

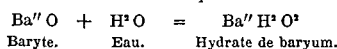
dans le fourneau même par la combustion du charbon.

On se sert de vases de porcelaine pour cette opération, parce que les vases de platine et de terre sont fortement attaqués et donnent un produit souillé soit par le platine, soit par la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et les autres matières dont les creusets de terre sont formés. Avec la porcelaine, le même inconvénient se présente, mais à un degré moindre. L'attaque des vases dont on se sert étant favorisée par la fusion de l'azotate de baryte, au début de l'opération, on a conseillé de mêler l'azotate avec un peu plus que son poids de sulfate de baryte, afin de l'empêcher de fondre; on peut avoir recours à cette méthode toutes les fois que la présence du sulfate de baryte ne nuit pas, comme, par exemple, lorsqu'on se propose de préparer de l'hydrate de baryum.

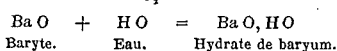
Enfin, si l'on se proposait d'obtenir de la baryte absolument pure, il faudrait calciner l'iodate de baryum, qui abandonne facilement son iode et les $\frac{1}{2}$ de son oxygène sans fondre et sans se boursoufler.

— *Hydrate de baryum.* $Ba'' H^2 O^2$ (anc. not. $Ba H O$), synonymes: *baryte caustique*, *oxyde de baryum hydraté*, *hydrate de baryte*. Lorsqu'on arrose de la baryte caustique avec de l'eau, cet oxyde et ce liquide se combinent en dégageant beaucoup de chaleur, et en augmentant beaucoup de volume. C'est généralement par ce moyen qu'on produit l'hydrate de baryum dans les laboratoires.

Formules atomiques.

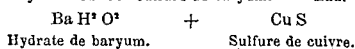
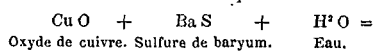


Formules équivalentes.

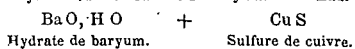
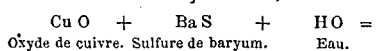


On peut cependant le préparer en faisant bouillir une solution de sulfure de baryum avec de l'oxyde de cuivre, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne précipite plus les sels de plomb en noir. On filtre alors; on concentre en évaporant, et on laisse refroidir la liqueur. L'hydrate barytique se dépose en cristaux. Dans cette réaction, le soufre du sulfure de baryum se porte sur le cuivre, et l'oxygène de l'oxyde de cuivre sert à oxyder le baryum.

Formules atomiques.



Formules équivalentes.



Un autre procédé, qui est excellent pour préparer l'hydrate de baryum, consiste à décomposer l'azotate de baryte par la soude. A cet effet, on fait une solution de soude de 1,10 à 1,15 de densité, que l'on mêle avec une quantité équivalente d'azotate de baryte finement pulvérisé. On maintient le mélange en ébullition pendant quelque temps, en y ajoutant de temps à autre de petites quantités d'eau pour faciliter la solution. Lorsque tout est dissous, on filtre le liquide bouillant et on le recueille dans un flacon que l'on bouche avec soin. Par le refroidissement, il se forme d'abondants cristaux d'hydrate de baryum. Ces cristaux, séparés de l'eau mère qui surnage sont ensuite exprimés à la presse et redissous dans l'eau bouillante, qui les abandonne de nouveau en se refroidissant. Deux ou trois pressions et cristallisations successives suffisent pour les avoir tout à fait purs.

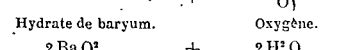
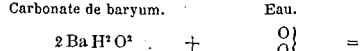
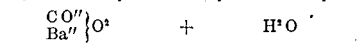
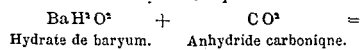
Au lieu d'azotate barytique, on pourrait employer, dans cette préparation, le chlorure de baryum, mais on préfère l'azotate parce qu'il donne naissance à de l'azotate sodique dans la double décomposition, et que, dans le cas où la purification du produit serait incomplète, l'azotate de sodium nuirait moins que le chlorure de sodium; qui pourrait souiller l'hydrate de baryum si l'on avait fait usage du chlorure de baryum pour le préparer.

L'hydrate de baryum cristallise par le refroidissement de sa dissolution saturée à chaud; en prismes incolores à quatre ou six pans terminés par des pyramides à quatre faces. Ces cristaux renferment huit molécules d'eau de cristallisation et répondent, par conséquent, à la formule $Ba H^2 O^2 + 8 aq$ (anc. not. $Ba O, H O + 8 H O$); ils se dissolvent dans 20 parties d'eau à 15° et dans 2 parties d'eau bouillante. Leur solution, connue sous le nom d'eau de baryte, a une réaction fortement alcaline, est très-caustique et absorbe l'anhydride carbonique de l'air en formant une couche de carbonate barytique qui nage à sa surface. Ces cristaux sont efflorescents lorsqu'on les abandonne dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique; ils abandonnent les sept huitièmes de leur eau de cristallisation et laissent une matière qui répond à la formule $Ba H^2 O^2 + aq$ (anc. not. $Ba O, H O + H O$), qui fond à 1000°, et qui, à la température rouge, abandonne le reste de

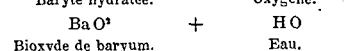
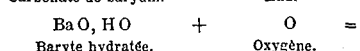
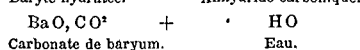
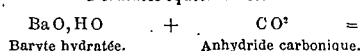
l'eau de cristallisation en laissant l'hydrate normal $Ba H^2 O^2$ (anc. not. $Ba O, H O$).

L'hydrate normal, lorsqu'on le chauffe seul, ne donne pas de baryte anhydre au-dessous de la chaleur rouge; mais lorsqu'on le chauffe dans un courant d'anhydride carbonique, il perd de l'eau et donne naissance à du carbonate de baryte; il se déshydrate également quand on le calcine dans un courant d'air, et il se transforme en bioxyde de baryum.

Formules atomiques.



Formules équivalentes.



L'hydrate de baryum est fort employé comme réactif dans les laboratoires; on s'en sert pour doser l'anhydride carbonique, pour précipiter les oxydes métalliques et pour séparer la magnésie des alcalis. M. Wurtz l'a employé avec avantage pour déterminer les quantités d'un acide quelconque qui se forme lorsqu'on saponifie un éther composé. Il chauffe, à cet effet, dans des tubes scellés, l'éther composé avec un excès d'hydrate de baryte. Quand la décomposition est complète, deux cas peuvent se présenter: l'acide formé donne un sel de baryum insoluble, ou il forme avec le métal un sel soluble. Dans le premier cas, le sel insoluble se trouve déposé au fond du tube; on n'a qu'à le recueillir, le laver, le sécher et le peser; dans le second cas, on fait passer un courant d'anhydride carbonique à travers la liqueur que le tube contient; tout le baryum qui est resté à l'état d'hydrate se précipite, tandis que celui qui est passé à l'état de sel reste dissous. On filtre, on lave le précipité, on réunit les eaux de lavage à la liqueur et l'on dose le baryum que cette dissolution renferme, par le procédé que nous indiquerons en nous occupant du dosage de ce métal. Du poids du baryum on déduit celui de l'acide devenu libre pendant la saponification de l'éther.

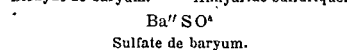
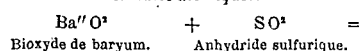
Bioxyde de baryum. $Ba O^2$ (même formule dans les deux notations). On obtient ce corps en chauffant de la baryte anhydre ou de l'hydrate de baryum, au rouge sombre, dans un courant d'oxygène ou d'air exempt d'anhydride carbonique. La baryte anhydre convient mieux que l'hydrate de baryum, parce que ce dernier corps se fond et devient ainsi moins apte à absorber l'oxygène. On peut cependant faciliter cette absorption en mêlant l'hydrate avec de la chaux ou de la magnésie, parce que ces corps s'opposent à la fusion et entretiennent la porosité de la masse. On peut encore préparer le bioxyde de baryum en arrosant de la baryte, portée au rouge, avec de petites portions successives de chlorate de potasse, jusqu'à ce que l'on ait employé un poids de ce sel égal à quatre fois celui de la baryte. On lave ensuite avec de l'eau pour séparer le chlorure de potassium qui prend naissance dans la réaction, et il reste du bioxyde de baryum à l'état d'hydrate.

Le bioxyde de baryum se présente sous la forme d'une poudre grise, un peu moins soluble que la baryte anhydre. Au rouge blanc, il perd la moitié de son oxygène et se convertit en baryte. Il perd également la moitié de son oxygène lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant de vapeur d'eau. Le produit est alors de l'hydrate de baryum. La propriété qu'a la baryte d'absorber l'oxygène lorsqu'on la chauffe au rouge dans un courant d'air, et d'abandonner ensuite cet oxygène lorsqu'on élève encore la température en faisant passer un courant d'eau sur l'oxyde, a été utilisée par M. Boussingault pour extraire l'oxygène de l'air par une méthode continue. A cet effet, il place dans un tube de porcelaine de l'hydrate de baryum mêlé de chaux, et chauffe le tube au rouge, en ayant soin de le faire traverser par un courant d'air débarrassé d'acide carbonique, courant qu'il produit au moyen d'un aspirateur. Dès que la conversion de l'hydrate en peroxyde est complète, on arrête l'arrivée de l'air dans le tube à travers lequel on dirige de la vapeur d'eau, pendant qu'on en élève la température, et l'on procède ainsi tant qu'il continue à se dégager de l'oxygène. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on abaisse la température, on remplace le courant de vapeur par un courant d'air, et l'on continue ainsi indéfiniment à oxyder la baryte aux dépens de l'air et à la réduire au moyen de la chaleur et de la vapeur d'eau. Au lieu d'hydrate de baryum, on pourrait employer

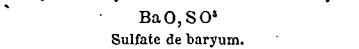
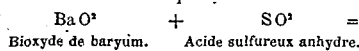
la baryte anhydre et décomposer le bioxyde formé au moyen de la chaleur seule sans l'aide de la vapeur d'eau; mais on serait alors obligé d'élever beaucoup plus la température, et si la baryte renfermait des traces de silice et d'alumine, ce qui arrive souvent, elle ne tarderait pas à se transformer en une masse dure, demi-vitrifiée, qui n'absorberait plus l'oxygène qu'avec difficulté.

Le bioxyde de baryum est décomposé par le charbon, le phosphore, le soufre et l'hydrogène, à la chaleur rouge, et par l'acide sulfhydrique à la température ordinaire. Chauffé sur une lampe à alcool à large flamme, dans un courant d'oxyde de carbone, il devient incandescent, et l'on voit de petites flammes qui s'élèvent à sa surface et qui proviennent probablement de l'oxygène abandonné par le bioxyde encore indécomposé. Un phénomène du même genre, mais beaucoup plus brillant, se manifeste lorsqu'on chauffe le bioxyde de baryum dans l'anhydride sulfureux; il se produit alors du sulfate de baryum par addition directe.

Formules atomiques.

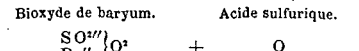
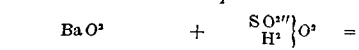


Formules équivalentes.

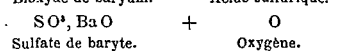
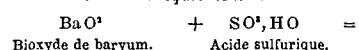


Lorsqu'on traite le bioxyde de baryum par l'acide sulfurique concentré et qu'on aide la réaction en chauffant légèrement, il se dégage de l'oxygène, en même temps qu'il se forme du sulfate barytique.

Formules atomiques.



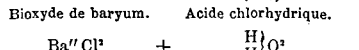
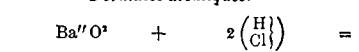
Formules équivalentes.



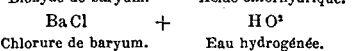
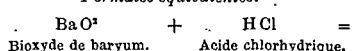
Si la température ne dépasse pas 500°, une portion de l'oxygène est à l'état d'azote; mais si elle atteint 700°, on n'obtient plus que de l'oxygène ordinaire. Lorsqu'on projette du bioxyde de baryum dans de l'eau, il se diffuse dans ce liquide et forme un hydrate qui a probablement pour formule $Ba O^2 + 6 aq$ (anc. not. $Ba O^2 + 6 H O$); cet hydrate se dépose en écailles cristallines lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à de l'eau de baryte concentrée. Il est légèrement soluble dans l'eau chaude et se décompose dans l'eau bouillante en oxygène, qui se dégage, et en hydrate de baryum, qui reste dissous.

Le peroxyde de baryum anhydre et le peroxyde hydraté se dissolvent tous les deux dans l'acide chlorhydrique, en donnant de l'eau oxygénée et sans dégager d'oxygène.

Formules atomiques.



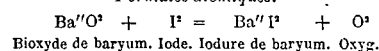
Formules équivalentes.



Quand on mêle le peroxyde de baryum avec de l'eau acidulée, en présence de l'oxyde d'argent, du peroxyde de manganèse ou du peroxyde de plomb, il se dégage de l'oxygène, et l'oxyde de baryum, aussi bien que l'autre oxyde métallique, se trouve réduit, de sorte que le bioxyde de baryum agit ici à la manière d'un corps réducteur. V. EAU OXYGÉNÉE.

L'oxyde, le sulfate ou le carbonate d'argent, introduits dans une solution acide de peroxyde de baryum, sont en partie réduits à l'état d'argent métallique; mais la quantité d'oxygène dégagée est toujours inférieure à la moitié de celle qui se trouve dans le peroxyde. La proportion du métal réduit augmente quand la quantité du sel d'argent devient plus considérable, et diminue quand la température s'élève. Une faible quantité d'un composé argenteux ou de toute autre substance semblable, peut décomposer des quantités considérables de peroxyde de baryum. L'iode décompose une quantité de ce corps strictement équivalente au poids de l'iode employé, en mettant en liberté l'oxygène.

Formules atomiques.



— *Sulfures de baryum.* On a décrit jusqu'à ce jour un protosulfure de baryum $Ba'' S$, un sulfhydrate de baryum $Ba'' \left\{ \frac{H}{S} \right\}$, un trisulfure de baryum $Ba S''' S$ et un pentasulfure de baryum $Ba S'''' S$.

Protosulfure de baryum $Ba S$ (anc. not. $Ba S$). On prépare ce corps soit en faisant passer de l'acide sulfhydrique ou du sulfure de carbone en vapeurs sur de la baryte chauffée au rouge, soit en réduisant le sulfate de baryte dans un courant d'hydrogène ou d'hydrogène carboné. Ces deux procédés fournissent un produit pur. Toutefois, lorsqu'il s'agit de préparer du sulfure de baryum sur une grande échelle, dans un but industriel, on préfère calciner le sulfate de baryte natif avec du carbone bien pulvérisé. Il est avantageux d'ajouter des résidus, des huiles ou de l'amidon au mélange, pour lier la masse et produire une fusion partielle. Une méthode bien préférable, cependant, consiste à fondre le sulfate avec un tiers de son poids de matières bitumeuses, et à chauffer le tout au rouge, pendant une heure, dans un creuset. La matière goudronneuse pénètre alors complètement le mélange, et chaque parcelle de sulfate se trouve en contact avec l'agent réducteur. On peut encore calciner un mélange de 100 parties de spath pesant, 200 parties de sel commun et 15 parties de charbon en poudre, dans un fourneau à réverbère. Le chlorure de sodium sert ici à mettre la masse en fusion et à faciliter la réaction.

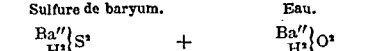
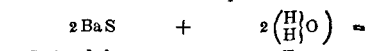
De quelque manière que l'on ait opéré, le sulfure de baryum reste mélangé avec un excès de charbon et de sulfate de baryte indécomposé; on l'extrait en épuisant la masse refroidie par l'eau bouillante, filtrant et laissant cristalliser le sel par refroidissement.

Le sulfure de baryum se présente en une masse blanche d'une odeur hépatique et de saveur alcaline. Il est facilement soluble dans l'eau. Exposé à l'air, il absorbe simultanément l'eau et l'anhydride carbonique, et se convertit en carbonate de baryum, en dégageant de l'acide sulfhydrique. Si on le chauffe au contact de l'air, il s'oxyde lentement; mais si on le porte au rouge dans une atmosphère de vapeur aqueuse, il se transforme en sulfate barytique, et de l'hydrogène est mis en liberté.

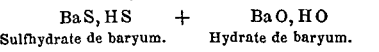
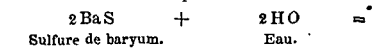
Le sulfure de baryum en solution dans l'eau est facilement décomposé, à l'ébullition, par les oxydes de cuivre, de fer, etc., avec formation d'hydrate de baryum et d'un sulfure de cuivre, de fer, etc. Tous les acides et même les anhydrides acides faibles, comme l'anhydride carbonique, le convertissent en sels de baryum et mettent en liberté de l'hydrogène sulfuré. Le chlore, le brome, l'iode précipitent le soufre du sulfure de baryum, et donnent un chlorure, un bromure et un iodure de ce métal. Il résulte de ces diverses réactions que, soit à cause de la facilité avec laquelle il se laisse attaquer, soit à cause du peu de peine qu'on a à le produire, le sulfure de baryum sert généralement de matière première pour préparer les autres composés de baryum.

Le sulfure impur, tel qu'il est obtenu par la calcination du spath pesant avec une matière carbonée, acquiert la propriété de briller dans l'obscurité lorsqu'il a été exposé pendant quelque temps aux rayons solaires. On l'a appelé pour cette raison *phosphore de Bologne*. En présence de l'eau, le protosulfure de baryum se convertit en un mélange d'hydrate et de sulfhydrate de baryum.

Formules atomiques.



Formules équivalentes.



La quantité de substances qui subit cette double décomposition varie avec la température de l'eau.

Lorsqu'on chauffe le sulfure de baryum impur, obtenu par la calcination du sulfate, pendant 24 heures, dans un vase scellé, avec une quantité d'eau insuffisante pour tout dissoudre, et qu'on répète l'opération un grand nombre de fois, on remarque que les diverses solutions que l'on obtient présentent des caractères différents. Les deux premières sont d'un jaune pâle; sous l'influence de l'acide chlorhydrique elles donnent un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré et un dépôt de soufre; elles forment dans la solution des sels de manganèse, un précipité couleur de chair, en même temps que de l'acide sulfhydrique se dégage. Ces réactions démontrent que la liqueur renferme à la fois du sulfhydrate et du polysulfure de baryum. La troisième solution se comporte comme celles qui renferment du protosulfure de baryum avec un léger excès d'hydrogène sulfuré. La quatrième renferme aussi