'expériences assez grand, que les corps solides jouissent de la faculté de se combiner quand ils se trouvent au contact intime sous l'influence d'une pression suffisante.

Cependant toutes les combinaisons chimiques ne se font pas également bien dans ces conditions. Les corps qui fournissent une combinaison dont le volume est plus petit que la somme des volumes des composants, réagissent avec une facilité plus grande. Par exemple, en comprimant du cuivre et du soufre, il se produit aisément du sulfure cuivreux (Cu^2S); dans ce cas, la condensation de la matière est telle que 138 volumes formés de $\text{Cu}^2 + \text{S}$ deviennent 100 volumes de Cu^2S .

En poursuivant ces recherches, j'ai été conduit à observer un fait curieux, qui tend à prouver que la matière solide jouit véritablement de la propriété de diffuser, comme les gaz et les liquides, mais avec une vitesse incomparablement moindre. Si l'on comprime, en effet, du sulfate de baryum et du carbonate de sodium, ou, inversement, du carbonate de baryum et du sulfate de sodium (**), la réaction commencée sous pression se continue lentement en dehors du compresseur et plus rapidement à chaud qu'à froid.

La pression n'intervient apparemment, dans ce phénomène, que pour réaliser le contact intime. Après, il se produit comme une *interpénétration* de la matière dont la vitesse paraît dépendre au plus haut degré de la température.

Dans un autre travail (*), j'ai montré, par l'étude des phénomènes thermiques des alliages de plomb et d'étain, que ces corps se décomposent lentement, au-dessous de leur point de fusion, de manière à devenir de simples mélanges mécaniques de leurs constituants, et inversement, qu'ils se forment, à l'état solide, à partir d'une température de 150° environ, aux dépens du mélange de leurs éléments. Le fait se vérifie parce que, pendant leur refroidissement, ces alliages abandonnent, depuis leur point de fusion jusque 150° environ, une quantité de chaleur plus grande que ne le prévoit le calcul basé sur la chaleur spécifique du plomb et de l'étain. Il se produit donc, dans la masse *solide* de ces métaux au contact, un véritable travail moléculaire; il y a comme une diffusion réciproque des métaux l'un dans l'autre.

Je me suis proposé de vérifier, par des expériences nouvelles, les conclusions que je viens de rappeler, à cause de leur importance pour la théorie de la matière. Je signalerai aujourd'hui quelques faits nouveaux, et je demanderai la permission de prendre date ensuite pour d'autres expériences dont l'exécution nécessitera un temps assez long, peut-être quelques années.

1^o J'ai mélangé de la limaille de cuivre avec du chlorure mercurique en poudre absolument desséché par la sublimation, et j'ai abandonné ce mélange dans un tube fermé en ayant soin de l'agiter de temps en temps, pour renouveler et multiplier les surfaces de contact.

La réaction des deux corps n'a pas tardé à se manifester; mais elle a progressé avec une très grande lenteur. Aujourd'hui, c'est-à-dire après un intervalle de quatre années, la réaction paraît terminée; elle a abouti à la formation de chlorure cuivreux et de chlorure mercurique. La moitié du chlore contenu dans le chlorure mercurique a donc diffusé lentement dans le cuivre. On remarquera

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

(**) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIV, p. 166, et t. XLVI, p. 299.

(*) Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain. (*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [3], t. XI, 1886.)

que cette réaction diffère, quant aux produits, de celle du cuivre sur une *solution* de chlorure mercurique qui donne, au moins au début, du chlorure cuivrique et du mercure à l'état libre.

2° J'ai mélangé de l'azotate de potassium en poudre, desséché au préalable par fusion, avec de l'acétate de sodium en poudre, privé également autant que possible de son eau de cristallisation par une fusion ignée. Le mélange a été abandonné sous un exsiccateur.

Comme les deux sels employés (KNO_3 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) ne sont absolument pas déliquescents, tandis que le produit de leur double décomposition l'est à un haut degré, il est très commode de s'assurer, au moins qualitativement, si la réaction a eu lieu ou non. Il suffit de porter le mélange à l'air : s'il devient humide d'une façon évidente, c'est qu'il y a réaction.

En fait, c'est bien là ce que j'ai pu constater. Après quatre mois de séjour seulement sous un exsiccateur, la combinaison est déjà assez avancée pour donner une masse dont la déliquescence ne laisse aucun doute.

J'ai tenu à m'assurer alors de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction. A cet effet, j'ai chauffé le mélange fraîchement préparé, au bain-marie, dans un tube en verre fermé, c'est-à-dire complètement à l'abri de l'air humide. Mon étonnement a été grand, je dois l'avouer, en trouvant toute la poudre fondue en une masse blanche, au bout de trois heures de chauffage environ. Si l'on se rappelle que l'acétate de sodium ne fond qu'à 319° et l'azotate de potassium à une température plus élevée encore, on ne pourra douter de la combinaison des deux corps. Il reste seulement à savoir s'il s'est produit véritablement une double décomposition dans le sens indiqué plus haut, ou bien une addition moléculaire, à point de fusion situé assez bas, combinaison de la nature des alliages. Ce qui me porte à admettre comme plus probable la première hypothèse, c'est que cette masse fondue et refroidie a manifesté, à l'air libre, une déliquescence qui ne le cédait guère à celle de l'acétate de potassium.

Ces expériences préliminaires manquent, à la vérité, de précision ; cependant, il me paraît qu'elles démontrent déjà assez la réaction des corps solides entre eux, dans des conditions ordinaires, pour engager à poursuivre des recherches en ce sens.

Je me propose de maintenir dans un état d'agitation continu des mélanges variés de corps en poudre, parfaitement secs, et de m'assurer des progrès de la réaction chimique après des intervalles de temps de plus en plus longs. Comme il n'est pas possible de prévoir la durée d'un travail de cette espèce, je demande la permission de prendre date au moyen des lignes précédentes.