

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

A. LAMY

Le thallium et ses principaux composés

Annales scientifiques de l'É.N.S. 1^{re} série, tome 2 (1865), p. 71-144

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1865_1_2__71_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1865, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

LE THALLIUM ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS,

PAR A. LAMY,

PROFESSEUR DE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

INTRODUCTION.

Une des découvertes les plus belles et les plus fécondes dont les sciences physiques se soient enrichies depuis un demi-siècle est la nouvelle méthode d'analyse, dite *spectrale*, que MM. Bunsen et Kirchhoff ont publiée dans le courant du mois d'avril 1860. Cette méthode, capable de faire découvrir dans les produits naturels des traces de métaux que l'analyse ordinaire était impuissante à signaler, est fondée, comme on sait, sur ce fait capital, savoir : les vapeurs incandescentes des composés métalliques introduits dans une flamme décèlent toujours, dans le spectre de cette flamme, la présence et la nature du métal par des raies transversales brillantes, plus ou moins nombreuses et visibles, caractérisées par leur position respective, leur netteté ou leur diffusion, leur nombre et leur coloration.

Préparée par les recherches antérieures de plusieurs savants, entre autres Brewster, Herschel, Talbot, Miller, Wheatstone, Masson, Foucault, Plücker et Swan, la nouvelle méthode n'a été réellement constituée et rendue pratique que par les beaux et savants travaux des deux illustres professeurs de Heidelberg. De plus, elle a eu, presque à sa naissance, cette immense bonne fortune de prouver toute la puissance du secours qu'elle apportait aux investigations de la science, en révélant l'existence de deux métaux nouveaux, le *cæsium* et le *rubidium*, révélation dont elle devait recevoir le plus grand retentissement en même temps que la plus éclatante consécration.

Une découverte de même nature, plus récente, celle du *thallium*, est venue confirmer pour la troisième fois, dans le court espace de deux années, la fécondité et la généralité de la méthode nouvelle.

Ce sont les travaux dont ce dernier métal a été l'objet que nous nous proposons de faire connaître ici.

HISTORIQUE.

Au mois de mars 1861, un chimiste anglais, M. W. Crookes, annonçait dans le *Chemical News* qu'un dépôt sélénifère du Hartz, soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une ligne verte caractéristique, et il concluait des expériences

auxquelles il avait soumis le dépôt, que cette raie verte décelait l'existence d'un nouvel élément appartenant probablement au groupe du soufre.

Le 18 mai suivant, M. Crookes publiait une seconde Note intitulée : *Nouvelles remarques sur le corps supposé un nouveau métalloïde*. Dans cette Note, l'auteur proposait pour l'élément nouveau le nom prévisionnel (*provisional*) de *thallium*, du mot grec *θαλλος*, ou du latin *thallus*, fréquemment employé pour exprimer la belle teinte verte d'une végétation jeune et vigoureuse. Il avait rencontré cet élément en grande abondance, disait-il, dans un échantillon de soufre de Lipari. Enfin il indiquait le procédé par lequel il pensait l'avoir isolé des corps étrangers auxquels il était associé. Ce procédé consistait à obtenir finalement une liqueur alcaline que l'on précipitait par l'hydrogène sulfuré.

« Je suis porté à penser, dit M. Crookes en terminant sa Note, que la poudre noire précipitée est le thallium lui-même, sans mélange d'aucun autre corps, et réduit de l'oxyde par l'hydrogène sulfuré. Ceci, toutefois, n'est qu'une simple conjecture, parce que la quantité de précipité que j'ai obtenue est trop faible pour établir ce point expérimentalement. »

On verra plus loin, par les propriétés du nouvel élément, que le précipité noir, obtenu à l'aide de l'hydrogène sulfuré, n'était pas du thallium.

Ces deux Notes sont les seules publications qui aient été faites sur le nouvel élément jusqu'au mois de mai 1862. Le 2 mai de cette année, j'annonçai à la Société impériale des Sciences de Lille que j'avais aperçu la raie verte de M. Crookes dans un dépôt des chambres de plomb de l'usine de M. Kuhlmann, à Loos, où l'on fabriquait l'acide sulfurique par la combustion de pyrites belges; et, à la séance suivante, c'est-à-dire le 16 mai, j'étais assez heureux pour présenter à la Société le nouvel élément, non pas sous la forme d'une poudre noire plus ou moins analogue au sélénium ou au tellure, mais à l'état et avec toutes les propriétés caractéristiques d'un véritable métal. Les précédentes dates sont authentiques, incontestables et incontestées. Il ne saurait donc y avoir le moindre doute sur mes droits à la découverte de la nature métallique du thallium et de ses propriétés essentielles (1).

ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION (2).

Le thallium est en réalité très-répandu dans la nature; mais il y est disséminé en quantités si petites, que l'on ne doit pas s'étonner que son existence soit restée

(1) Ces droits ont reçu la haute sanction de l'Académie des Sciences, qui a approuvé les Conclusions du Rapport de M. Dumas sur nos recherches. Voyez le Rapport à la suite de cette Notice et la *Note historique*.

(2) Sur ce sujet, consulter les sources suivantes : *Journal of the Chemical Society*, 2^e série, vol. II. *On Thallium*. Ce travail de M. Crookes contient l'ensemble de ses publications sur le thallium jusqu'au

ignorée jusqu'à ce jour. On le rencontre principalement associé avec le soufre, soit dans des sulfures natifs, comme dans certains échantillons de Sicile et de Lipari; soit dans des sulfures métalliques, en particulier dans les sulfures de fer que l'on nomme *pyrites*. Je citerai notamment les pyrites belges de Theux et d'Oneux, de Namur et de Philippeville, celles d'Alais dans le Gard, et certaines pyrites cuivreuses d'Espagne. Je l'ai trouvé aussi dans un échantillon provenant des environs de Nantes, et dans des pyrites blanches de Bolivie, en Amérique. Je ne l'ai pas rencontré dans les pyrites de Chessy, près de Lyon, non plus que dans une douzaine d'échantillons minéralogiques de diverses parties de l'Europe. Des calcopyrites, des cuivres gris, des galènes, sept ou huit échantillons de soufre natif de plusieurs provenances, des séléniures du Hartz, des composés naturels de tellure ne m'en ont présenté aucune trace.

Je dois d'ailleurs faire observer que de résultats négatifs obtenus sur de petits fragments isolés, on ne saurait conclure à l'absence absolue du thallium dans la masse ou les terrains d'où ces fragments ont été tirés. Ainsi je n'ai pas trouvé le nouvel élément dans divers échantillons de soufre de Sicile, et pourtant j'en ai reconnu des traces non douteuses dans des cendres provenant de la combustion de grandes quantités de soufre ayant cette origine.

J'ajouterai que M. Crookes a signalé la présence du thallium dans du soufre de Lipari et dans des échantillons de blende, de calamine et de sulfure de cadmium de la Nouvelle-Montagne, en Belgique; que M. Boettger l'a trouvé dans des pyrites du Rammelsberg et dans un mélange salin provenant des eaux mères des salines de Nauheim; M. Mulder, dans une eau minérale de Java; M. Bischoff, dans un échantillon de pyrolusite de provenance inconnue; M. Herapath, dans certaines préparations médicinales de bismuth; enfin, M. Schroetter, dans la lépidolithe de Moravie et dans le mica de Zinnwald (Bohême).

Le prix élevé du soufre ayant conduit dans ces dernières années les fabricants d'acide sulfurique à le remplacer par le soufre des sulfures, on a brûlé des pyrites par centaines de mille kilogrammes, et l'on a produit du même coup de véritables minerais thallifères contenant jusqu'à $1\frac{1}{2}$ pour 100 de métal.

Brûlée dans des fours appropriés, la pyrite donne naissance, entre autres produits, à du gaz sulfureux, des acides sélénieux, arsénieux et de l'oxyde de thallium, qui sont entraînés jusque dans la première chambre de plomb avec des poussières ferrugineuses. Dans cette première chambre, si elle n'a d'autre commu-

mois de mai 1864. — *Journal für praktische Chemie*, LXXXVIII, LXXXIX, XC, XCI. — *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, années 1863, 1864. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXXVI, CXXVII, CXXIX. — *Académie de Vienne*, 1863. — *Société impériale des Sciences de Lille*, 2^e série, t. IX; 1862. — *Annales de Chimie et de Physique*, année 1863, avril. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV.

nication avec les suivantes que le conduit des gaz, comme dans les usines de M. Kuhlmann (1), se dépose et s'accumule l'oxyde, et par suite le sulfate d'oxyde de thallium, avec des sulfates de plomb, de fer, et les autres corps étrangers provenant de la pyrite. Mais si le mouvement de circulation de l'acide est possible à travers les chambres, comme cela a généralement lieu lorsqu'on brûle du soufre, le thallium est entraîné, disséminé dans la masse totale de l'acide produit, et les dépôts de sulfate n'en renferment plus que des quantités insignifiantes (2).

Je ne crois pas exagérer en estimant à $\frac{1}{100000}$ au moins la quantité du nouveau métal contenu dans les pyrites de la nature de celles qui étaient brûlées dans l'usine de M. Kuhlmann à Loos, et à $\frac{1}{100}$ environ la proportion que renfermaient les boues de la première chambre. Je vais indiquer maintenant comment on peut extraire le thallium de ces dépôts, par deux procédés que j'ai successivement employés.

Le premier consiste à traiter le minerai (boues de la première chambre) par l'eau régale avec le concours de la chaleur, puis de lessiver le produit. A cet effet, on place les boues dans des terrines en grès, avec une proportion d'eau régale en excès, sur les fours mêmes où s'opère la combustion des pyrites. On a soin de remuer fréquemment le mélange. Au bout de quelques jours, lorsque l'excès d'acide est à peu près complètement vaporisé, on procède au lessivage de la matière dans une cuve en bois, au moyen d'un courant de vapeur. On a soin de n'employer qu'une quantité d'eau relativement petite. Lorsque la lessive est bouillante, on arrête le courant de vapeur, on laisse refroidir quelques minutes pour permettre aux substances tenues en suspension de se déposer en grande partie, et la liqueur surnageant le dépôt est filtrée rapidement. En se refroidissant elle abandonne la plus grande partie du thallium qu'elle renferme sous la forme de paillettes jaunes de sesquichlorure. La partie non filtrée est encore lessivée une ou deux fois, selon sa richesse en chlorure. Enfin tout le sesquichlorure obtenu est transformé en sulfate et soumis aux traitements indiqués plus bas pour avoir le thallium pur.

Ce mode de préparation vaut mieux que celui que j'ai indiqué dans mon premier Mémoire, et dans lequel je faisais usage du gaz sulfureux. Il est d'ailleurs facilement applicable en petit, en opérant dans des capsules de porcelaine.

Au lieu de traiter les dépôts des chambres de plomb par l'eau régale, il sera toujours préférable, en grand, d'appliquer la méthode que je vais faire connaître.

J'avais d'abord pensé et dit qu'il suffisait de neutraliser par la litharge, ou, plus

(1) Cette disposition d'appareils peut expliquer, d'après M. Kuhlmann, pourquoi M. Berthier n'a pas trouvé de thallium dans les dépôts des chambres de plomb d'un grand nombre de fabriques d'Allemagne.

(2) Le thallium passe alors dans l'acide sulfurique du commerce et doit se retrouver naturellement dans cet acide et ses produits dérivés, comme la soude et l'acide chlorhydrique; de même qu'on le rencontre dans les cuivres du commerce (Crookes), préparés à l'aide de pyrites cuivreuses.

économiquement, par la chaux, les dépôts toujours fortement imprégnés d'acide sulfurique, puis de les laver trois ou quatre fois successivement avec le quintuple environ de leur poids d'eau bouillante. Les liqueurs réunies étaient évaporées aux $\frac{9}{10}$ à peu près dans une chaudière de fonte, et, dans le liquide refroidi et clair, on versait de l'acide chlorhydrique qui précipitait la plus grande partie du thallium à l'état de protochlorure.

Mais ayant reconnu que ce mode d'opérer me donnait un rendement notablement plus faible que le précédent à l'eau régale, je recherchai les causes de son infériorité, et je reconnus qu'une partie du thallium existait dans les boues à l'état de composés peu solubles, tels que chlorure et iodure; ce qui n'a d'ailleurs rien d'étonnant pour qui connaît la fabrication de l'acide sulfurique. Dès lors je modifiai la méthode d'extraction de la manière suivante.

On calcine directement les boues dans un four semblable aux fours à soude. On transforme ainsi les composés insolubles en sulfate soluble, et l'on évite en même temps l'emploi de la chaux qui donne toujours des masses trop volumineuses et difficiles à lessiver.

C'est dans les eaux de lavage de la matière calcinée que l'on verse de l'acide chlorhydrique pour précipiter le thallium à l'état de protochlorure. On retire d'ailleurs la plus grande partie du thallium, restant dans le liquide clair, au moyen du zinc. Le protochlorure, purifié comme je vais l'indiquer, sert à produire du sulfate de thallium pur, lequel est employé directement à l'extraction du métal.

Après avoir lavé ce protochlorure avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, qui dissout moins de sel que l'eau pure, on le sèche, puis on le décompose, avec le concours de la chaleur, par le tiers de son poids d'acide sulfurique concentré. La décomposition étant assez difficile, il est nécessaire, pour l'avoir complète, de soutenir le feu jusqu'à ce qu'on obtienne un abondant dégagement de vapeurs d'acide sulfurique. Le sulfate acide fondu résultant est dissous dans vingt à vingt-cinq fois autant d'eau, et soumis à l'action d'un courant de gaz sulfhydrique qui précipite seulement le plomb, le mercure (1) ou l'argent. On filtre la liqueur, on l'évapore aux trois quarts et l'on abandonne au refroidissement pour cristalliser.

On peut obtenir immédiatement du thallium impur, en le précipitant sur des lames de zinc plongées dans les eaux de lavage concentrées. Mais ce thallium doit être transformé en sulfate acide, redissous, enfin purifié, ainsi que le précédent, par un second traitement tout à fait semblable à celui que nous avons indiqué, savoir : précipitation par l'acide chlorhydrique et lavage du chlorure, décomposition par l'acide sulfurique, purification par le gaz sulfhydrique et cristallisation du sulfate. Deux opérations successives de cette nature et deux ou trois cristalli-

(1) Les dépôts d'où j'ai extrait le thallium renfermaient toujours un peu de mercure.

sations dans l'eau distillée donnent du sulfate qu'on peut regarder comme parfaitement pur.

On comprend, en effet, que par l'acide chlorhydrique versé dans une dissolution de sulfate, on ne peut précipiter que les chlorures insolubles, c'est-à-dire ceux de thallium, de plomb, de mercure ou d'argent, le lavage enlevant d'ailleurs les sels solubles de tous les autres métaux. Ensuite, par l'action du gaz sulfhydrique sur la dissolution un peu acide, on isole tous les métaux dont les chlorures sont insolubles, ou, précisément, les seuls métaux, comme le plomb, le mercure et l'argent, dont les chlorures pouvaient accompagner celui de thallium.

Le sulfate, obtenu à l'état de pureté, sert à produire la plupart des autres combinaisons du nouveau métal, soit en préparant d'abord l'oxyde, puis le carbonate, soit en isolant le thallium pour le soumettre à l'action directe des divers agents chimiques.

Quant au métal lui-même, on l'extrait de l'une de ses combinaisons par l'électricité, le zinc, le charbon ou l'hydrogène.

Avec la pile, il suffit de quelques éléments Bunsen pour décomposer aisément le carbonate, le sulfate, le nitrate et même le sesquichlorure. C'est de ce sesquichlorure jaune que j'ai extrait le thallium pour la première fois par un courant électrique. On doit naturellement, selon la nature du composé, faire usage d'électrodes en platine ou en charbon.

— Avec le zinc, la réduction est spontanée et des plus faciles. On plonge dans une dissolution de sulfate ou de nitrate un peu acide des baguettes cylindriques de zinc pur. On voit alors le thallium former des gaines cristallisées non adhérentes aux baguettes; il est détaché, lavé pendant quelques heures dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis lavé de nouveau dans l'eau pure. On peut, comme je l'ai pratiqué dans mes premiers travaux, l'éponger sur du papier buvard, le sécher en partie par compression, puis le fondre dans un creuset de porcelaine ou de fer avec du cyanure de potassium, ou dans un tube de verre traversé par un courant de gaz hydrogène.

— Mais aujourd'hui je préfère, après avoir bien lavé le thallium, le placer dans un creuset de fer ou de fonte, le comprimer fortement avec un marteau ou un pilon, puis le fondre immédiatement. Par la compression ou le martelage, on amène aisément le métal mou à un degré de condensation moléculaire très-voisin de l'état naturel, et l'on n'éprouve pas de pertes sensibles à la fusion, tandis que par une dessiccation préalable, une partie notable du métal s'oxyde et est perdue pour la révivification, malgré l'emploi de poussière de charbon.

Le zinc peut séparer aussi le thallium de son protochlorure fondu, à la façon dont il réduit le chlorure d'argent.

Le même protochlorure est décomposé vivement par le potassium ou le sodium

à une température peu élevée. Le thallium obtenu dans ce cas n'est pas pur, il retient du métal alcalin.

Enfin le charbon et l'hydrogène peuvent réduire, le premier le carbonate et les oxydes de thallium, le second les oxydes seulement, tous deux avec le concours de la chaleur. Dans le premier cas, on ne doit faire intervenir que la quantité à peu près théorique de charbon nécessaire, si l'on veut obtenir le métal en gouttelettes capables de se rassembler en une seule masse; et encore, ces gouttelettes ne se réunissent-elles jamais complètement, quand on opère sur de petites quantités de matière.

Dans le deuxième cas, l'hydrogène isole bien à la vérité le métal; mais cette opération n'est ni facile ni complète. D'une part, l'oxyde supérieur, si c'est sur lui que l'on opère, est ramené à l'état de protoxyde; d'autre part, le protoxyde fond, adhère au verre ou à la porcelaine dont il prend la silice, et enfin se volatilise partiellement, entraîné par l'hydrogène. La réduction par l'hydrogène est sans doute un moyen excellent pour préparer le thallium chimiquement pur; mais on l'obtient à un état de pureté tout aussi grand, à l'aide de la pile électrique. Il suffit d'avoir la précaution de décomposer du sulfate de thallium parfaitement pur et de ne se servir que d'électrodes en platine.

MM. Crookes, Böttger et Werther ont publié divers procédés d'extraction du thallium plus ou moins simples et économiques, mais dont aucun ne nous paraît aussi avantageux que le dernier que nous avons proposé. La plupart de ces procédés ne sont d'ailleurs que des modifications de ceux que nous avons donnés dans nos premières publications, et appropriés à la nature des dépôts des fours à pyrites ou en général des substances complexes contenant du thallium. M. Werther, après une série de traitements successifs par la soude, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide sulfurique et l'iodure de potassium, fond l'iodure de thallium avec du cyanure de potassium. Ce moyen lui paraît préférable à la précipitation du métal par le zinc, parce que, dit-il, le moment précis où cette précipitation est complète est difficile à saisir. Sans me rendre bien compte de cette préférence, je puis dire en tout cas que ce procédé de M. Werther n'est guère économique et ne saurait être appliqué en grand.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU THALLIUM.

Le thallium présente tous les caractères d'un véritable métal, et, par la plupart de ses propriétés physiques, se rapproche beaucoup du plomb. Doué d'un vif éclat métallique dans une coupure fraîche, il paraît jaune lorsqu'on le frotte contre un corps dur; mais cette teinte est due à une oxydation, car le métal qui vient d'être isolé par la pile électrique au sein d'une dissolution aqueuse, ou fondu dans un cou-

rant d'hydrogène, est blanc, avec une nuance gris-bleuâtre qui rappelle l'aluminium.

Le thallium est très-mou, peu tenace, mais très-malléable. On le lamine aisément, sans déchirure, sous la forme de rubans ayant seulement quelques millièmes de millimètre d'épaisseur; mais on ne l'étire à la filière qu'avec beaucoup de précautions. Il peut être rayé par l'ongle et coupé facilement au couteau. Il tache le papier en laissant des traces à reflets jaunes. Sa densité à la glace fondante est 11,862. M. Lucien de la Rive, en prenant la densité par rapport à l'huile de naphte sur un échantillon de métal que nous avons préparé, a obtenu le même nombre que nous. D'après le même savant, les actions mécaniques du marteau et de la filière déterminent une faible diminution de densité.

Le thallium fond à 290 degrés environ du thermomètre centigrade et ne se volatilise qu'au rouge blanc. Les lingots obtenus par fusion ont une texture cristalline visible à leur surface quand on a soin de les mettre dans l'eau pour dissoudre la pellicule d'oxyde ou de carbonate qui les recouvre, et qui est attestée dans leur masse par le cri qu'ils font entendre quand on les plie.

Pour chaleur spécifique, nous avons obtenu comme moyenne déduite de deux expériences, par la méthode de M. Regnault, le nombre de 0,0325; M. Regnault lui-même a trouvé 0,0335.

La conductibilité pour l'électricité, déterminée par MM. Mathiessen et Vogt (1) sur deux échantillons de thallium que j'avais mis à leur disposition, peut être représentée par 9,4 à la température zéro, celle de l'argent étant 100; et la différence de conductibilité à zéro et à 100 degrés est égale à 31,7 pour 100. Le premier de ces résultats est peu différent de celui que donne le plomb, dont la conductibilité électrique est 8,5; mais le second sépare complètement le thallium des métaux proprement dits, tels que le plomb, le zinc, l'étain, le cadmium, pour le rapprocher des métaux alcalino-terreux.

D'après M. Lucien de la Rive, qui a fait un travail analogue à celui de MM. Mathiessen et Vogt (2), le coefficient de conductibilité électrique du thallium serait seulement 8,64, c'est-à-dire presque identique à celui du plomb, et le coefficient de résistance avec la température égal à 0,0038, nombre compris dans les limites entre lesquelles se trouvent, pour la plupart des métaux lourds, les valeurs de ce coefficient, mais différant notablement de celui trouvé par MM. Mathiessen et Vogt.

Enfin le thallium et ses composés sont diamagnétiques. Un cristal de sulfate, suspendu entre les faces polaires de l'appareil de Faraday, prend la direction équatoriale. Un petit cylindre du métal lui-même s'oriente aussi transversalement sous l'influence magnétique. Dans ces expériences, on remarque que les effets d'induc-

(1) *Transactions philosophiques*; mars 1863.

(2) *Comptes rendus*, t. LVI; mars 1863.

tion développés dans le thallium par la rupture et la fermeture du circuit de la pile sont très-peu intenses, analogues à ceux qu'on observe dans le plomb, et permettent par conséquent de ranger cet élément parmi les métaux mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur. Un essai de mesure directe de conductibilité pour la chaleur que j'avais tenté, insuffisant pour la détermination du coefficient, avait été assez approché toutefois pour légitimer la conclusion précédente.

Mais la propriété physique par excellence du thallium, celle qui, d'après les admirables travaux de MM. Kirchhoff et Bunsen, caractérise l'élément métallique, celle qui nous a conduit à sa découverte, c'est la faculté qu'il possède de donner à la flamme pâle du gaz une coloration verte d'une grande richesse, et dans le spectre de cette flamme une raie unique, aussi isolée, aussi nettement tranchée que la double raie jaune du sodium, ou la raie rouge du lithium. Cette raie verte reste simple dans un spectroscopé à 4 prismes qui dédouble nettement la raie jaune; elle peut, d'ailleurs, être renversée avec la plus grande facilité par la lumière du soleil. Sur l'échelle micrométrique de mon appareil, elle occupe la division 120-121, celle du sodium étant à la division 100 (voyez *fig. 3, Pl. I*). Elle correspond au n° 1442,6 de l'échelle du gigantesque spectre solaire donné par M. Kirchhoff dans les *Mémoires de l'Académie de Berlin pour 1861*. Mais elle ne coïncide avec aucune des raies visibles de Fraunhofer, de sorte qu'on ne peut conclure à la présence du thallium dans l'atmosphère du soleil. Je dois cette détermination précise à l'extrême obligeance de MM. Kirchhoff et Bunsen eux-mêmes.

La plus légère parcelle de thallium ou mieux de l'un de ses chlorures, qui sont beaucoup plus volatils, fait apparaître la ligne verte avec un éclat vraiment extraordinaire, mais peu durable. $\frac{1}{500000000}$ de gramme peut encore, d'après mes évaluations, être aperçu dans un composé.

Nous venons de dire que dans l'appareil pour l'analyse spectrale, même à 4 prismes, le spectre du thallium se réduisait toujours à la raie verte, unique, indivisible, dont nous avons fait connaître la position. Dans la flamme plus chaude du gaz tonnant, nous n'avons vu encore que la même raie simple; mais la haute température de l'étincelle électrique fait apparaître un assez grand nombre de raies, comme cela arrive pour tous les métaux. M. Allen Miller, connu pour son habileté dans les observations d'analyse spectrale, a indiqué, comme appartenant essentiellement au spectre du thallium et non à l'air atmosphérique, un certain nombre de lignes nouvelles, parmi lesquelles on remarque surtout cinq raies principales, savoir : une raie très-faible dans l'orangé, deux raies d'intensité à peu près égale dans le vert, un peu au delà de la raie brillante caractéristique; une troisième raie verte beaucoup plus faible, ces trois lignes dans le vert étant à peu près équidistantes; enfin une raie brillante et bien définie dans le bleu. Toutes ces raies

sont très-visibles sur les bords du spectre et presque insensibles en son milieu. On sait que cette apparence est caractéristique des raies métalliques et les distingue nettement des raies atmosphériques.

M. Miller a obtenu aussi une image photographique du spectre du thallium. Il a ainsi reconnu l'existence de neuf groupes principaux et de quelques groupes secondaires de raies dans la partie invisible du spectre, l'aspect de cette image rappelant le spectre du cadmium et surtout celui du plomb (1).

D'après M. Nicklès (2), les combinaisons thalliques contenant du sodium et notamment du chlorure de sodium ne posséderaient pas la propriété de colorer la flamme en vert et de développer la raie spectrale caractéristique, parce que la flamme et la raie jaune masquent ces phénomènes. D'où il résulterait que pour rechercher le nouveau métal dans les eaux mères ou les produits naturels qui en contiennent, il faudrait commencer par les séparer du sodium, à l'aide d'un des moyens que j'ai fait connaître.

Cette opinion de M. Nicklès est trop absolue. En effet, en examinant soit des combinaisons thalliques mélangées à des proportions considérables de sel marin, soit des alliages de sodium et de thallium, j'ai toujours pu distinguer la raie verte. Il est vrai qu'en faisant l'expérience qu'indique M. Nicklès, c'est-à-dire en essayant au spectroscope le liquide résultant de la précipitation complète d'acétate de thallium par un excès de sel marin, on n'aperçoit pas la raie verte dans l'illumination provoquée par la lumière jaune; mais on la fait apparaître facilement en évaporant un peu du liquide et soumettant à l'examen le résidu salin.

Il est à remarquer du reste que le chlorure de thallium est beaucoup moins soluble dans une liqueur saturée de sel marin que dans l'eau pure. Il ne faut pas perdre de vue non plus que la raie verte disparaît bien plus vite que la raie jaune, à cause de la plus grande volatilité relative des composés thalliques.

ACTION PHYSIOLOGIQUE DU THALLIUM.

Le thallium et ses composés doivent être considérés comme des poisons énergiques. J'en avais ressenti moi-même et signalé les effets dès 1862 (3), à la suite de mes recherches sur le nouveau métal. Dans le cours de l'année 1863, j'ai confirmé mes premières indications par des expériences faites sur des poules, des canards et des chiens (4).

(1) *Proceedings of the Royal Society*, XII. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIX.

(2) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 132.

(3) Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 8 décembre 1862, et inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII.

(4) *Comptes rendus*, t. LVII; et t. X des *Mémoires de la Société impériale des Sciences de Lille*, 1863.

Cinq grammes de sulfate de thallium ont suffi pour déterminer la mort de deux poules, six canards, deux jeunes chiens âgés de deux mois, et une chienne de moyenne taille. Un troisième jeune chien du même âge que les premiers a succombé quarante heures après avoir pris 1 décigramme seulement du même sel.

Comme symptômes de l'empoisonnement provoqué par le thallium, j'ai observé en premier lieu la douleur, dont le siège est dans les intestins, et qui se manifestait chez les chiens par des élancements douloureux se succédant avec rapidité, semblables à des secousses électriques; en second lieu, chez tous les animaux, des tremblements, puis une paralysie plus ou moins complète des membres inférieurs.

Je puis ajouter que le thallium est aussi funeste aux plantes qu'aux animaux.

J'ai signalé toute l'importance de cette action toxique du thallium en ce qui touche la thérapeutique et les recherches de médecine légale.

Mes observations ont été confirmées et complétées par MM. Grandeau et Paulet. Voici les principales conclusions du Mémoire présenté par M. Paulet à l'Académie des Sciences le 7 septembre 1863 :

« Le thallium est un poison dont l'action est beaucoup plus énergique que celle du plomb.

» Le carbonate de thallium administré à forte dose (1 gramme) tue les lapins en quelques heures.

» Donnée à plus faible dose, il tue en quelques jours en produisant un ralentissement de l'action respiratoire et des troubles dans la locomotion.

» Son action est la même, soit qu'on l'emploie en frictions sur la peau, soit qu'on l'injecte dans le tissu cellulaire sous-cutané : seulement, dans ce dernier cas, une très-faible dose peut amener la mort. »

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le thallium se ternit promptement à l'air en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde qui devient gris-blanchâtre par sa conversion en carbonate. Dans l'air confiné d'un flacon, il devient noirâtre. Une élévation peu considérable de température, la chaleur de l'eau bouillante par exemple, le fait brunir plus rapidement; mais, par son immersion dans l'eau, il reprend immédiatement son éclat métallique, en offrant le moiré qui témoigne de sa structure cristalline.

Chauffé au chalumeau, le thallium présente des phénomènes qui ne permettent pas de le confondre avec le plomb. Il fond rapidement et s'oxyde en répandant une fumée peu odorante et difficile à définir, blanchâtre par moments, mais mêlée de tons rougeâtres ou violacés. Il continue à fumer assez longtemps, même après qu'on a cessé de le chauffer.

Son affinité pour l'oxygène est telle, que dans ce gaz, à une température supé-

rieure à 300 degrés, il brûle avec un vif éclat. L'expérience se fait, soit en plaçant un globule de métal dans une coupelle chauffée au rouge et en plongeant celle-ci dans l'oxygène, soit en faisant arriver un courant de ce gaz sur du thallium maintenu en fusion dans un ballon de verre au moyen d'une lampe à alcool.

Ce thallium est attaqué par le chlore, lentement à la température ordinaire, rapidement à une température supérieure à 300 degrés. Alors le métal fondu peut devenir incandescent sous l'action du gaz, si celui-ci arrive en abondance, et il donne naissance à un liquide jaunâtre qui se prend par le refroidissement en une masse d'une couleur plus pâle.

L'iode, le brome, le phosphore s'unissent aussi au thallium avec chaleur, mais sans développement de lumière, pour constituer des iodures, bromures et phosphures semblables aux composés correspondants du plomb.

La production du sulfure a lieu avec lumière, si l'on projette de minces fragments de thallium dans du soufre fondu.

Le sélénium, qui paraît l'accompagner fréquemment dans les pyrites, forme avec lui un séléniure à équivalents égaux, très-fusible et d'une couleur gris-noirâtre. Enfin, le thallium forme des alliages avec la plupart des métaux, en particulier le zinc, le plomb, l'antimoine, le cuivre, l'argent, le mercure et le platine.

L'eau n'est pas décomposée par le thallium à la température de l'ébullition; elle ne fait que lui rendre et lui conserver son éclat, à cause de la solubilité du protoxyde; mais ses éléments sont séparés à froid avec le secours d'un acide.

Il est vrai de dire que l'action décomposante du métal sur l'eau des acides sulfurique et nitrique dilués est très-lente, tandis qu'elle devient très-vive lorsque ceux-ci sont concentrés, surtout si l'on fait intervenir la chaleur. L'acide chlorhydrique, au contraire, même bouillant, n'attaque que très-difficilement le thallium. Dans ces circonstances, il se forme des sels blancs, sulfate et azotate solubles dans l'eau, parfaitement cristallisables, et un chlorure très-peu soluble, mais pouvant aussi cristalliser.

Caractères généraux des sels de thallium. — Nous achèverons de caractériser le nouveau métal par les réactions que présentent ses sels au minimum en général, le sulfate et le carbonate en particulier. Ces réactions, comme on va le voir, tout à fait contradictoires au point de vue de la classification actuelle, semblent rapprocher à la fois le thallium des métaux de la 1^{re}, de la 3^e et de la 4^e section.

Les dissolutions aqueuses de ces sels ne précipitent ni par les alcalis et les carbonates alcalins, ni par les cyanoferrures jaune et rouge de potassium suffisamment dilués ou acides. Avec elles, l'acide chlorhydrique produit un précipité blanc de protochlorure fort peu soluble; l'iodure de potassium, le chlorure de platine, un iodure jaune et un chlorure double plus insolubles encore; le chromate de potasse, un chromate jaune qui se dissout à peine dans un excès d'alcali.

L'hydrogène sulfuré est sans action apparente sur les mêmes dissolutions, si elles sont acides ; il en sépare une partie du métal à l'état de sulfure gris-noirâtre, altérable à l'air, quand elles sont neutres ; et lorsqu'elles sont alcalines, il agit comme le sulfhydrate d'ammoniaque, en précipitant tout le thallium sous la forme de sulfure noir, volumineux, se ramassant facilement au fond des vases, et insoluble dans un excès de sulfhydrate ammoniacal.

Le zinc réduit le thallium de ses dissolutions diverses, plus particulièrement du sulfate, en lamelles cristallines brillantes, parfois allongées et ramifiées. Dans les mêmes circonstances, l'étain et même le fer ne produisent rien de semblable.

Enfin la décomposition électrolytique des sels de thallium est remarquable, et assez semblable d'ailleurs à celle des dissolutions salines du plomb (1).

Lorsqu'on fait passer le courant électrique de deux ou trois éléments Bunsen dans une dissolution de sulfate de thallium, en se servant de deux lames de platine pour électrodes, on voit un dépôt noir se former sur la lame positive, et une coloration brune envahir toute la dissolution, en même temps que le métal se révivifie sur la lame négative. Ce dépôt augmente peu à peu, puis se détache partiellement sous la forme de poudre ou de lamelles non cristallisées. Vers la fin de la décomposition, la liqueur devenue acide s'éclaircit ; le dépôt se dissout sur la lame positive, où n'apparaît plus que de l'oxygène pendant que le thallium continue à se révivifier sur l'électrode négative. Que l'on emploie 5, 10 ou 25 éléments Bunsen, toujours on observe des phénomènes analogues.

La substance noire qui se forme sur l'électrode positive, et que j'avais remarquée déjà en avril 1862, lorsque j'isolai pour la première fois le thallium du sesquichlorure, devient brune en se desséchant, et n'est autre chose que la variété de peroxyde à laquelle j'ai assigné la composition TlO^3 .

On se rend assez bien compte de sa formation par la suroxydation que le protoxyde du sulfate de thallium éprouve sous l'influence de l'oxygène naissant qui arrive à l'électrode positive.

OXYDES DE THALLIUM.

Le thallium peut s'unir à l'oxygène au moins en deux proportions, pour former un protoxyde et un oxyde supérieur.

Protoxyde, TlO . — Le protoxyde est très-curieux par les aspects divers qu'il peut présenter ou les transformations qu'il peut subir. D'abord il est très-soluble dans l'eau : sa dissolution incolore est caustique, a une réaction alcaline nettement prononcée, et présente une saveur et une odeur analogues à celles de la potasse.

(1) *Revue des Sociétés savantes*; avril 1864.

Comme la potasse, il est soluble dans l'alcool; comme elle, il déplace de leurs combinaisons salines les bases insolubles, telles que les oxydes de cuivre, de zinc, l'alumine et la magnésie; comme elle encore, mais à un degré moindre d'énergie, il absorbe l'acide carbonique de l'air pour constituer un carbonate soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Ensuite, à l'état solide, il est blanc-jaunâtre ou rouge-noir, selon qu'il est hydraté ou non, souvent cristallisé en longues aiguilles prismatiques, et fusible, au-dessus de 300 degrés, en un liquide brun-jaunâtre, qui se prend par le refroidissement en un enduit jaune extrêmement adhérent au verre et à la porcelaine. En réalité, l'oxyde attaque ces matières, en s'emparant d'une partie de la silice qu'elles renferment. Aussi ne peut-on le chauffer ni trop fort ni trop longtemps dans des vases de verre ou de porcelaine sans les altérer plus ou moins profondément.

On obtient le protoxyde en précipitant par la baryte l'acide sulfurique du sulfate de thallium pur. La dissolution incolore, évaporée au contact de l'air, devient de plus en plus alcaline et caustique, répand une forte odeur de lessive, noircit en partie sur les bords surchauffés du vase, mais absorbe en même temps l'acide carbonique de l'air, de façon que pour un certain degré de concentration et par refroidissement, on obtient un curieux mélange d'oxyde noir, de carbonate gris-blanc et de protoxyde jaune, tous trois cristallisés.

Mais si l'on a soin d'évaporer rapidement la moitié de la dissolution à feu nu, dans une cornue de verre par exemple, puis d'achever la concentration dans une capsule de porcelaine, sous le récipient de la machine pneumatique, en présence d'acide sulfurique concentré, on voit une substance jaunâtre se déposer sous forme cristalline; avec le temps, de longues aiguilles se développent en brunissant peu à peu au fur et à mesure de l'évaporation. Quand une croûte noirâtre recouvre la surface, si on met fin à l'opération, on reconnaît, en détachant les cristaux, que du côté du fond de la capsule ils sont jaunes, de manière que l'ensemble constitue un curieux échantillon de longs faisceaux prismatiques, panachés de noir et de jaune.

Il résulte de là que le protoxyde solide est blanc-jaunâtre, mais que par dessiccation, par une sorte de déshydratation qui se produit dans le vide, même à la température ordinaire, il devient rouge-noir, tout en conservant la même forme cristalline. Les expériences suivantes vont mettre hors de doute cette conséquence.

D'abord, en évaporant une dissolution d'oxyde dans une capsule de porcelaine simplement recouverte d'une lame de verre, on observe qu'en enlevant la lame, et chassant au besoin la vapeur par l'air des poumons, les parois de la capsule deviennent subitement noires; qu'en replaçant la lame, elles repassent immédiatement au jaune, et qu'on peut reproduire à volonté ces alternatives de jaune et de noir.

Ensuite, en concentrant une dissolution pareille dans un ballon à col effilé, et fermant ce col à la lampe pendant l'ébullition même, on emprisonne, à l'abri du contact de l'air, l'oxyde déposé sur les parois comme l'oxyde qui cristallisera par le refroidissement de la liqueur restante. Or, cet oxyde est resté jaunâtre pendant tout le temps de la concentration, et il conserve sa couleur indéfiniment. Dans ce cas, l'intérieur de tout le ballon est évidemment saturé de vapeur d'eau qui doit maintenir l'oxyde à l'état hydraté. Mais que l'on renverse le ballon, pour amener le liquide dans la partie effilée du col, que l'on chauffe ensuite modérément, sur la flamme d'une lampe à alcool, quelques points de la paroi jaune, pour détruire la saturation qui existe en ces points, et l'on voit la matière jaune pâlir en se desséchant, puis noircir tout à coup. Si on l'éloigne du feu, elle repasse au jaune, soit lentement en absorbant graduellement de l'humidité, soit rapidement lorsqu'on fait arriver sur elle le liquide du col. On peut chauffer de nouveau et faire passer au noir encore la même partie, pour la ramener au jaune aussi facilement, par son contact avec le liquide.

Ces expériences curieuses suffisent pour démontrer que l'oxyde jaune peut devenir noir par le seul fait d'une déshydratation.

Maintenant, si l'on ouvre sous l'eau récemment bouillie des ballons semblables au précédent, on remarque que l'oxyde jaune se dissout, mais jamais d'une manière complète, et reproduit une dissolution incolore, jouissant de toutes les propriétés qu'offrait le protoxyde avant son passage à l'état solide et les transformations qu'on lui a fait subir. D'ailleurs, la partie insoluble dans l'eau est restée parfaitement soluble dans les acides.

Dans l'intention de préparer une vingtaine de grammes de ce protoxyde sec, nous avons disposé, au milieu d'un vase plein d'eau dont on pouvait élever la température à volonté, un ballon à col étranglé, communiquant avec un récipient refroidi, celui-ci étant lui-même mis en communication avec la machine pneumatique. Le ballon ayant reçu la dissolution de protoxyde, et les fermetures étant assez hermétiques pour tenir le vide, on a fait jouer la pompe et commencé l'évaporation, en chauffant d'abord seulement la partie supérieure du ballon. On est certain, par la marche même de l'opération, que cette distillation, qui a duré huit heures, s'est toujours soutenue vive et continue, de manière que l'air a dû être expulsé complètement du ballon. Malgré cette absence d'air, les parois supérieures ont noirci à mesure que le liquide diminuait, comme si on eût opéré à l'air libre, tandis qu'en contact avec la liqueur il y avait une zone d'oxyde constamment jaune; et quand, par hasard, quelques bulles de vapeur, soulevées brusquement du fond du vase, projetaient la dissolution sur les parties noircies, celles-ci redevenaient immédiatement jaunâtres, pour repasser au noir par une dessiccation ultérieure.

Vers la fin de l'opération, quand tout parut solidifié, on porta le ballon à 100 degrés, puis on le ferma à la lampe, en fondant la partie étranglée du col.

Toute la masse solide était noirâtre, à l'exception d'une petite portion jaune, celle qui, pendant l'évaporation, s'était détachée des parois et était tombée au fond du ballon.

Jeté dans l'eau, l'oxyde noir jaunissait d'abord, puis passait peu à peu au brun, en ne se dissolvant plus que d'une manière incomplète. La liqueur avait une forte réaction alcaline et présentait toutes les propriétés des sels au minimum. Le même oxyde noir se dissolvait aisément, sans résidu, dans l'acide nitrique dilué.

C'est un fait digne de remarque que le protoxyde de thallium perd en grande partie sa solubilité en perdant son eau d'hydratation. Sous ce nouvel état, il se rapproche alors beaucoup du protoxyde de plomb, qui est, comme on sait, un peu soluble.

Il ne faudrait pas conclure de ce qui précède que la coloration noire du protoxyde est toujours produite par une déshydratation. Ce composé, en effet, a une grande tendance à absorber l'oxygène, et passe aisément à un degré d'oxydation supérieur en noircissant encore. Nous étudierons plus loin le peroxyde formé dans ces circonstances.

Ajoutons que le meilleur moyen de préparer le protoxyde parfaitement pur consiste à dissoudre l'huile pesante, que nous avons appelée *alcool thallique*, dans l'eau. Nous y reviendrons en exposant nos recherches sur les alcools thalliques en général.

Peroxyde brun, TlO^3 . — Un alcali versé dans une dissolution de sesquichlorure de thallium détermine la formation d'un oxyde brun qui se dépose, et de protochlorure de thallium qui reste en dissolution, quand la liqueur contient suffisamment d'eau. Nous avons vu que le même oxyde se formait au pôle positif de la pile, dans la décomposition électrolytique d'un sel de thallium.

Cet oxyde brun est insoluble, et n'a aucune action sur les couleurs végétales. Séché vers 100 degrés, il retient un équivalent d'eau, qu'une forte chaleur lui fait perdre sans altérer sensiblement sa couleur. Au rouge vif, il se décompose et abandonne de l'oxygène. Mis en contact avec les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, il s'échauffe immédiatement et forme des composés salins, hygrométriques, solubles dans l'eau, mais se décomposant plus ou moins complètement, si la liqueur n'est pas acide.

Chauffé au delà de 400 degrés, le sulfate de peroxyde fond et prend une coloration jaunâtre, en même temps qu'il abandonne de l'oxygène et de l'acide sulfurique. Quand tout dégagement gazeux a cessé, le résidu blanc obtenu est du sulfate acide de protoxyde de thallium. De ce sel, une chaleur rouge peut dégager encore de l'acide sulfurique anhydre et produire finalement du sulfate neutre de thallium, très-sensiblement moins fusible.

Le perchlorure est blanc aussi, cristallin, mais moins stable encore que le sulfate. Il fond avec la plus grande facilité, et se décompose presque aussitôt en abandonnant du chlore.

Les analyses que nous avons faites pour arriver à la composition de l'oxyde brun nous conduisent à le regarder comme un trioxyde hydraté. En effet, d'abord :

	Trouvé.	Calculé.
I. 2 grammes de trioxyde sec perdent en eau à 300 degrés. . . .	0,069 ^{gr}	0,076 ^{gr}
II. 3 " " " " " " " " " "	0,110	0,114

Ensuite, l'oxyde brun déshydraté, chauffé dans l'oxygène sec et pur, n'augmente pas de poids. Or, nous verrons plus loin que l'oxyde saturé d'oxygène contient 3 équivalents de ce gaz pour 1 de thallium. De plus, l'analyse suivante confirme cette identité de composition. En effet, en introduisant 1^{gr},400 d'oxyde brun déshydraté, avec un poids égal d'acide sulfurique concentré, dans un très-petit ballon auquel était soudé un tube pour recueillir les gaz, puis chauffant le mélange jusqu'à cessation de dégagement gazeux, on a obtenu 70 centimètres cubes d'oxygène à zéro degré et sous la pression 760 millimètres. Le trioxyde passant à l'état de protoxyde abandonnerait théoriquement 68^{cc},4.

Je puis ajouter que cette composition de l'oxyde brun rend parfaitement compte des quantités relatives de ce peroxyde et de protochlorure qui se produisent dans la précipitation du sesquichlorure par un alcali. La réaction se formulant comme il suit :



on doit obtenir :

Oxyde brun hydraté pour 1 gramme de sesquichlorure.	0,231 ^{gr}
" " 5 " " " " " " " "	1,155
" " 7 " " " " " " " "	1,617

et l'expérience a donné :

Oxyde brun hydraté pour 1 gramme de sesquichlorure.	0,229 ^{gr}
" " 5 " " " " " " " "	1,138
" " 5 " " " " " " " "	1,150
" " 7 " " " " " " " "	1,610

Enfin, par son aspect, par ses propriétés, comme par sa composition, le chlorure résultant de cette réaction est bien du protochlorure.

Peroxyde noir, TiO^3 . — En brûlant directement le thallium dans l'oxygène, on

donne naissance à un peroxyde noir, qui doit aussi être considéré comme un trioxyde isomère avec le précédent. Voici quelques détails sur sa production et ses propriétés.

De l'oxygène sec et pur, arrivant sur le métal fondu, le rend incandescent et le transforme rapidement en un oxyde fusible au rouge, d'une texture cristalline lorsqu'il est refroidi, et offrant les caractères d'un mélange de protoxyde et de peroxyde. En partie soluble dans l'eau, qu'il rend franchement alcaline, cet oxyde a une poussière brun-jaunâtre. Soumis de nouveau à l'action de l'oxygène, à une température inférieure au rouge, il augmente encore de poids, et devient tout à fait noir-violacé, lorsque la saturation est complète. Ainsi transformé, l'oxyde ne fond plus que difficilement à la chaleur de la lampe, n'adhère plus au vase où l'on opère, et est insoluble dans l'eau qu'il laisse neutre aux papiers réactifs. Il est insoluble aussi dans les alcalis.

Mais si ce peroxyde ne fond pas au rouge sombre, il éprouve au rouge vif, dans un creuset de platine ou de porcelaine, une sorte d'ébullition, en dégageant de l'oxygène mêlé à des vapeurs d'oxydes qui se condensent sur les parois ou au couvercle des creusets (1). En outre, il traverse les creusets de porcelaine. Quand toute émission de gaz a cessé, la masse restante est brun-jaunâtre, semblable au protoxyde fondu, comme lui en partie soluble dans l'eau qu'elle rend alcaline, comme lui encore formant avec les acides des sels qui ne précipitent ni par les alcalis, ni par les carbonates alcalins.

L'acide sulfurique concentré attaque très-difficilement à froid l'oxyde noir, mais il peut s'unir à lui sous l'influence de la chaleur. Le sulfate produit, chauffé convenablement, se décompose, comme le sulfate de peroxyde brun, en dégageant de l'oxygène.

La décomposition m'a paru présenter deux phases distinctes. Il y a d'abord comme un temps d'arrêt où l'acide sulfurique cesse de distiller et l'oxygène de se dégager. Le corps blanc produit, amorphe, se décompose au contact de l'eau en donnant lieu à un précipité d'oxyde brun et à du sulfate de protoxyde qui reste en dissolution. Si l'on chauffe davantage le composé blanc, il se fond, et de l'oxygène se dégage encore, mêlé à de l'acide sulfurique qui distille. Il arrive un moment où la chaleur de la lampe à alcool, plus que suffisante pour maintenir le sel fondu très-fluide, ne produit plus aucun dégagement gazeux. La masse refroidie, solide, très-dense, est du sulfate acide de protoxyde de thallium. Enfin ce dernier sel, chauffé au rouge sur une lampe à courant d'air, abandonne de l'acide sulfurique anhydre, et finalement est ramené à l'état de sulfate neutre de protoxyde.

(1) D'après M. Werther, la décomposition commencerait déjà vers 70 degrés (*Journal für praktische Chemie*, t. XCI, 1864; et *Bulletin de la Société Chimique*, 1864).

Si l'acide sulfurique concentré est sans action à froid sur l'oxyde noir, l'acide chlorhydrique, dans les mêmes circonstances, se combine avec lui et le transforme complètement en chlorure, sans autre dégagement apparent que celui d'une notable quantité de chaleur. En vaporisant l'excès d'acide, on obtient par refroidissement le perchlorure sous la forme d'une masse blanche cristallisée. Une élévation plus grande de température dégage beaucoup de chlore, et produit un composé jaunâtre, semblable au sesquichlorure.

Les sels de peroxyde donnent tous par l'ammoniaque un précipité brun, et avec l'iodure de potassium un précipité rougeâtre formé d'iode et de protoiodure de thallium.

Nous avons fait de nombreuses synthèses de l'oxyde noir pour arriver à sa formule. Malheureusement, les tubes ou les ballons de verre, les creusets de porcelaine dans lesquels on opère, sont attaqués par le protoxyde qui s'unit à la silice et échappe ainsi à une combustion complète. En second lieu, au moment de l'incandescence, il y a toujours une partie d'oxyde brun entraînée par le courant d'oxygène. En troisième lieu, comme il faut détacher des vases l'oxyde fondu et cristallisé pour le pulvériser et le soumettre de nouveau à une suroxydation, les vases se brisent, et dans ces manipulations successives on perd nécessairement de la matière. On ne peut d'ailleurs opérer dans du platine, parce que ce métal est attaqué par le thallium en fusion. Notons enfin que $\frac{1}{2}$ équivalent d'oxygène est à peine $\frac{1}{60}$ de l'équivalent du thallium, et l'on comprendra les difficultés que nous avons rencontrées pour faire la synthèse exacte du peroxyde noir.

Les nombres trouvés indiquaient presque constamment plus de deux proportions et demie d'oxygène pour une de thallium, et, dans tous les cas, il y avait des pertes certaines. Exemples :

I. 3^{gr},415 de thallium ont augmenté de 0^{gr},375.

	gr	Différence.
La composition du trioxyde exige.....	0,401	— 0,026
» de l'oxyde Tl ² O ⁵	0,335	+ 0,040

II. 12^{gr},734 de thallium en feuilles ont augmenté de 1^{gr},420.

	gr	Différence.
La composition de TlO ³ exige.....	1,498	— 0,078
Celle de l'oxyde Tl ² O ⁵	1,248	+ 0,172

Je le répète, dans ces expériences je n'ai pu éviter complètement les pertes. Comme d'ailleurs les nombres obtenus dépassent notablement la proportion d'oxygène nécessaire à l'oxyde Tl²O⁵, j'ai été conduit à admettre la formule TlO³, d'autant plus qu'elle a trouvé, dans les analyses que je vais rapporter, une confirmation remarquable qui me semble de nature à lever toute incertitude.

On a mis un poids connu d'oxyde noir avec un excès d'acide sulfurique concentré dans un petit ballon en verre auquel on a ensuite soudé un tube propre à recueillir les gaz. Le mélange, chauffé avec précaution jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux, a fourni les résultats suivants :

1° 3 grammes d'oxyde noir, transformés en sulfate de protoxyde, ont dégagé 150 centimètres cubes d'oxygène à 0 degré. La théorie exigerait 147 centimètres cubes : différence, 3 centimètres cubes. La composition de Tl^2O^3 eût exigé 125 centimètres cubes, et l'écart serait sept fois plus grand que le premier.

2° 1^{er}, 990 d'oxyde noir ont dégagé 96 centimètres cubes d'oxygène à 0 degré, sous la pression 0^m, 76; la même quantité d'oxyde passant de la composition de trioxyde à celle de protoxyde doit abandonner théoriquement 97^{cc}, 2.

CHLORURES DE THALLIUM.

Le thallium peut s'unir au chlore en trois ou quatre proportions.

† *Protochlorure*, $TlCl$. — La plus stable de ces combinaisons est le protochlorure, composé blanc, offrant beaucoup d'analogie avec le chlorure d'argent, soit par la facilité avec laquelle il se sépare en gros et lourds flocons des liqueurs où on vient de le précipiter, soit par son aspect, sa flexibilité, sa translucidité quand il a été fondu. Mais le protochlorure de thallium est un peu soluble dans l'eau, surtout à chaud, de façon qu'on peut l'obtenir aisément à l'état cristallin. Il est moins soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ou le chlorure de sodium. 100 grammes d'eau en dissolvent 2 grammes environ à 100°, 8, et un peu moins de $\frac{1}{2}$ gramme à 18 degrés. Il est d'ailleurs insoluble dans l'alcool, fort peu soluble dans l'ammoniaque et inaltérable à la lumière (1). Il est facilement fusible et volatilisable déjà à la température de sa fusion. Enfin il a une densité considérable (7,02) à peine inférieure à celle du protochlorure de mercure, l'un des chlorures métalliques les plus denses.

Le protochlorure peut former avec les chlorures de platine et d'or des chlorures doubles. Nous avons déjà signalé la grande insolubilité du chlorure double de platine et de thallium; comme un bon caractère pour reconnaître les sels de ce dernier métal. Suivant M. Crookes, auquel nous laissons toute la responsabilité de l'assertion, ce sel serait 145 fois plus insoluble dans l'eau que le chlorure double de platine et de potassium.

L'acide nitrique et surtout l'eau régale transforment rapidement le protochlorure de thallium dans le composé suivant.

† *Sesquichlorure*, Tl^2Cl^3 . — Ce sel se présente sous la forme de belles lamelles

(1) Il ne se colore que quand il est mélangé avec du chlorure d'argent dont on n'a pas su le débarrasser.

hexagonales jaunes, d'autant plus foncées en couleur qu'elles se sont produites plus lentement, ou au sein de dissolutions moins acides. Il est soluble dans l'eau, dans la proportion d'environ 4 à 5 pour 100 à la température de l'ébullition. En se dissolvant, il éprouve une très-légère décomposition, d'où résultent la précipitation d'une faible quantité d'oxyde brun et la formation d'un peu de protochlorure. On s'oppose à cette décomposition, et l'on maintient incolore la liqueur, par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou nitrique.

Le sesquichlorure fond, entre 400 et 500 degrés, en un liquide brun foncé qui se prend par le refroidissement en une masse compacte, friable, de couleur jaun-brun et dont le retrait, relativement considérable, permet de la détacher aisément des vases de verre ou de porcelaine où on l'a fondue. Sa densité est 5,9.

On prépare le sesquichlorure en dissolvant le thallium dans l'eau régale, chauffant la masse résultante jusqu'à fusion et cessation de tout dégagement de chlore, puis la faisant cristalliser dans l'eau.

On peut encore obtenir le sesquichlorure par l'action directe du chlore sur le thallium ; comme dans la préparation précédente, il est convenable de chauffer un peu la masse pour dégager l'excès de chlore.

J'ai éprouvé quelques difficultés pour déterminer la proportion des éléments constitutifs de ce chlorure, parce que le dosage direct à l'aide du nitrate d'argent ne me donnait pas de résultats satisfaisants. Par différents moyens, je suis pourtant parvenu à cette détermination, dont l'exactitude me paraît aujourd'hui certaine.

Dans une première manière de procéder, j'ai précipité le sesquichlorure par la potasse, puis dosé, selon la méthode ordinaire, le chlore des chlorures de thallium et de potassium obtenus. Mais il est indispensable pour le succès de l'opération, d'abord d'aciduler la dissolution par quelques gouttes d'acide nitrique, ensuite et surtout d'employer à cette dissolution une quantité d'eau chaude relativement considérable. Sans cette dernière précaution, des lavages à l'eau bouillante continués pendant plusieurs jours ne parviennent pas à débarrasser complètement l'oxyde brun précipité des dernières traces de protochlorure.

Dans un deuxième procédé, j'ai eu recours à l'emploi d'une liqueur titrée d'argent et de phosphate de soude ordinaire.

Enfin, j'ai fait la synthèse du chlorure par l'action directe du chlore sur le thallium. Voici les résultats trouvés :

	Poids du sesquichlorure jaune.	Chlore		Différence.
		trouvé.	calculé.	
	gr	gr	gr	gr
I.	1,000	0,204	0,207	0,003
II.	5,000	1,033	1,034	0,001
III.	10,000	2,073	2,068	0,005
IV.	4,856	1,014	1,004	0,010
				12.

J'ajoute, comme moyenne de deux expériences :

3 grammes de thallium ont absorbé 0^{gr},770, au lieu de 0^{gr},782 exigés pour la composition du sesquichlorure.

Perchlorures. — En chauffant avec précaution dans un courant lent de chlore, soit le thallium, soit son protochlorure, on obtient des composés jaune pâle ou blancs qui renferment plus d'une proportion et demie de chlore pour une de métal.

Lorsqu'on soutient la chaleur de manière à maintenir bien fluide le chlore produit, on trouve constamment à la balance que l'absorption du gaz correspond très-sensiblement à 2 équivalents. Exemples :

I.	1,330	de thallium ont augmenté de	0,472
II.	5,892	»	2,070
III.	12,000	de protochlorure	1,770

La composition théorique du bichlorure exige des augmentations représentées par 0^{gr},462, 2^{gr},051 et 1^{gr},779.

Ce perchlorure est jaune pâle, un peu hygrométrique et notablement plus fusible que le sesquichlorure. Il se transforme en ce dernier en dégageant du chlore, quand on le chauffe convenablement.

Mais si la chaleur est tout juste suffisante pour maintenir fondu le chlorure dans un excès de chlore, une plus grande quantité de gaz est absorbée, il se forme un liquide de couleur ambrée, qui devient blanc, avec une apparence cristalline, après solidification.

Très-hygrométrique et très-fusible, ce perchlorure blanc jaunit au contact de l'eau, puis se décompose partiellement, lorsqu'on vient à l'y dissoudre sans acidulation préalable. Les augmentations de poids trouvées, tout en correspondant à plus de 2 équivalents de chlore, ne vont pas cependant jusqu'à 3, ce qui tient sans doute à la difficulté soit d'éviter des pertes, soit d'obtenir complète la saturation.

Toutefois, nous sommes porté à croire que le perchlorure blanc est un trichlorure, le même probablement qui se produit dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le trioxyde que nous avons fait connaître.

Mais, comme le précédent, ce perchlorure nous a paru peu stable, puisque la chaleur, en en déterminant la fusion, en provoque presque aussitôt la décomposition.

L'étude du perchlorure $TlCl^3$ a été reprise par M. G. Werther (1). Selon l'auteur, le meilleur moyen d'obtenir ce composé est de traiter le thallium, sous l'eau, par du chlore. Lorsqu'on a fait passer assez de gaz dans la liqueur, ce que l'on recon-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCI; 1864. — *Bulletin de la Société Chimique*; octobre 1864.

naît en ajoutant du bichlorure de platine, qui ne précipite que le protochlorure de thallium, puis un courant d'acide carbonique pour chasser l'excès de chlore, et qu'on évapore ensuite dans le vide, on obtient une masse cristalline composée de prismes assez volumineux. Ces cristaux retiennent encore de l'eau à 60 degrés, et à cette température ils perdent déjà du chlore; ils ont pour composition



Soumis longtemps à la température de 100 degrés, ce perchlorure se réduit en grande partie, et il reste des chlorures intermédiaires, généralement du sesquichlorure.

Perchlorures doubles de thallium. — Nous avons dit que le sesquichlorure et le perchlorure de thallium, et en général tous les sels de thallium au maximum d'oxydation, donnaient par l'ammoniaque un précipité brun de peroxyde de thallium TlO^3 . En présence des sels ammoniacaux, notamment du chlorhydrate d'ammoniaque, M. Ed. Willm a reconnu que l'ammoniaque ne donnait pas de précipité (1), et cette observation l'a conduit à la découverte d'un perchlorure double, qui a été comme le point de départ de plusieurs composés analogues, dont nous devons la connaissance soit à M. Willm lui-même, soit à M. Nicklès (2).

Le peroxyde de thallium se dissout à l'ébullition dans le chlorhydrate d'ammoniaque en dégageant de l'ammoniaque, et l'on obtient par la concentration de la liqueur des cristaux cubiques de sel ammoniac qui ont entraîné avec eux du perchlorure de thallium. Toutefois, la plus grande partie de ce métal reste dans les eaux mères et paraît cristalliser en toutes proportions avec le sel ammoniac, pourvu que celui-ci soit en excès; en sorte qu'il n'est pas possible, par cette première cristallisation, d'obtenir un composé défini; mais la solution concentrée et froide de ces cristaux donne par l'ammoniaque un précipité blanc très-lourd en partie soluble dans la liqueur et décomposable par l'ébullition. Ce précipité, lavé plusieurs fois successivement avec de l'ammoniaque concentrée et de l'alcool absolu, puis séché dans le vide et enfin à 100 degrés, est très-stable à l'air sec, et peut être considéré comme formé de 1 équivalent de trichlorure de thallium avec 3 équivalents d'ammoniaque (*chloramidure*). Il se dissout bien dans l'acide chlorhydrique et donne des cristaux nettement définis de perchlorure double de thallium et de chlorure d'ammonium.

Selon M. Nicklès, on obtient facilement ce chlorure double ou *chlorothallate d'ammonium*, en traitant un éther chlorothallique, que nous décrirons plus loin, par le chlorhydrate d'ammoniaque. Il se produit à la longue de magnifiques tables

(1) *Bulletin de la Société Chimique*; juillet 1863.

(2) *Mémoires de l'Académie de Stanislas de Nancy*; 1864.

à six pans, dérivées d'un prisme rhomboïdal droit. Ces tables sont incolores et parfaitement transparentes; au soleil, elles jaunissent et se couvrent par places de petits points rouges dus à du tritoxyle de thallium; elles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur dissolution jaunit en présence des eaux contenant du bicarbonate de chaux. Enfin elles ne sont pas anhydres, et leur composition peut être formulée ainsi :



Des composés analogues sont fournis par le trichlorure de thallium et les autres chlorures alcalins. Leur existence prouve que ce trichlorure, susceptible de se combiner avec 3 équivalents d'un chlorure alcalin, se comporte comme un acide tribasique.

BROMURES DE THALLIUM.

Protobromure, TlBr . — Le protobromure est un composé blanc presque insoluble dans l'eau froide et très-peu soluble dans l'eau bouillante. D'après M. Willm, sa solubilité à froid est intermédiaire entre celle du protochlorure et celle du protoiodure de thallium.

Il existe un *sesquibromure* et un *perbromure* correspondant aux chlorures que j'ai décrits plus haut.

Perbromure, TlBr^3 . — Le perbromure s'obtient en ajoutant du brome à du protobromure de thallium en bouillie épaisse. La masse s'échauffe, et le bromure se dissout peu à peu entièrement dans la petite quantité d'eau en présence de laquelle il se trouve; par le refroidissement la masse reste liquide, et ne se prend en cristaux que par l'évaporation dans le vide. On obtient ainsi un corps cristallin jaune, déliquescent, possédant une odeur très-irritante. Il est formé de perbromure impur, que l'auteur n'a pas réussi à purifier complètement, à cause de son peu de stabilité.

Ce tribromure prend facilement naissance et acquiert de la stabilité lorsqu'on traite le bromure de thallium par de l'éther anhydre et du brome ajouté peu à peu, de manière à éviter une trop grande élévation de température.

Sesquibromure. — Lorsqu'à une solution de perbromure de thallium on ajoute, en quantité convenable, du protobromure du même métal, ou qu'on lui fait subir une réduction incomplète, on obtient un composé beaucoup moins soluble que le perbromure, et qui se dépose de la solution bouillante en longues aiguilles brillantes d'un jaune serin. Ces cristaux sont très-homogènes, anhydres et décomposables par l'eau en perbromure, qui reste dissous, et en un bromure rouge formant des lamelles hexagonales.

Ce composé jaune, d'après l'analyse qui en a été faite, correspond à un dibromure de thallium, mais il peut être considéré comme une combinaison de perbromure et de protobromure de thallium : $\text{TlBr}^3, \text{TlBr}$.

Le corps rouge cristallisé en lamelles hexagonales est du *sesquibromure*, susceptible lui-même de se décomposer lorsqu'on essaye de le faire de nouveau cristalliser dans l'eau.

Le perbromure de thallium forme aussi avec les bromures alcalins des combinaisons doubles parfaitement définies.

Le perbromure double de thallium et d'ammonium, $TlBr^3, AzH^4Br$, cristallise en longues aiguilles jaunes, translucides, efflorescentes, et devenant alors opaques. Il renferme 10 équivalents d'eau qu'il perd avec la plus grande facilité par son exposition dans le vide sec.

Un autre bromure double affecte la forme de tables rhomboïdales. Enfin le perbromure double de thallium et de potassium est jaune, inaltérable à l'air, et cristallise avec 4 équivalents d'eau.

Nous avons vu qu'il existait une combinaison ammoniée de perchlorure de thallium; la combinaison correspondante du perbromure a été obtenue par M. Willm en ajoutant à une solution alcoolique concentrée de ce sel une solution alcoolique d'ammoniaque. Le précipité blanc qui se forme (*bromamidure*) jaunit promptement si l'on ne se hâte pas de le laver à l'alcool et de le sécher. Il est instantanément décomposé par l'eau, qui met en liberté du peroxyde de thallium anhydre.

IODURES DE THALLIUM.

Protoiodure, TlI . — L'iodure de thallium préparé par double décomposition a une couleur jaune, un peu plus pâle que celle de l'iodure de plomb. Il est très-peu soluble dans l'eau, où il peut cependant cristalliser sous la forme de cristaux microscopiques de couleur orange. M. Werther a trouvé qu'une partie de cet iodure exige, pour se dissoudre, 20 000 parties d'eau à $13^{\circ},5$ et 5400 à 45 degrés. Il est insoluble dans l'alcool absolu, dans les iodures alcalins et dans l'hyposulfite de soude; mais il se dissout en quantité notable dans la potasse caustique bouillante et dans les acétates alcalins en présence d'un excès d'acide acétique.

Le *periodure* n'a pu encore être obtenu dans un état de pureté qui corresponde à la formule TlI^3 ; par l'iode qu'il contient en excès, il bleuit rapidement le papier amidonné. Cela ne l'empêche pas de prendre une forme cristalline bien définie, dérivant d'un prisme droit rhomboïdal. Abandonné à l'air et à la lumière, il jaunit peu à peu en perdant de l'iode, tout en conservant sa forme prismatique (Nicklès).

Periodure double de thallium et de potassium, TlI^3, KI . — M. Willm a obtenu ce composé en traitant le protoiodure de thallium par une solution d'iodure ioduré de potassium, prise en quantité telle, qu'elle contienne 2 équivalents d'iode libre pour 1 d'iodure de thallium. La solution alcoolique, soumise à l'évaporation, abandonne des cristaux assez volumineux, presque noirs et d'un rouge grenat par transparence, mais assez peu stables pour qu'une température de 50 à 60 degrés suffise à les

décomposer, en mettant de l'iode en liberté. L'eau produit une décomposition analogue.

Iodure double de thallium et d'ammonium, TlI^3 , AzH^4I . — Ce composé, obtenu par M. Nicklès, cristallise en tables rouges rhomboïdales paraissant isomorphes avec le periodure double précédent : il ne fond pas à chaud, mais noircit d'abord pour jaunir ensuite en perdant non-seulement de l'eau, mais encore assez d'iode pour que le periodure soit ramené à l'état de protoiodure.

Caractères généraux des composés précédents. — Nous venons de voir que le perchlorure, le perbromure et le periodure se comportent comme des acides en s'unissant avec des chlorures alcalins pour former de véritables sels doubles, cristallisables et bien définis. En appelant ces sortes de sels *halothallates* alcalins, on peut résumer ainsi qu'il suit, avec M. Nicklès, leurs caractères généraux.

Les halothallates alcalins, tels que les chloro, bromo et iodothallates, sont solubles dans l'eau, et le plus souvent aussi dans l'alcool. Les uns, tels que les chlorothallates, sont altérables à la lumière du soleil ; l'altération se fait dans ce sens qu'une certaine quantité de TlCl^3 se transforme en oxyde brun, TlO^3 . Les autres, tels que les iodothallates, sont décomposables à une température même inférieure à 100 degrés ; ils perdent alors assez d'iode pour que TlI^3 se réduise à TlI , ce qui constitue même un moyen de dosage.

Les chlorothallates non altérés sont incolores. Les bromothallates sont jaunes. Les iodothallates sont rouges ou bruns.

L'ammoniaque, la potasse et la soude en séparent le thallium à l'état d'oxyde brun, TlO^3 . Toutefois, la première est sans action lorsqu'il y a un excès de sel ammoniac en présence.

Les carbonates alcalins, ainsi que les bicarbonates alcalino-terreux, se comportent comme les alcalis fixes et précipitent comme eux les sels en question. Ce caractère est d'une sensibilité telle, qu'il suffit de verser une goutte de la dissolution d'un chloro ou d'un bromothallate dans l'eau pour obtenir un précipité, ou tout au moins une coloration jaune très-visible.

L'azotate de bismuth précipite en blanc les nouveaux sels ; le précipité est également soluble dans le sel ammoniac.

FLUORURES DE THALLIUM (1).

L'acide fluorhydrique gazeux, en agissant sur le carbonate de thallium, le convertit en fluorure volatil, qui se présente sous la forme d'une masse cristalline d'un

(1) WERTHER, *Journal für praktische Chemie*, t. XCII; 1864. — NICKLÈS, *Revue des Sociétés savantes*, t. V; 1864. — KUHLMANN, *Comptes rendus*, t. LVIII; 1864.

bleu satiné très-éclatant et noircissant à la lumière comme le chlorure d'argent. L'analyse a donné pour sa composition la formule TIFl (Fréd. Kuhlmann).

L'acide fluorhydrique liquide attaque lentement le thallium à froid, plus facilement à chaud, et donne par refroidissement un *fluorhydrate de fluorure de thallium*, dont la composition est HFl , $\text{TIFl} + 2\text{HO}$, et qui cristallise dans le système cubique.

On obtient aussi le fluorure de thallium hydraté par l'action de l'acide fluorhydrique liquide sur le carbonate de thallium. Les cristaux de ce sel sont blancs, ne noircissent pas à la lumière et paraissent dériver d'un prisme rhomboïdal oblique. Ils sont solubles dans l'eau; mais la dissolution se décompose lentement à l'air et donne lieu à un dégagement d'acide fluorhydrique qui attaque le verre.

Fluorure double de silicium et de thallium. — En faisant agir l'acide fluosilicique sur le carbonate de thallium, on obtient un fluosilicate de thallium sous la forme de tables hexagonales appartenant au système régulier. D'après M. Kuhlmann, ce sel a pour composition $\text{TSiFl}^2 + 2\text{HO}$. Comme le fluorure simple, le fluorure double est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution a une réaction acide et elle laisse déposer lentement un peu de silice. D'ailleurs il n'attaque le verre qu'à la longue et distille sans décomposition.

MONOSULFURE DE THALLIUM.

C'est le plus insoluble des composés de thallium que j'ai étudiés; mais il s'altère au contact de l'air. Lorsqu'en effet on filtre sans précautions une liqueur dans laquelle on vient de le précipiter, elle passe colorée. Une partie de ce composé se transforme en sulfate, lequel, en tombant dans le liquide qui renferme un excès de sulfure alcalin, régénère du sulfure de thallium brun foncé.

Ce sulfure se transforme encore en sulfate, on pouvait s'y attendre, quand on essaye de le dessécher à 100 degrés. Il augmente de poids d'autant plus qu'il reste plus longtemps dans l'étuve. A 140 degrés même, il détermine la combustion du filtre. On peut à la vérité ne pas l'altérer en le desséchant dans l'hydrogène, mais lorsqu'on le sort de ce milieu pour le porter à la balance et constater les progrès ou la fin de la dessiccation, on trouve qu'il augmente encore de poids. Ces difficultés nous ont fait renoncer au dosage direct du thallium par le sulfure.

Convenablement séché, le sulfure de thallium fond difficilement dans des tubes de verre chauffés avec une lampe à esprit-de-vin. La masse refroidie présente une structure cristalline à larges facettes. Elle pèse 8 fois autant que l'eau.

SÉLÉNIURE DE THALLIUM.

J'ai déjà signalé ce composé tel que je l'ai préparé par voie sèche. On l'obtient, par voie humide, sous la forme de lames brillantes grisâtres, en faisant passer un

courant d'acide sélénhydrique dans une dissolution de carbonate de thallium. Suivant M. Kuhlmann fils, ce composé se rapproche par ses propriétés du sélénure de fer, et fond à 340 degrés.

PHOSPHURE DE THALLIUM.

Du thallium projeté dans du phosphore bouillant n'est attaqué par ce corps qu'à peine superficiellement. Mais si l'on projette au contraire du phosphore sur du thallium en fusion, la combinaison des deux éléments se fait avec développement de lumière. Le phosphure résultant est insoluble dans l'eau, et ne dégage pas d'hydrogène phosphoré par son contact avec elle à 100 degrés, même avec le secours d'un acide. Il fond à une température supérieure à 300 degrés.

CARBONATE DE THALLIUM, Tl_2O, CO_2 .

Nous avons dit qu'au contact de l'air une dissolution de protoxyde se transformait peu à peu en carbonate. On active et on complète cette transformation par un courant de gaz carbonique, convenablement lavé. Ensuite on évapore la dissolution à moitié, et on l'abandonne au refroidissement pour cristalliser.

Les cristaux obtenus ont la forme de longues aiguilles prismatiques, aplaties, très-friables, le plus ordinairement colorées en gris jaunâtre, mais qui sont blanches quand elles proviennent des eaux mères, ou quand elles se sont produites dans un mélange convenable d'alcool et d'eau. Les cristaux, qui prennent naissance dans ce mélange, présentent une forme en apparence différente des premiers; ils ressemblent à de petites lamelles irisées qui ne sont pour la plupart que des losanges imparfaits et tronqués sur les angles. Des traces d'acide ou plutôt de chlorure modifient de la même manière la forme cristalline du carbonate.

Lorsqu'il a été séché à 100 degrés, le carbonate de thallium ne contient pas d'eau. Il fond facilement en une masse grise vers 260 degrés, puis se décompose en abandonnant de l'acide carbonique, si l'action de la chaleur n'est pas convenablement ménagée. Les creusets de porcelaine ou les tubes de verre dans lesquels on le chauffe sont toujours attaqués par l'oxyde jaune qui résulte de la décomposition. La densité du carbonate fondu est 7,06 (1). Il est insoluble dans l'alcool absolu; aussi de l'alcool versé dans une dissolution de ce sel donne immédiatement un précipité blanc.

La solubilité du carbonate dans l'eau, à laquelle il communique une réaction

(1) Nous ferons observer une fois pour toutes que les densités des sels de thallium, carbonate, sulfate, nitrate et chlorure ou sulfure, ont été prises sur ces composés après leur fusion, et directement avec l'alcool absolu, dans lequel ils sont à peu près complètement insolubles.

alcaline, est représentée par les nombres suivants :

A 18°,0,	100 grammes d'eau dissolvent	5,23 ^{gr}	de sel anhydre.
A 62°,0,	»	»	12,85
A 100°,8,	»	»	22,40

M. Crookes, qui a répété nos expériences (1), a trouvé des nombres à peu près identiques aux nôtres pour le degré de solubilité à la température ordinaire ; mais la proportion 27 pour 100 de sel à 100 degrés, qu'il donne, est trop différente des 22 pour 100 du tableau précédent pour qu'il n'y ait pas erreur d'un côté ou de l'autre. Nous avons donc fait une nouvelle détermination de la solubilité du carbonate à 100 degrés, en suivant exactement la méthode de Gay-Lussac (comme nous l'avions toujours fait d'ailleurs) telle qu'elle est décrite dans la *Chimie* de M. Regnault. Voici les nombres que nous avons obtenus :

Poids d'eau.....	78,547,	ci....	100,00	} à 18 degrés.
Carbonate dissous.....	3,869		4,93	
Poids d'eau.....	72,093		100,00	} à l'ébullition.
Carbonate dissous.....	15,560		21,6	

Ces résultats étant très-sensiblement d'accord avec les premiers, nous concluons que la solubilité du carbonate de thallium est bien représentée par 22 pour 100, nombre rond, à 100 degrés.

BORATE DE THALLIUM.

L'acide borique ajouté à une dissolution de carbonate de thallium ou du borax versé dans du sulfate de thallium précipitent un borate de thallium blanc granuleux, insoluble dans un excès du précipitant et dans l'acide sulfurique dilué et froid, mais soluble dans l'eau bouillante (Crookes).

SILICATES DE THALLIUM.

La silice peut se combiner en plusieurs proportions avec l'oxyde de thallium, et donner naissance à des silicates transparents ou peu colorés. Le même oxyde peut remplacer le minium ou la potasse dans la composition du cristal, et produire des composés intéressants qui font en ce moment l'objet de nos études, et pour lesquels nous avons déjà pris date par une communication à la Société impériale des Sciences de Lille.

(1) Voir *Chemical News*, depuis juin 1863 jusqu'à janvier (inclus) 1864.

SULFATES DE THALLIUM.

Sulfate de protoxyde, TlO, SO^3 . — L'acide sulfurique dissout aisément le thallium avec le concours de la chaleur. Le sulfate produit cristallise en beaux prismes incolores, qui ressemblent à s'y méprendre à des prismes rhomboïdaux obliques. Mais un examen approfondi et surtout la mesure des angles, comme l'a reconnu M. Pasteur, prouvent qu'ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit; de plus, que l'angle des pans est très-voisin de l'angle des faces correspondantes du prisme rhomboïdal droit du sulfate de potasse.

D'après M. de Lang (1), l'isomorphisme des deux sulfates serait complet, les axes du sulfate de thallium étant

$$a : b : c = 1 : 0,7319 : 0,5539,$$

et ceux du sulfate de potasse

$$a : b : c = 1 : 0,7464 : 0,5727.$$

L'orientation des axes optiques n'est pas celle des axes correspondants dans les cristaux de sulfate de potasse, mais bien celle que l'on rencontre dans les cristaux de sulfate d'ammoniaque.

Comme le sulfate de potasse, le sulfate de thallium ne renferme pas d'eau de combinaison. Comme lui enfin, il décrépite quand on le chauffe, fond à une température voisine du rouge, sans se décomposer, mais en se volatilisant partiellement, et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse transparente et incolore. A cet état sa densité est 6,77.

Le sulfate de thallium est un peu moins soluble dans l'eau que le carbonate; 100 grammes de ce liquide à 101°, 2 dissolvent 19^{gr}, 15 de sulfate sec et anhydre; 11^{gr}, 5 à 60 degrés, et 4^{gr}, 8 à 18 degrés. La dissolution est neutre aux papiers réactifs.

On prépare le sulfate en décomposant le protochlorure de thallium par l'acide sulfurique, ainsi que nous l'avons dit au paragraphe de l'extraction du thallium, ou bien par l'action directe de cet acide sur le métal.

Nous avons signalé l'existence d'un *sulfate acide* et d'un *sulfate de trioxyde de thallium*, en faisant connaître les propriétés de l'oxyde supérieur (p. 86 et suiv.). Le sulfate de peroxyde donne un précipité brun avec les alcalis.

Alun de thallium, $TlO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO$. — En mélangeant du sul-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXVIII; 1863. — *Bulletin de la Société Chimique*; 1863.

fate de thallium avec du sulfate d'alumine équivalent pour équivalent, j'ai obtenu, par cristallisation, de magnifiques octaèdres d'alun de thallium incolores et brillants, qui offrent cette particularité remarquable, d'après les mesures de M. Pasteur, que l'angle de leurs faces est rigoureusement égal à celui de l'octaèdre régulier de l'alun de potasse.

La plupart des autres propriétés de cet alun sont d'ailleurs semblables à celles de l'alun de potasse. Ainsi il cristallise avec 24 équivalents d'eau; exposé à l'air, il s'effleurit lentement; soumis à la température de 100 degrés, il fond dans son eau de cristallisation et conserve encore sa transparence après le refroidissement. Sous l'influence d'une chaleur plus forte, il perd son eau, se boursoufle et forme une masse volumineuse et opaque ressemblant tout à fait à l'alun de potasse calciné.

L'existence de ce sulfate double de thallium a conduit plusieurs chimistes à rechercher des combinaisons analogues.

Alun de fer et de thallium, Fe^2O^3 , $3\text{SO}^3 + \text{TlO}$, $\text{SO}^3 + 24\text{HO}$. — M. Nicklès (1) a obtenu cet alun sous la forme de beaux octaèdres de couleur améthyste, rappelant l'alun à base de fer et de potasse. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, fondent dans leur eau de cristallisation à une température même inférieure à 100 degrés, et se prennent ensuite en un enduit vitré, très-friable, après avoir perdu 30 pour 100 de leur poids.

Lorsqu'il y a de l'alumine en présence, les cristaux contiennent toujours une certaine portion de cet oxyde qui remplace alors, isomorphiquement, une quantité équivalente de sesquioxyde de fer. C'est ainsi qu'on obtient des octaèdres d'alun contenant $\text{Al}^{\frac{1}{3}} + \text{Fe}^{\frac{2}{3}}$, et d'autres qui renferment ces métaux dans un rapport inverse, c'est-à-dire



M. Willm (2), puis M. Werther (3), ont préparé des sulfates doubles de protoxyde de thallium avec les oxydes de la série magnésienne.

Ceux de ces sels qui s'obtiennent le plus facilement, d'après M. Werther, sont les sulfates doubles formés par le zinc et le nickel.

Sulfate double de thallium et de nickel, NiO , $\text{SO}^3 + \text{TlO}$, $\text{SO}^3 + 6\text{HO}$. — Ce sel forme des cristaux verts, opaques, présentant des faces très-brillantes : ils perdent leur eau à 120 degrés, mais sont inaltérables à l'air; ils fondent vers 300 degrés. Leur forme cristalline est celle d'un prisme rhomboïdal de $109^{\circ}6'$, la base faisant avec les faces du prisme un angle de $76^{\circ}30'$.

(1) NICKLÈS, *Journal de Pharmacie*; janvier 1864.

(2) WILLM, *Société Chimique de Paris*; mars 1864.

(3) WERTHER, *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, n° 14; 1864.

Sulfate double de zinc et de thallium, $\text{ZnO}, \text{SO}^3 + \text{TlO}, \text{SO}^3 + 6\text{HO}$. — Ce sel ressemble, sauf la couleur, au précédent, avec lequel il est isomorphe.

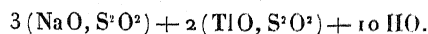
Sulfate double de thallium et de protoxyde de fer, $\text{FeO}, \text{SO}^3 + \text{TlO}, \text{SO}^3 + 6\text{HO}$. — Les cristaux de ce sel sont d'un vert clair; ils ne fondent pas, mais se décomposent sous l'action de la chaleur; ils sont isomorphes avec les précédents et avec le *sulfate double de thallium et de magnésie*, $\text{MgO}, \text{SO}^3 + \text{TlO}, \text{SO}^3 + 6\text{HO}$.

L'existence de tous ces composés doubles, établissant l'isomorphisme du potassium et du thallium, est un puissant argument en faveur de l'opinion qui fait du second un métal alcalin comme le premier.

HYPOSULFITES DE THALLIUM.

Hyposulfite, $\text{TlO}, \text{S}^2\text{O}^2$. — Ce sel se précipite sous la forme d'un corps blanc quand on verse de l'hyposulfite de soude dans une dissolution de sulfate de thallium. Néanmoins, il est sensiblement soluble dans l'eau bouillante et peut être obtenu en cristaux tabulaires qui paraissent isomorphes avec l'hyposulfite de potasse, mais qui sont hémimorphes et hémédriques, d'après M. Werther. Sous l'action d'une température élevée, ils se décomposent en abandonnant de l'acide sulfureux et en laissant pour résidu un sulfure de thallium cristallisé par fusion.

M. Werther a préparé encore l'hyposulfate et un *hyposulfite double de thallium et de sodium*. Ce dernier cristallise en longues aiguilles et a pour composition



SÉLÉNIATES DE THALLIUM.

Le séléniate, le sélénite et le bisélénite de thallium ont été étudiés par M. Kuhlmann fils (1).

Le séléniate prend naissance quand on sature le carbonate de thallium avec l'acide sélénique pur. Il se dépose de sa dissolution neutre ou faiblement acide, en belles et longues aiguilles blanches, qui paraissent isomorphes avec les cristaux de sulfate de thallium et de potasse. Peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, ce sel se rapproche encore, sous ce rapport, des sulfates et séléniates alcalins.

Séléniate double de zinc et de thallium, $\text{ZnO}, \text{SeO}^3 + \text{TlO}, \text{SeO}^3 + 6\text{HO}$. — Ce sel, préparé par M. Werther, ressemble au sulfate correspondant et cristallise dans le même système.

(1) *Bulletin de la Société Chimique de Paris*; mai 1864.

SÉLÉNITES DE THALLIUM.

Le sélénure de thallium traité par l'acide azotique se transforme en sélénite. Le même sel s'obtient plus aisément en saturant une dissolution d'acide sélénieux avec un excès de carbonate de thallium. Si la dissolution est assez concentrée, le sel TlO, SeO^2 se dépose en lames brillantes, micacées, très-fines.

Assez soluble dans l'eau, le sélénite est précipité de ses dissolutions par l'alcool et l'éther. Il a une réaction alcaline et fond à une température peu élevée.

Un excès d'acide sélénieux, ajouté à une dissolution de carbonate de thallium, donne naissance à un sel plus soluble que le précédent, mais insoluble comme lui dans l'alcool et l'éther : c'est le bisélénite de thallium $TlO, (SeO^2)^2, HO$.

On ne peut l'obtenir à l'état cristallin qu'avec des dissolutions aqueuses extrêmement concentrées ou mélangées d'alcool.

AZOTATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM, TlO, AzO^3 .

Le nitrate de thallium est le plus soluble des sels que nous avons étudiés. A la température de 18 degrés, 100 parties d'eau dissolvent 9,75 de sel; à 58 degrés, elles en dissolvent 43,7, et 580 parties à 107 degrés. Comme on le voit, la courbe de solubilité augmente très-rapidement avec la température.

En constatant que 22^{es}, 074 de nitrate se dissolvaient à 107 degrés dans 3^{es}, 8 d'eau, nous avons d'abord supposé que cette eau pourrait être de l'eau de combinaison, représentant exactement 5 équivalents. Mais le sel cristallisé et desséché sous le récipient de la machine pneumatique, à la température ordinaire, abandonne cette eau tout aussi complètement que dans une étuve à 100 degrés. La formule du nitrate peut donc être représentée par TlO, AzO^5 .

Le nitrate est insoluble dans l'alcool absolu. Dans l'eau pure, il cristallise en faisceaux d'aiguilles prismatiques d'un beau blanc mat, et peut fondre en une masse vitreuse tout à fait transparente. Sa densité est 5,8.

On le prépare en attaquant directement le thallium par l'acide nitrique, ou en décomposant par cet acide le carbonate du métal.

PHOSPHATES DE THALLIUM.

Dans mon second Mémoire sur le thallium (1), j'avais dit que ce métal formait avec l'acide phosphorique un phosphate soluble, comme le carbonate, et, par cette propriété, se rapprochait encore des métaux alcalins. M. Crookes, qui a

(1) *Annales de la Société impériale des Sciences de Lille*; vol. IX, 2^e série, 1862; et *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII.

répété une partie de mes expériences (1), a contesté l'exactitude de ce fait, en prétendant que le phosphate de thallium était insoluble ou du moins très-peu soluble (moins de $\frac{1}{2}$ pour 100). Quoique parfaitement sûr d'avoir obtenu et de posséder encore un phosphate soluble, j'ai cru néanmoins devoir reprendre l'étude de ce corps, en variant les conditions de sa préparation; et les recherches auxquelles je me suis livré ont non-seulement confirmé mes premières indications, mais m'ont conduit à des résultats intéressants que je vais faire connaître.

Le thallium forme avec l'acide phosphorique, non pas un, mais plusieurs phosphates, la plupart très-solubles et pour le moins aussi variés dans leur composition et leurs propriétés que les composés correspondants des métaux alcalins.

J'ai en effet obtenu :

Un phosphate neutre hydraté.....	$\text{PhO}^5, 2\text{TlO}, \text{HO} + \text{HO}.$
Un autre phosphate neutre anhydre...	$\text{PhO}^5, 2\text{TlO}, \text{HO}.$
Un phosphate acide.....	$\text{PhO}^5, \text{TlO}, 2\text{HO}.$
Un phosphate basique.....	$\text{PhO}^5, 3\text{TlO}.$
Un pyrophosphate neutre.....	$\text{PhO}^5, 2\text{TlO}.$
Un pyrophosphate acide.....	$\text{PhO}^5, \text{TlO}, \text{HO}.$
Enfin un métaphosphate.....	$\text{PhO}^5, \text{TlO}.$

Caractères généraux. — Tous ces sels sont blancs, la plupart très-solubles, et peuvent être obtenus plus ou moins facilement à l'état cristallin. Ils se distinguent aisément des phosphates des autres métaux alcalins. D'abord, à cause de l'insolubilité du chlorure de thallium, ils précipitent tous en blanc par l'acide chlorhydrique. Ensuite, chose curieuse, tous, excepté le métaphosphate, précipitent en blanc par l'acide azotique, pourvu que leurs dissolutions ne soient ni chaudes ni trop étendues. Le précipité se dissout aisément à chaud et cristallise par refroidissement de la liqueur, en présentant les caractères du nitrate de thallium. Enfin les phosphates et les pyrophosphates de thallium donnent avec les alcalis un précipité blanc de phosphate basique très-peu soluble, tandis qu'ils ne précipitent pas par les carbonates alcalins, ni même par les alcalis en présence de ces carbonates.

Phosphate de thallium neutre, $\text{PhO}^5, \text{TlO}, \text{HO} + \text{HO}.$ — On obtient ce composé en saturant, à la température de l'ébullition, de l'acide phosphorique ordinaire par du carbonate de thallium.

C'est ce sel que j'avais préparé il y a deux ans et demi, et dont il est question dans le Mémoire cité plus haut. Il est tellement soluble, que sa dissolution peut être amenée à l'état de consistance sirupeuse avant de cristalliser, et qu'il n'est pas facile d'en obtenir des cristaux bien nets et isolés. Il a une réaction alcaline,

(1) *Mémoires de la Société Chimique de Londres*, vol. II, 2^e série.

comme le phosphate de soude ordinaire. Mais il ne contient qu'un seul équivalent d'eau de cristallisation, lorsqu'il a été desséché à 120 degrés et même fondu à 145 degrés. Vers 170 degrés, il se boursoufle et commence à perdre visiblement cette eau. Une température supérieure, voisine du rouge sombre, lui fait perdre en outre un second équivalent, que l'on doit considérer comme eau de constitution, pour le transformer en une masse vitreuse transparente, très-réfringente, de pyrophosphate de thallium.

Le phosphate neutre de thallium ne coagule pas l'albumine, précipite le nitrate d'argent en jaune, et la liqueur, d'alcaline qu'elle était, est devenue franchement acide. Je dois faire observer toutefois que le précipité n'est bien jaune qu'à la condition de verser un excès de nitrate d'argent.

Enfin une réaction qui m'a paru intéressante est celle qui produit l'acide nitrique, qui précipite en blanc la dissolution de phosphate, pourvu qu'elle soit froide et un peu concentrée.

Le précipité, lavé et redissous dans l'eau chaude, offre les caractères du nitrate de thallium. Dans ces circonstances, il ne se produirait donc pas un composé analogue au nitrophosphate de plomb décrit par Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, 3^e série, p. 505).

Les réactions obtenues avec le nitrate d'argent indiquaient bien que dans le phosphate direct de thallium, l'acide phosphorique devait être uni à 2 équivalents d'oxyde de thallium et 1 équivalent d'eau de constitution, de la même manière que dans le phosphate de soude ordinaire; mais elles ne faisaient pas connaître le nombre d'équivalents d'eau de cristallisation. Les déterminations suivantes ne peuvent laisser de doute sur la formule donnée plus haut.

	Poids du sel.	Eau trouvée.	Eau calculée.	Différence.
	gr	gr	gr	gr
I.....	6,293	0,227	0,220	+ 0,007
II.....	4,645	0,165	0,162	+ 0,003
III.....	8,985	0,313	0,314	- 0,001

Phosphate neutre anhydre, $\text{PhO}^5, 2\text{TlO}, \text{HO}$. — Quelles que soient les précautions que j'ai prises pour saturer parfaitement l'acide phosphorique au moyen d'un excès de carbonate de thallium, par une ébullition plus ou moins soutenue, toujours il s'est produit, au sein de la dissolution de phosphate convenablement concentrée, des cristaux qui ne pouvaient plus se redissoudre dans une quantité d'eau relativement considérable. Ces cristaux diffèrent des cristaux solubles qui se forment plus tard dans la même liqueur, par 1 équivalent d'eau de cristallisation. En effet, en les desséchant parfaitement à 120 degrés, on a obtenu les résultats très-précis suivants :

	Poids du sel PhO ⁵ , 2TlO, HO	Eau trouvée.	Eau calculée.	Différence.
I.....	1,242 ^{gr}	0,020 ^{gr}	0,022 ^{gr}	— 0,002 ^{gr}
II.....	3,705	0,065	0,066	— 0,001
III.....	4,115	0,071	0,071	0,001

Ce phosphate possède d'ailleurs les mêmes propriétés chimiques que le phosphate hydraté, mais il est notablement moins fusible, et surtout moins soluble, comme je l'ai dit. En effet, bouilli avec une quantité d'eau relativement considérable, il perd sa transparence et ne se dissout qu'en proportion minime. Au rouge sombre, il abandonne son eau de constitution et se transforme en un pyrophosphate qui, par le refroidissement, se prend en une masse opaque et non vitreuse, comme le pyrophosphate venant du phosphate hydraté.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer qu'en perdant son eau de cristallisation, le phosphate ordinaire perd en même temps sa solubilité. Une semblable propriété a été déjà signalée par nous dans le protoxyde de thallium, lequel devient aussi très-peu soluble en se déshydratant.

Phosphate acide de thallium, PhO⁵, TlO, 2HO. — En ajoutant à l'une des deux variétés du sel précédent de l'acide phosphorique ordinaire jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide, on donne naissance au phosphate acide de thallium. Ce sel est très-soluble et cristallise avec la plus grande facilité en belles lames d'un éclat nacré. Desséchés sous le récipient de la machine pneumatique en présence d'acide sulfurique concentré, ou dans une étuve à 100 degrés, ces cristaux renferment 2 équivalents d'eau de constitution, sans eau de cristallisation. En effet :

1° 2 ^{gr} ,517	du sel sec ont perdu au rouge sombre..	0 ^{gr} ,147
2° 5 ^{gr} ,000	» » »	0 ^{gr} ,296

tandis que la composition de PhO⁵, TlO, 2HO, exige pour pertes théoriques 0^{gr},150 et 0^{gr},292.

Dans le verre, la calcination présente quelques difficultés, parce que, vers la fin de l'opération, il faut chauffer au rouge sombre et que le verre est attaqué par le phosphate en fusion. On évite cet inconvénient en se servant d'un creuset de porcelaine ou de platine.

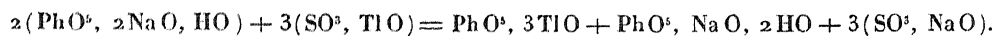
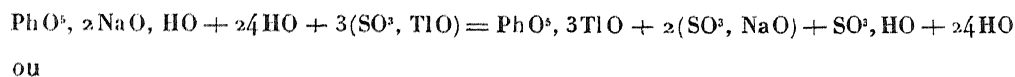
Le phosphate acide de thallium a une réaction légèrement acide. Il est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'acool, comme le phosphate de soude correspondant. Il fond à 190 degrés environ, et commence à se décomposer en se boursoufflant vers 210 degrés. En maintenant une douzaine de grammes pendant deux heures à une température voisine de 240 degrés, j'ai pu éliminer 1 équivalent d'eau seulement et obtenir un corps visqueux, très-soluble, qui a offert les réactions caractéristiques du pyrophosphate acide de thallium.

Enfin, une chaleur rouge, en chassant toute l'eau du phosphate acide, le transforme en une masse blanche, opaque, extrêmement peu soluble dans l'eau et qui, par ses réactions sur l'albumine et le nitrate d'argent, n'est autre chose que du métaphosphate PhO^5, TlO (1).

Phosphate basique, $\text{PhO}^5, 3\text{TlO}$. — Ce sel peut être obtenu, soit en mélangeant deux dissolutions saturées de phosphate ordinaire de soude et de sulfate de thallium, soit, plus facilement, en versant un alcali, de l'ammoniaque par exemple, dans l'un des phosphates précédents. Dans les deux cas, le phosphate obtenu par précipitation est blanc, cristallin, d'un aspect généralement soyeux. La réaction qui convient au deuxième paraît devoir être formulée ainsi :



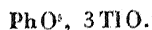
Mais celle qui s'applique au premier n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire *à priori*, telle par exemple que :



Car la liqueur, où s'est faite la précipitation du phosphate insoluble de thallium, n'est nullement acide, mais reste plutôt alcaline. En outre, la proportion de phosphate qui se précipite n'est que le tiers environ de la quantité indiquée par la seconde formule. Il y a, non-seulement du phosphate basique qui se dépose, mais il se produit d'autres phosphates, et très-probablement des phosphates doubles de sodium et de thallium.

Le phosphate basique est anhydre et ne fond qu'au rouge sombre. Fondu, il a l'aspect d'un liquide jaune-rougeâtre, lequel en se refroidissant passe au jaune, et finalement se prend en une masse cristalline blanche, dont la densité est 6,88 à 10 degrés.

Il est très-peu soluble, même dans l'eau bouillante. Sa dissolution présente une réaction alcaline et donne, avec le nitrate d'argent, un faible précipité blanc-jaunâtre, qui devient complètement jaune quand on fait bouillir le mélange des deux sels. Sa composition, déduite des réactions qu'il nous a présentées, doit être



A l'appui de cette opinion, nous dirons que nous avons obtenu directement ce

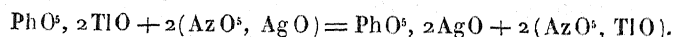
(1) Dans la décomposition de la plupart des phosphates par la chaleur, au contact de l'air en vase ouvert, il se produit constamment un peu de matière noire, laquelle ne m'a paru être que du trioxyde de thallium.

phosphate basique en fondant ensemble, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, 1 équivalent de métaphosphate PhO^5 , TlO , et 2 équivalents de carbonate de thallium. La masse fondue, du poids d'une trentaine de grammes environ, a cristallisé avec une telle facilité, qu'en décantant l'excès de liquide vers le commencement de la solidification, on a obtenu une belle géode renfermant des aiguilles de 1 à 2 centimètres de longueur.

Pyrophosphate neutre de thallium, PhO^5 , 2TlO . — En chauffant à une température voisine du rouge le phosphate neutre hydraté de thallium, on obtient, avons-nous dit, après le dégagement de toute l'eau une masse vitreuse, transparente, qui présente les réactions caractéristiques des pyrophosphates. Cette masse est très-soluble dans l'eau, au point que la dissolution peut être évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, et ne cristalliser confusément qu'à la longue. Mais si l'on reprend ces cristaux par l'eau, après avoir séparé l'eau mère, ils se décomposent partiellement en abandonnant une matière blanche qui ne paraît pas être du phosphate tribasique; car elle ne fond pas au rouge, et précipite en blanc le nitrate d'argent. On peut essayer de faire cristalliser de nouveau la dissolution limpide résultante; les cristaux obtenus éprouveront une nouvelle décomposition partielle, lorsqu'on essaiera de les redissoudre. Après plusieurs cristallisations et redissolutions successives, la liqueur finale ne précipite plus franchement en blanc; une coloration un peu jaunâtre indique qu'il s'est produit un phosphate tribasique soluble.

Le pyrophosphate qu'on obtient en fondant au rouge le phosphate neutre anhydre, PhO^5 , 2TlO , HO , ne présente plus, ni le même aspect, ni tout à fait les mêmes caractères. Il est opaque et d'une structure cristalline (1). Comme le précédent, il éprouve une faible décomposition partielle en se dissolvant dans l'eau; mais il en diffère essentiellement par la facilité avec laquelle il cristallise sous la forme de très-beaux prismes transparents paraissant appartenir au système irrégulier.

Ces cristaux ne se dissolvent pas non plus sans éprouver une très-légère décomposition partielle. Ils précipitent en blanc par le nitrate d'argent, et la liqueur surnageante est parfaitement neutre, conformément à l'équation



Le pyrophosphate retient un peu d'eau à 100 degrés; car après avoir bien desséché à cette température divers échantillons, j'ai toujours obtenu une faible perte à la calcination. Seulement cette perte est loin de représenter 1 équivalent. Ainsi 7 grammes de cristaux choisis, parfaitement limpides, puis pulvérisés et séchés à

(1) J'ai lieu de croire qu'il ne diffère du précédent que parce qu'il ne contient aucun excès d'acide phosphorique.

l'étuve d'eau bouillante jusqu'à ce qu'ils ne perdissent plus de leur poids, ont abandonné à la calcination $0^{\text{gr}},015$, soit 10 fois moins d'eau que la quantité théorique exigée pour représenter 1 équivalent.

Ce sel a cristallisé par le refroidissement en une belle masse blanche, à reflets nacrés, et a pu se dissoudre tout entier dans 15 grammes d'eau. La dissolution était à peine alcaline. Elle précipitait en blanc par le nitrate d'argent, et le liquide surnageant restait neutre.

Pyrophosphate acide, PhO^5 , TlO , HO . — En chauffant convenablement le phosphate acide de thallium, on peut éliminer, ainsi que je l'ai dit, un seul équivalent d'eau, et obtenir un second pyrophosphate qui a pour composition PhO^5 , TlO , HO . Ce sel est très-soluble dans l'eau, d'où il se dépose sous la forme d'octaèdres ou de prismes raccourcis, souvent enchevêtrés, qui donnent à la masse une apparence mamelonnée, quand la cristallisation est confuse.

Il précipite les sels d'argent en blanc, et la liqueur est devenue acide. Il fond à une température voisine de 270 degrés. Séché à 100 degrés, il ne retient que son équivalent d'eau de constitution. En effet, $2^{\text{gr}},843$ du sel sec ont perdu au rouge $0^{\text{gr}},081$, tandis que la composition théorique exige une perte de $0^{\text{gr}},087$.

Métaphosphate de thallium, PhO^5 , TlO . — Ce sel peut être obtenu par deux procédés différents, et ne possède pas des propriétés identiques dans les deux cas. Celui qui résulte de la calcination du phosphate acide a une apparence vitreuse, opalescente, est très-peu soluble dans l'eau, et ne précipite bien nettement l'albumine que quand on favorise sa dissolution par quelques gouttes d'acide phosphorique ordinaire.

La seconde variété se prépare ainsi : on verse de l'ammoniaque en excès dans le phosphate neutre de thallium; on sépare de la liqueur le phosphate basique précipité, et l'on obtient une dissolution de phosphate ammoniaco-thallique (1). Celle-ci est évaporée, puis décomposée par la chaleur jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs ammoniacales. Le produit résultant est le métaphosphate de thallium.

Ce sel a une apparence vitreuse, est extrêmement soluble dans l'eau, au point qu'on peut évaporer sa dissolution jusqu'à consistance sirupeuse sans le faire cristalliser. Sa réaction est fortement acide. Il précipite en blanc le nitrate d'argent et coagule l'albumine.

Nous pensons que ce métaphosphate soluble ne diffère du précédent, qui est insoluble, que par un faible excès d'acide phosphorique. Nous avons constaté, en effet, qu'en faisant fondre ce métaphosphate insoluble avec quelques gouttes

(1) Ce sel cristallise en beaux prismes droits à base rectangulaire, modifiés sur les arêtes des bases.

d'acide phosphorique ordinaire, on obtenait un composé vitreux, très-soluble, tout à fait semblable à celui qui provient de la décomposition du phosphate ammoniaco-thallique.

ARSÉNIATES DE THALLIUM.

Pour compléter l'analogie du thallium avec les métaux alcalins sous le rapport des composés oxygénés qu'il forme avec les corps de la famille du phosphore, j'ajouterai qu'il existe des arséniate de thallium solubles comme les phosphates. Ainsi, en saturant à l'ébullition l'acide arsénique par le carbonate de thallium, on obtient un arséniate de thallium très-soluble dans l'eau, susceptible de cristalliser en belles aiguilles transparentes, fusible à une température relativement peu élevée, perdant son eau par la calcination et se transformant finalement en une masse vitreuse transparente, absolument comme le phosphate correspondant.

CHLORATE DE THALLIUM, TlO, ClO^3 .

D'après M. Crookes, quand on dissout à chaud le thallium dans l'acide chlorique, on forme le chlorate. Ce sel cristallise en aiguilles, est anhydre, facilement fusible, mais promptement décomposé par la chaleur.

CHROMATES DE THALLIUM.

Suivant le même auteur, il existerait trois chromates de protoxyde de thallium contenant 1, 2, 3 équivalents d'acide chromique : le chromate neutre est jaune, insoluble; le bichromate est orangé, et le trichromate orangé-rouge. Ce dernier, obtenu par l'action de l'acide nitrique bouillant sur l'un des deux premiers, est un des composés les plus insolubles du thallium.

ALLIAGES DU THALLIUM.

Une étude préliminaire des alliages du thallium ne nous a rien offert de particulièrement remarquable.

L'alliage de 10 parties de bismuth, 4 d'étain et 6 de thallium, correspondant à l'alliage fusible de Darcet, ne fond pas, comme ce dernier, au-dessous de 100 degrés.

L'alliage de 4 parties de thallium et 1 d'antimoine est moins malléable, plus sonore, un peu plus dur, mais plus altérable à l'air que l'alliage des caractères d'imprimerie, auquel il correspond.

Dans le bronze de thallium (4 parties de cuivre et 1 partie de thallium), l'affinité paraît faible entre les deux métaux; car, pendant la fusion de l'alliage, il y a toujours un dégagement de vapeurs violacées d'oxyde de thallium.

Enfin, en alliant l'aluminium, métal facilement dissous par l'acide chlorhydrique,

avec un quart ou un tiers de son poids de thallium, métal difficilement attaqué par le même acide, on n'obtient pas un composé qui résiste sensiblement mieux que l'aluminium.

COMPOSÉS ORGANIQUES DU THALLIUM.

SELS.

Les principaux sels organiques ont été étudiés par M. Kuhlmann fils (1). Ils se rapprochent beaucoup par leurs propriétés des sels alcalins correspondants. M. de la Provostaye (2) a même cru pouvoir conclure, autant toutefois que le lui a permis le peu de netteté des facettes des cristaux soumis à son examen, que le paratartrate et le bitartrate de thallium sont tout à fait isomorphes avec les sels analogues de potasse.

A l'exception du ferrocyanure et du picrate, les sels organiques de thallium sont pour la plupart très-solubles dans l'eau et cristallisent assez facilement. Les cristaux sont le plus souvent anhydres et peu solubles dans l'alcool et l'éther.

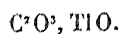
Cyanure. — Le cyanure de thallium peut s'obtenir à l'état de précipité cristallin, en versant peu à peu une dissolution concentrée de cyanure de potassium dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, ou en neutralisant l'oxyde par l'acide cyanhydrique. Il est soluble dans l'eau et dans un excès de cyanure de potassium.

Ferrocyanure de thallium. — En versant une dissolution concentrée de ferrocyanure de potassium dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, on obtient de petits cristaux jaunes de ferrocyanure de thallium, solubles dans un excès du cyanure alcalin.

Sulfocyanure. — Le sulfocyanure est obtenu en remplaçant le ferrocyanure de potassium par le sulfocyanure. La composition de celui-ci est CyTlS^2 . Il exerce sur les sels de fer la même réaction que le sulfocyanure de potassium : quoique peu soluble, il cristallise aisément en lames brillantes.

Cyanate, CyO , TlO . — Ce sel s'obtient facilement en mélangeant des dissolutions alcooliques de cyanate de potasse et d'acétate de thallium; il se précipite en petites paillettes brillantes très-solubles dans l'eau, et très-peu solubles dans l'alcool.

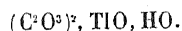
Oxalates. — L'oxalate neutre est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Une évaporation lente de la dissolution donne des cristaux très-réguliers. D'après M. Crookes, une partie de ce sel exige 69 parties d'eau à 15 degrés, et 11 parties d'eau bouillante. Sa composition est



(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 607.

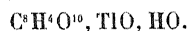
(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 610.

Si l'on fait chauffer une dissolution d'oxalate neutre avec de l'acide oxalique, on obtient un sel environ quatre fois plus soluble suivant M. Crookes, cristallisant en lames micacées, et qui s'effleurit facilement par l'action de la chaleur. C'est l'oxalate acide dont la formule est



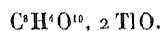
Tartrates. — Le tartrate neutre, $C^8H^4O^{10}$, $2 TlO$, est déliquescent et cristallise difficilement; il est peu soluble dans l'alcool. Les cristaux sont anhydres. Chauffés à 17 degrés, ils se charbonnent; à une plus haute température, ils donnent un résidu d'oxyde et de métal.

Un excès d'acide tartrique précipite d'une dissolution de tartrate neutre du bitartrate de thallium cristallin. Ce sel se présente sous la forme de cristaux prismatiques aplatis, et a pour composition



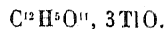
En chauffant de l'oxyde d'antimoine dans une dissolution de bitartrate de thallium, on obtient une sorte d'émétique de ce métal. C'est un sel assez soluble qui cristallise en aiguilles et qui s'effleurit par dessiccation.

Le paratartrate enfin est très-soluble dans l'eau. Il se présente sous la forme de cristaux prismatiques groupés. Sa composition est



Malate. — Déliquescent; fond au-dessous de 100 degrés; cristallise lentement.

Citrate. — Très-déliquescent; cristallise difficilement en houppes soyeuses; un peu soluble dans l'alcool. Composition :



Formiate, C^2HO^3 , TlO . — Très-soluble dans l'eau; fond au-dessous de 100 degrés sans se décomposer; ressemble beaucoup au formiate de potasse.

Acétate, $C^4H^3O^3$, TlO . — Un peu déliquescent; cristallise en longs prismes soyeux ou en lamelles brillantes. Il est très-soluble dans l'alcool, et quand il a été séché sur de l'acide sulfurique à la température ordinaire, il n'a pas d'odeur d'acide acétique, suivant M. Crookes.

Nous pouvons ajouter qu'il peut être facilement fondu sans éprouver de décomposition apparente. A la distillation, il donne de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, un peu d'acétone et un résidu noirâtre renfermant de l'oxyde de thallium et du thallium métallique.

Valérianate, $C^{10}H^9O^3$, TlO. — Présente la plus grande analogie avec l'acétate : comme lui très-soluble dans l'eau et l'alcool.

Benzoate. — Cristallise en paillettes nacrées; n'est pas volatil.

Urate. — Obtenu par double décomposition de l'urate de potasse et du carbonate de thallium. Il est presque complètement insoluble dans l'eau.

Phénate. — Se dépose d'une dissolution chaude en aiguilles d'une finesse telle, qu'on ne peut en déterminer la forme cristalline. On l'obtient facilement en versant de l'acide phénique dans une dissolution d'oxyde de thallium. Alors le phénate ($C^{12}H^4O$, TlO), très-peu soluble dans l'eau froide, se précipite à l'état cristallin. Il peut fondre sans se décomposer.

Picrate, $C^{12}H^2Tl(AzO^4)^3O^2$. — Cristallise en aiguilles jaunes soyeuses analogues à celles du picrate de potasse, dont il se rapproche par la plupart de ses propriétés. Assez soluble dans l'eau, il est presque complètement insoluble dans l'alcool, de façon qu'on peut le préparer en mélangeant des solutions alcooliques d'acétate de thallium et d'acide picrique. Il détone fortement par la chaleur et donne un résidu charbonneux, comme tous les picrates.

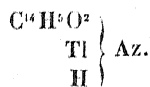
Si l'on mélange des dissolutions alcooliques d'acétate de thallium et de picramate d'ammoniaque, on obtient un précipité cristallin, d'un rouge foncé, presque noir, de picramate de thallium



presque insoluble dans l'alcool, mais assez soluble dans l'eau bouillante. Comme le picrate, ce sel détone par la chaleur.

Sulfanilate de thallium. — Ce sel est déliquescent, cristallise lentement et sans régularité. Peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther, il cristallise aisément dans un mélange d'eau, d'alcool et d'éther.

Thallium-benzamide. — Ce composé a été examiné par MM. Church et Crookes. On le prépare en ajoutant de la benzamide pure à une dissolution aqueuse de protoxyde de thallium pur. La benzamide se dissout, et la partie ajoutée en trop cristallise par le refroidissement. En ajoutant un grand excès d'alcool absolu à la portion filtrée, le thallium-benzamide est immédiatement précipité. Ce corps cristallise en fines aiguilles, est soluble dans l'eau à chaud et à froid, en formant une dissolution fortement alcaline, et peut fondre sans décomposition quand il est chauffé avec précaution. Sa composition peut être représentée par



ALCOOLS THALLIQUES.

En faisant chauffer de l'alcool absolu avec du protoxyde préparé et séché dans le vide, non-seulement on dissout de l'oxyde, mais on détermine la formation d'un composé des plus curieux, principalement sous le rapport des propriétés physiques. Ce liquide, que j'ai nommé *alcool thallique*, à cause de l'analogie de composition que je lui supposais avec l'alcool potassique, est caractérisé par sa densité trois fois et demie plus grande que celle de l'eau, et par sa puissance réfractive supérieure à celle du sulfure de carbone.

Dans l'espoir d'obtenir un liquide plus extraordinaire encore sous le rapport des propriétés optiques, j'ai été conduit à rechercher un composé homologue produit par l'huile de pommes de terre, ou alcool amylique, dont la molécule est environ deux fois plus pesante que celle de l'alcool ordinaire ou éthylique. J'ai obtenu, en effet, le composé qu'on peut appeler alcool *amylthallique*, mais dont la densité, comme la réfringence, quoique considérables encore, ne m'ont pas présenté le degré de grandeur relative que je m'attendais à trouver.

Enfin, sur cette voie, j'ai dû naturellement essayer de produire avec l'esprit de bois l'alcool méthylthallique. Ce sont les résultats de mes observations sur les trois alcools *éthylthallique*, *amylthallique* et *méthylthallique* que je vais maintenant faire connaître au lecteur.



Préparation. — En chauffant du protoxyde de thallium sec avec de l'alcool absolu, on donne naissance, avons-nous dit, à de l'alcool éthylthallique. Mais ce mode de préparation est difficile, à cause de la difficulté même de produire du protoxyde sec; d'ailleurs il ne fournit que peu d'huile pesante.

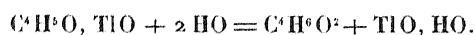
On réussit mieux en faisant arriver un mélange d'air sec, dépouillé d'acide carbonique et de vapeurs alcooliques chaudes sur des feuilles de thallium. Ce procédé laisse encore beaucoup à désirer, et il est préférable d'employer le suivant, qui m'a été suggéré par une observation intéressante, que je rapporterai d'abord.

Ayant un jour placé dans deux petits vases voisins, sous un même entonnoir, de l'alcool et une feuille mince de thallium, je fus tout surpris de trouver le lendemain que le métal avait disparu et qu'à sa place se trouvaient quelques gouttelettes huileuses d'alcool thallique. Comme une partie de l'huile formée avait été décomposée par l'humidité de l'air, puis transformée en carbonate, je dus, pour répéter l'expérience dans des conditions plus favorables, éliminer l'eau et l'acide carbonique de

l'air; dès lors voici le procédé très-simple de préparation auquel je m'arrêtai définitivement.

Sous le récipient d'une machine pneumatique, dans un large vase à fond plat, on met un excès d'alcool absolu, et au-dessus de ce liquide des feuilles très-minces de thallium soutenues par une toile métallique. Le vide est fait dans le récipient, pour enlever avec l'air l'humidité et l'acide carbonique qu'il renferme, et finalement le récipient est mis en communication avec un sac plein d'oxygène, par l'intermédiaire de tubes à potasse et à acide sulfurique. En été, c'est-à-dire sous l'influence d'une température de 20 à 25 degrés, le thallium se transforme rapidement en alcool thallique, que l'on voit perler à la surface du métal, puis tomber au fond du vase, au-dessous de l'alcool. De cette manière, en vingt-quatre heures; sans toucher à l'appareil, on peut se procurer aisément une centaine de grammes de l'huile pesante.

Dans cette préparation, l'alcool absolu s'hydrate toujours; d'où l'on peut induire, indépendamment de l'analogie que présente cette oxydation avec celle des métaux alcalins, que l'alcool thallique est formé par la substitution de 1 équivalent de protoxyde de thallium anhydre à 1 équivalent d'eau de constitution dans l'alcool absolu. Cette induction est confirmée par l'action de l'eau sur l'alcool thallique, laquelle régénère toujours de l'alcool ordinaire, en mettant en liberté du protoxyde jaunâtre hydraté, conformément à l'équation



Mais des faits qui seront rapportés plus loin ayant jeté des doutes dans mon esprit sur la réalité de cette substitution, j'ai essayé, à diverses reprises, d'obtenir une confirmation de mes premières inductions par des pesées faites avant et après la transformation du thallium en huile pesante.

L'expérience était-disposée de manière à recueillir directement dans un flacon plein d'alcool absolu, par suite à mesurer sans pertes sensibles, tout l'alcool thallique produit. A cet effet, un entonnoir très-évasé, contenant de l'alcool absolu et au-dessus des feuilles de thallium, était engagé dans le col du flacon, de manière que les gouttelettes huileuses pussent couler le long des parois de l'entonnoir et s'accumuler au fond du flacon.

Les seules pertes notables, difficiles à éviter dans cette expérimentation, résultaient de l'évaporation de l'alcool au moment où l'on raréfiait l'atmosphère du récipient.

Je rapporterai ici les résultats de l'une des meilleures de ces préparations.

On avait mis en présence 116^{gr},33 de thallium en feuilles et 150 centimètres cubes d'alcool absolu, dont la densité à 0 degré par rapport à l'eau à 0 degré

était 0,8067 (1). Après deux jours, dont la température moyenne a été de 17 degrés, on a mis fin à l'expérience en pesant l'alcool thallique produit, et le thallium non dissous, que l'on eut soin de laver préalablement à l'eau pure ainsi que la toile métallique de support, pour recueillir et apprécier l'alcool thallique qui les mouillait. On a déterminé, par un essai alcalimétrique, le métal contenu dans les eaux de lavage; enfin, on a distillé l'alcool surnageant l'huile pesante, pour le séparer de la portion de cette huile qu'il avait dissoute, et la densité du produit a été de nouveau mesurée à zéro.

Voici les résultats obtenus :

Thallium de l'alcool thallique du flacon.....	76,80 ^{gr}
» des eaux de lavage.....	10,20
» non dissous.....	28,8
	<hr/>
	115,80

La différence avec le poids total employé est 0^{gr},53, c'est-à-dire inférieure à $\frac{1}{200}$ de ce poids.

La densité de l'alcool absolu, primitivement égale à 0,8067 à 0 degré, était devenue 0,817, nombre qui correspond à très-peu près à 97 degrés de l'alcoomètre de Gay-Lussac, et accusait par conséquent 3 pour 100 d'eau. Comme j'avais mesuré 128 centimètres cubes restant, il s'était donc produit en tout 3^{gr},8 d'eau, avec une erreur qui ne me paraît pas pouvoir dépasser $\frac{1}{10}$.

Or, la transformation en alcool thallique, C⁴H⁵O, TlO, des 87 grammes de thallium dissous suppose la production théorique de 3^{gr},83 d'eau. L'accord est plus satisfaisant que je n'avais osé l'espérer.

Il y a, dans les nombres obtenus, une autre vérification qui n'est peut-être pas à dédaigner. Ainsi, sur 150 centimètres cubes d'alcool absolu employé, 28 ont disparu pour former 116 grammes d'alcool thallique, en défalquant, bien entendu, les 3^{gr},8 d'eau produite. Or, 26 centimètres cubes, c'est le volume théorique exigé pour la composition et la proportion de l'huile pesante. La différence en moins de 2 centimètres cubes s'explique très-bien par les pertes inévitables de vapeur alcoolique, soit condensée sur le récipient de la machine pneumatique, soit entraînée par l'aspiration ou la distillation.

(1) Cet alcool avait été obtenu, par une seule distillation, d'un alcool marquant 97 degrés à l'alcoomètre Gay-Lussac, et qui avait séjourné quarante-huit heures en contact avec son volume de chlorure de calcium et de chaux vive. Il n'était pas encore parfaitement absolu. Toutefois son degré de pureté était déjà bien grand, et le nombre que nous avons trouvé pour sa densité, déterminée avec soin, confirme celui qui a été donné par Gay-Lussac, et qui a été vérifié il y a cinq ans par M. Pouillet. En effet, la densité de cet alcool à 15 degrés était 0,7955, ou de 0,0015 seulement supérieure à celle que l'on doit regarder comme rigoureusement exacte.

Ces vérifications, quoique ne pouvant offrir une grande précision, établissaient cependant déjà une forte présomption en faveur de la composition que j'ai assignée à l'alcool éthylthallique. Cette présomption devait être changée en certitude par l'analyse directe.

Composition. — L'alcool thallique, préparé comme il vient d'être dit, offre une densité, par suite une composition variables, soit avec la quantité relative d'alcool employé, soit avec le degré aréométrique de ce liquide. Ainsi, dans quatre préparations différentes, les composés obtenus ont eu pour densités respectives 3,552; 3,550; 3,554 et 3,612. Pour la préparation de trois premiers, on avait pris environ 5 fois autant d'alcool absolu que d'alcool thallique à produire. Dans la quatrième, les proportions étaient encore les mêmes, mais l'alcool employé marquait seulement 97 degrés à l'alcoomètre de Gay-Lussac.

Tous ces liquides dissous, ou plutôt décomposés dans l'eau, ne donnaient finalement à l'analyse que du carbonate de thallium et de l'alcool; d'où l'on pouvait conclure qu'ils ne renfermaient réellement, comme éléments capables d'en faire varier la densité, que de l'alcool ordinaire ou du protoxyde en dissolution.

Je me suis alors efforcé d'arriver à une composition bien définie et constante, d'abord en agitant l'alcool thallique avec de l'alcool absolu, dans l'espoir de transformer en huile pesante l'oxyde simplement dissous, ensuite en chauffant au bain-marie à 100 degrés cette huile, afin de rendre insoluble l'oxyde restant libre. Les résultats obtenus ont été d'abord très-variables et véritablement décourageants.

L'huile pesante dissout de l'alcool absolu en proportions notables, variables d'ailleurs : de là des variations de densité depuis 3,553 jusqu'à 3,489, et des densités anormales allant jusqu'à 3,661. La chaleur chasse à la vérité cet alcool, de façon qu'en maintenant au bain-marie à 100 degrés un échantillon dont le poids spécifique est de 3,489, on obtient successivement après une, deux, trois heures, le nombre 3,501; 3,520; 3,548. Avec un autre échantillon de densité 3,530, on a trouvé les nombres 3,535; 3,541; 3,548; 3,583.

Pendant que les liquides sont soumis à l'influence de la chaleur, on voit se dégager de leur masse de petites bulles de vapeur, dont le nombre diminue avec la durée de l'échauffement. Ces bulles sont formées de vapeurs alcooliques, mais en petite quantité; car 40 grammes d'huile pesante, qui cristallisait à 0 degré, chauffés pendant trois heures, n'ont abandonné dans un petit tube condenseur refroidi à la glace qu'une quantité d'alcool suffisant à peine pour en mouiller les parois.

En soutenant plus longtemps l'action de la chaleur, il est possible de dépasser la densité 3,583. Mais il est à noter qu'à partir d'une certaine limite, 3,550 environ, le composé thallique brunit toujours, en abandonnant une petite quantité d'oxyde noir.

Quant à l'huile pour laquelle on avait trouvé des densités anormales, 3,640, 3,661, la chaleur, au lieu d'en accroître encore le poids, le diminue, et l'on retombe sur la série des densités des précédents échantillons.

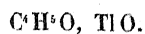
Voici la cause de cette singulière anomalie.

J'avais observé que la plupart des échantillons d'alcool thallique présentaient cette particularité de se troubler, de blanchir à la température zéro, plus ou moins facilement d'ailleurs selon leur origine.

Quelques-uns, ceux qui avaient été maintenus plusieurs heures dans l'eau bouillante et qui n'étaient restés en contact avec aucune trace d'alcool, conservaient seuls leur limpidité, bien qu'ils se congelassent à plusieurs degrés au-dessous de zéro. Un jour, je remarquai qu'un des liquides, celui précisément dont la densité 3,640 m'avait paru la plus anormale, se cristallisait pendant son exposition à la glace, et diminuait notablement de volume. Je fus alors porté à penser que ces densités exceptionnelles de liquides ayant dissous de l'alcool absolu provenaient tout simplement de la diminution de volume qu'ils éprouvaient en changeant d'état plus ou moins complètement à la température de la glace fondante. Par conséquent, pour avoir des résultats comparables, il fallait prendre la densité à une température qui ne produisit ni une congélation complète, ni même le trouble qui semblait indiquer un commencement de changement d'état.

En effet, en opérant à 10 degrés, je trouvai que la densité du liquide cristallisable dans la glace, et primitivement égale à 3,641, se trouvait réduite à 3,504, laquelle, ramenée à 0 degré par le calcul, à l'aide du coefficient de dilatation 0,0007 (1), devenait 3,529.

L'action de la chaleur sur l'alcool thallique, quelle que fût sa densité primitive, ne me donnait donc pas le moyen d'arriver à un composé défini, facile à reproduire et devant correspondre exactement à la formule



J'eus alors recours à la concentration sous le récipient de la machine pneumatique. Mais un autre genre de difficultés, résultant du peu de stabilité de l'alcool thallique, se présenta.

D'abord, j'avais observé que les divers échantillons qui se troublaient ou se solidifiaient à la glace laissaient dégager, en reprenant leur limpidité à la température ambiante, une foule de petites bulles que je pris d'abord pour de l'air. En faisant le vide sur ces échantillons, on augmentait le nombre des bulles au point de produire une véritable ébullition. Toutefois, ce dégagement diminuait peu à

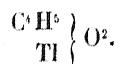
(1) Ce nombre a été déduit de deux densités prises à 0 et à 20 degrés sur un échantillon d'alcool thallique qui ne se troublait pas à la glace.

peu, finissait par disparaître au bout de quelques heures, et avait pour conséquence un accroissement de densité du liquide. Mais, chose curieuse, c'est que le même liquide, refroidi de nouveau à la glace ou congelé dans le tube même où l'on avait mesuré la densité, puis exposé sous le récipient de la machine pneumatique, abandonnait encore notablement des bulles gazeuses, en même temps qu'il augmentait de poids spécifique. Ce phénomène put être reproduit un grand nombre de fois successivement; c'est-à-dire qu'il suffit de congeler l'huile pesante à plusieurs reprises différentes, et, chaque fois, de l'exposer dans le vide, pour en dégager de nouvelles bulles gazeuses, par suite pour augmenter notablement la densité de ce singulier liquide. C'est ainsi qu'après huit jours de congélations et d'expositions successives dans le vide, j'ai fait monter un échantillon de la densité 3,552 à 3,685!

Le liquide soumis à un certain nombre de ces épreuves ne se trouble plus à la glace, et son point de congélation s'abaisse d'autant plus au-dessous de zéro qu'il est lui-même plus lourd. Quant au gaz qui s'est dégagé, qui n'est ni de l'air, ni de l'éther, mais probablement de l'alcool, il est l'indice d'un commencement de décomposition; car le liquide s'est coloré peu à peu, et le plus lourd a fini par brunir complètement.

Toutes les expériences que je viens de rapporter prouvent suffisamment qu'il n'est pas facile d'arriver à une composition nettement définie et constante de l'alcool thallique.

Toutefois, considérant que j'ai obtenu un liquide ne se troublant pas à zéro, et ne brunissant pas à 100 degrés, je suis porté à penser que ce corps, dont la densité variait entre des limites restreintes, voisines de 3,550, est celui qui a la composition



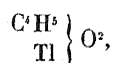
Les analyses suivantes me semblent confirmer cette induction. Dans ces analyses, je me suis borné à doser le thallium, parce que le poids considérable de son équivalent ne m'aurait pas permis de déterminer l'hydrogène avec une précision suffisante.

J'ai donc pesé une certaine quantité d'alcool thallique dans un ballon léger taré à l'avance, et j'ai transformé ce liquide en chlorure. Ce dernier a été desséché avec soin jusqu'à fusion, puis pesé dans le ballon même où il avait été formé.

Voici le tableau des nombres fournis par cinq de ces analyses :

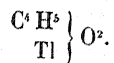
NUMÉROS.	DENSITÉ de l'alcool thallique.	POIDS de l'alcool.	POIDS du chlorure trouvé.	POIDS du chlorure calculé.	DIFFÉRENCE.
I.....	3,510	17,240 ^{gr}	16,566	16,582	- 0,016
II.....	3,530	7,718	7,420	7,423	- 0,003
III.....	3,550	8,750	8,404	8,409	- 0,005
IV.....	3,598	7,128	6,895	6,859	+ 0,036
V.....	3,683	15,200	15,773	14,620	+ 0,153

Ces nombres montrent bien que, dans les échantillons qui ont été agités avec de l'alcool absolu et dont la densité est inférieure à 3,55, il y a une quantité de thallium un peu moindre que celle qui correspond rigoureusement à la formule



tandis que dans les échantillons les plus lourds, le n° V en particulier, il y a manifestement un excès de métal. Ces résultats confirment en outre l'opinion déjà exprimée que le nombre, 3,55, doit être peu différent de celui qui représente exactement la densité correspondant à la composition théorique en question.

Il n'est pas inutile de faire observer que les analyses des nos II et III, c'est-à-dire des échantillons dépouillés d'alcool, mais non encore décomposés, ne peuvent s'accorder avec aucune formule simple différente de



D'ailleurs, il ne faut pas s'exagérer l'importance des différences offertes par les nos II et III; elles sont en réalité très-faibles, puisqu'elles sont inférieures à un millième de la quantité analysée.

Propriétés de l'alcool thallique. — Je me suis attaché à l'étude de ce curieux liquide, je dois le dire, surtout à cause de ses propriétés physiques exceptionnelles. C'est le plus lourd des liquides composés connus; c'est aussi, on va le voir, celui qui est doué de la plus grande énergie de réfraction et de dispersion pour la lumière.

J'ai mesuré les coefficients relatifs à ces deux ordres de phénomènes avec un instrument qui n'est autre que le goniomètre de M. Babinet, dont le cercle divisé permettait d'apprécier directement les 15 secondes. On obtenait l'angle de déviation en mesurant l'angle d'écart d'un même rayon réfracté par le prisme, lorsqu'on donne à celui-ci deux positions différant entre elles du supplément de l'angle du prisme; de cette façon, la valeur de la déviation minima, moitié de l'angle mesuré, était obtenue avec une erreur au plus égale à 8 secondes, par suite la valeur de l'indice avec une erreur à peine supérieure à celle que produit une différence de $\frac{1}{10}$ de degré dans la température.

Cette influence de la température est si considérable, qu'il est de la plus haute importance d'effectuer les mesures des indices correspondant aux différentes raies à un degré déterminé et constant. Des corrections calculées sur des observations faites à des degrés différents sont toujours incertaines, et elles ne sont pas du tout les mêmes pour des raies différentes. Nous avons eu soin d'opérer autant que possible à une température constante, quoique ici l'incertitude résultant de la composition du liquide soumis aux mesures ne nous imposât pas une aussi rigoureuse obligation.

Nous ne rapporterons que les indices correspondant aux trois raies principales B, D, H, comparés aux indices du sulfure de carbone mesurés dans des conditions identiques.

ALCOOL THALLIQUE.

DENSITÉ : 3,550. — TEMPÉRATURE : 20 DEGRÉS.

RAIE B.	RAIE D.	RAIE H.	POUVOIR DISPERSIF.
1,6615	1,6776	1,7590	0,0975

SULFURE DE CARBONE PUR.

TEMPÉRATURE : 20 DEGRÉS.

RAIE B.	RAIE D.	RAIE H.	POUVOIR DISPERSIF.
1,6140	1,6330	1,6935	0,0795

Ces pouvoirs réfringents et dispersifs, déjà si considérables, peuvent encore s'accroître avec la densité du composé thallique, ainsi que le prouvent les nombres suivants :

ALCOOL THALLIQUE.

DENSITÉ : 3,612; TRÈS-BLANC ET TRÈS-LIMPIDE. — TEMPÉRATURE : 20 DEGRÉS.

RAIE B.	RAIE D.	RAIE H.	POUVOIR DISPERSIF.
1,6725	1,7170	1,7678	0,0953

Si l'état de coloration du n° V, page 119, de densité 3,683, m'eût permis d'en mesurer l'indice, nul doute que j'eusse obtenu des nombres supérieurs encore aux précédents.

Par ces propriétés exceptionnelles, l'alcool thallique pourra devenir le sujet de vérifications ou d'applications scientifiques. Il sera curieux, par exemple, de répéter sur lui les intéressantes expériences que M. Verdet a faites sur le sulfure de carbone dans le but de rechercher les rapports qui existent entre le magnétisme et la lumière.

L'alcool thallique est soluble dans l'alcool absolu dans la proportion de $\frac{1}{6}$ de son poids environ. La dissolution se trouble quand on commence à la chauffer, pour reprendre sa limpidité, soit par une température plus élevée, soit par le refroidissement. Elle dépose du protoxyde blanc si l'alcool n'est pas anhydre.

Une conséquence de cette solubilité, c'est que l'alcool doit lui-même pouvoir se dissoudre dans l'huile pesante. Nous avons vu en effet qu'en agitant un mélange de ces deux liquides, on diminuait la densité du second; mais que par la chaleur ou l'exposition dans le vide, on enlevait aisément le premier, de manière à accroître la densité jusqu'à une certaine limite, sans décomposition apparente.

L'éther est le dissolvant le plus parfait de l'alcool thallique. S'il est pur et privé d'air, la solution reste limpide. Mais s'il est impur, si c'est de l'éther ordinaire des pharmaciens, eût-il même été rectifié une ou deux fois, les choses se passent autrement et au premier abord d'une façon très-compiquée.

Un mélange à volumes à peu près égaux des deux liquides ne reste qu'un instant limpide. Il devient presque immédiatement opalescent, jaunâtre, souvent brun, si l'on augmente la proportion d'éther; puis on voit apparaître et grandir sur une foule de points de la paroi du récipient comme autant de centres de cristaux rayonnés, qui ne sont autre chose que du protoxyde hydraté. C'est merveille de voir la facilité avec laquelle se développent ces cristaux. Mais, indépendamment de cette action, qui est due à l'eau que renferme l'éther, il y en a une autre qui consiste dans la coloration brune que prennent peu à peu les cristaux et la liqueur. Cette coloration est due, soit à l'oxygène dissous dans l'éther,

soit plutôt à un principe oxydant que l'on concentre en distillant la partie la plus volatile de l'éther.

Ces réactions opérées, le mélange s'éclaircit peu à peu; mais une seconde addition d'éther y détermine un nouveau trouble et une cristallisation nouvelle, et ainsi de suite jusqu'à une certaine limite, qui ne me paraît atteinte qu'au moment où la dissolution ne renferme plus d'alcool thallique.

J'ajoute que la dissolution limpide, qui ne dépose plus de protoxyde à la température ordinaire, en peut abandonner par un refroidissement lent sous la forme de beaux cristaux blancs. Le protoxyde de thallium est donc blanc quand il est pur. Un refroidissement brusque de plusieurs degrés au-dessous de zéro produit également un nouveau dépôt blanc, mais amorphe, du même oxyde.

Enfin, en distillant à 50 degrés un mélange étheré limpide, on obtient comme résidu tout l'alcool thallique qui était en dissolution.

Cette action de l'éther ordinaire est tellement sensible et caractéristique, qu'elle me paraît fournir un excellent moyen de reconnaître si un éther est pur et anhydre.

Le chloroforme dissout aussi, sans décomposition apparente d'abord, une grande quantité d'alcool thallique. Mais au bout de peu de temps, le mélange se trouble et abandonne lentement d'abondants cristaux de protochlorure de thallium. En même temps, il se produit une matière photogénique très-sensible à l'action de la lumière, qui colore le chlorure en rouge foncé; de l'alcool est mis en liberté, et le tout est fortement alcalin. On trouve en outre, dans le résidu soluble, après la séparation du chlorure, un sel qui présente les caractères des formiates.

L'alcool thallique se congèle par un froid de 3 degrés environ au-dessous de zéro. Il se cristallise facilement à la glace et même un peu au-dessus, quand il a été agité avec de l'alcool absolu. Mais s'il a été concentré par les moyens que j'ai fait connaître, au point d'atteindre des densités supérieures à 3,550, on observe que son point de congélation s'abaisse successivement jusqu'à - 5, - 10, et même - 15 degrés; c'est-à-dire d'autant plus que la densité augmente davantage.

La dilatation apparente pour 100 degrés, prise sur un échantillon dont la densité était 3,560, a été trouvée égale à 0,072. Le coefficient de dilatation moyen entre 0 et 10 degrés, déduit des densités prises, à ces deux températures, sur un échantillon semblable, qui ne se troublait pas à la glace, est égal à 0,00070, nombre peu différent de 0,00072, coefficient moyen entre 0 et 100 degrés.

L'action de la chaleur sur l'alcool thallique m'a paru des plus remarquables, et diffère essentiellement de celle que le même agent exerce sur l'alcool potassique, ce qui se conçoit d'ailleurs *a priori*, puisque le potassium ne peut être réduit comme le thallium. Je l'ai étudiée à divers reprises, avec l'espoir de trouver dans les pro-

duits de la décomposition une confirmation de la formule que j'ai assignée à l'huile pesante.

Lorsqu'on chauffe ce composé dans un bain d'acide sulfurique ou d'huile, de manière à graduer à volonté la température, on observe vers 130 degrés un dégagement sensible de petites bulles gazeuses. Ces bulles augmentent rapidement à mesure que la température monte. Entre 170 et 180 degrés, une véritable ébullition a lieu, et l'on voit tout à coup apparaître, dans la masse du liquide, des lamelles brillantes de thallium. En même temps, de l'alcool ordinaire passe à la distillation. Le gaz qui se dégage, avec une régularité frappante, si l'on ne dépasse pas 190 à 200 degrés, est de l'hydrogène presque pur.

Afin de me rendre un compte exact des diverses particularités de cette distillation, j'ai disposé un appareil permettant de condenser les vapeurs alcooliques dans un petit tube en U refroidi à la glace, et de recueillir les gaz sur l'eau ou le mercure. Voici les résultats d'une de ces expériences, l'une des meilleures de toutes celles qui ont pu être menées à bonne fin.

17^{es}, 758 d'alcool thallique, dont la densité à zéro était 3,558, ont dégagé, de 160 à 200 degrés, 289 centimètres cubes d'un gaz brûlant exactement comme l'hydrogène et que deux analyses eudiométriques ont prouvé être en effet de l'hydrogène pur.

On a recueilli en même temps, dans le tube condenseur, 2^{es}, 149 d'un liquide renfermant quelques lames cristallines blanches, nacrées, d'un corps qui n'était que du carbonate de thallium, entraîné sans doute mécaniquement par le dégagement gazeux. Le liquide alcoolique, séparé par distillation de ce carbonate, brûlait avec la flamme bleu pâle de l'alcool ordinaire, bouillait de 79 à 80 degrés, et avait pour densité à 0 degré le nombre 0,811, ou 0,799 à 15 degrés, valeur exacte de la densité de l'alcool absolu à 5 millièmes près.

Enfin, le résidu du tube à décomposition était très-fortement alcalin. Il renfermait de l'oxyde, du carbonate et de l'acétate de thallium mélangés à une masse relativement très-considérable de métal réduit.

Quand la température est poussée trop brusquement vers la fin de l'opération, il se dégage des vapeurs blanches composées de carbonate, lesquelles doivent être accompagnées d'un peu de gaz carbonique, puisque à la distillation le carbonate de thallium se décompose toujours partiellement.

Si, au lieu d'arrêter l'expérience vers 200 degrés, lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on chauffe à feu nu, de manière à arriver peu à peu à une décomposition totale, on ne fait dégager que des gaz carbonique et oxyde de carbone, à peu près dans le rapport de 3 à 1 en volume, un peu d'acétone et de l'acide acétique.

Il est toujours très-difficile de terminer d'une façon satisfaisante l'opération,

parce que le tube où elle se fait fond et crève sous l'influence de l'oxyde restant avec le thallium métallique.

Quant à la représentation symbolique des réactions précédentes, je dois déclarer que je n'en ai pas trouvé de satisfaisante. Une étude plus approfondie de l'action de la chaleur est donc à refaire.

L'alcool thallique est décomposé par l'humidité de l'air; l'oxyde s'hydrate et devient libre en même temps que l'alcool.

La décomposition est plus rapide au contact de l'eau, surtout si on la favorise par l'agitation. Le protoxyde hydraté apparaît alors sous la forme d'une masse volumineuse d'un blanc jaunâtre, qui se dissout avec facilité et tout entière dans l'eau.

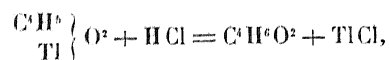
Cette décomposition que l'humidité de l'air exerce sur l'alcool thallique rend difficile sa conservation. On le préserve de toute altération en le recouvrant d'une couche d'alcool absolu.

Les tubes, les flacons, les récipients fermés de toute nature où on le conserve noircissent au bout d'un certain temps, variable avec la température et le volume d'air confiné. C'est la variété noire, peu soluble, du protoxyde, qui se produit par suite d'une déshydratation, et non pas le peroxyde, comme on pourrait le croire *à priori*.

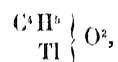
L'alcool thallique peut être décomposé et le thallium déplacé, mais lentement, par le sodium et le potassium.

Le fer, le zinc, le plomb, même sous l'influence d'un courant électrique, n'exercent aucune action semblable.

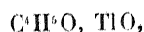
Les acides sulfurique et chlorhydrique s'emparent de l'oxyde de thallium pour former des sels en dégageant de l'alcool régénéré. La réaction me paraît devoir être formulée ainsi :



le groupement moléculaire du composé thallique étant représenté par



de préférence à celui que représenterait la formule



parce que jamais, dans les réactions auxquelles j'ai soumis ce liquide, je n'ai pu dégager d'éther. Cette manière de voir me semble en outre confirmée par l'action de l'acide carbonique qui s'unit directement à l'alcool thallique, au lieu de se combiner simplement avec l'oxyde.

En effet, si l'on met en présence le gaz acide sec et l'huile pesante, on voit se former immédiatement une pellicule blanche d'un composé dont on accroît aisément la quantité, soit en agitant pour renouveler le contact des éléments réagissants, soit en s'aidant de la chaleur pour hâter la combinaison. Le corps solide blanc ainsi obtenu est bien une combinaison d'alcool thallique et d'acide carbonique, car il ne se décompose pas à 100 degrés, tandis que chauffé plus fortement dans un tube de verre, il laisse dégager des fumées épaisses, blanches, un liquide empyreumatique, et donne comme résidu du thallium métallique. Le carbonate de thallium, au contraire, sous l'influence de la chaleur, se décompose en dégageant simplement du gaz carbonique, et laisse dans le verre un résidu jaune de protoxyde fondu.

L'action du sulfure de carbone sur l'alcool thallique est des plus vives, si l'on mélange sans précautions ces deux liquides. Il y a échauffement considérable de toute la masse, qui est en partie transformée en sulfure noir, et projection de la matière hors du tube où se fait l'expérience. En laissant tomber goutte à goutte l'alcool thallique dans le sulfure de carbone, et en ayant soin de remuer, on modère la réaction en même temps qu'on change la nature du produit, qui se présente alors sous la forme d'une sorte de gelée volumineuse jaunâtre.

Enfin, comme dernière propriété pouvant servir à caractériser l'alcool éthylthallique, je dirai que ce corps s'enflamme au contact d'une bougie allumée, et brûle avec une flamme peu éclairante verte. Le résidu de la combustion consiste en oxyde noir et en gouttelettes de thallium.



Ce composé peut être préparé de la même manière que le précédent; mais l'action est beaucoup plus lente, ce qu'explique assez bien la différence de tension de vapeur des deux alcools amylique et éthylique, à la température ordinaire. Aussi est-il préférable de recourir au moyen suivant.

On introduit dans une cornue, en proportions équivalentes, de l'alcool éthylthallique et de l'alcool amylique pur, et on soumet le mélange à l'action de la chaleur. Les deux liquides, qui sont restés séparés à cause de la petite quantité relative d'alcool amylique, ne tardent pas à se mêler intimement; une ébullition très-vive se manifeste de 80 à 90 degrés; c'est de l'alcool ordinaire déplacé qui distille. Quand le déplacement est à peu près complet, l'ébullition cesse, et la température s'élève graduellement. Il est convenable de la laisser monter jusqu'à 140 degrés, afin d'assurer tout le départ de l'alcool amylique qui pouvait être en excès. Si l'on dépassait cette limite, on en serait d'ailleurs bientôt averti par le trouble, le commencement de décomposition qu'éprouverait le liquide de la cornue.

Ainsi préparé, l'alcool amythallique est une huile pesante, dont l'odeur rappelle celle de l'alcool qui lui a donné naissance. Sa densité est 2,465. Mais, comme celle de son homologue l'alcool éthylthallique, elle peut varier, non toutefois dans des limites aussi étendues, et atteindre la valeur 2,518. Ce serait encore le plus lourd des liquides connus, si le composé précédent n'existait pas.

Son indice de réfraction, correspondant à la raie D, est égal à 1,572 à 20 degrés, un peu inférieur par conséquent à celui du sulfure de carbone. Il augmente aussi avec la densité.

L'alcool amythallique ne se congèle pas par un froid de 20 degrés au-dessous de zéro.

Il est très-soluble dans l'alcool amylique, mais très-peu dans l'alcool ordinaire. Comme son homologue, il se dissout d'abord dans le chloroforme; puis la dissolution se trouble; il y a production de chlorure de thallium et d'une substance photogénique qui ne noircit qu'à la lumière.

L'action de l'éther est la même que sur l'alcool éthylthallique, c'est-à-dire que l'éther dissout facilement l'alcool amythallique sans coloration ni dépôt cristallin, s'il est pur; mais s'il est aqueux ou aéré, il produit un trouble, une coloration plus ou moins foncée avec dépôt de protoxyde cristallisé.

L'alcool amythallique brûle avec une flamme plus blanche, plus éclairante, mais moins verte que son homologue. Le résidu de la combustion est d'ailleurs semblable.

Il en est aussi de même de l'action d'une chaleur réglée. De l'hydrogène pur se dégage, de l'alcool amylique distille, du carbonate et du valérienate de thallium restent avec une quantité relativement considérable de métal réduit.

La décomposition par l'humidité de l'air et par l'eau se fait avec beaucoup plus de lenteur que celle de l'alcool éthylthallique; c'est à ce point que si la proportion d'eau n'est pas relativement considérable, les deux liquides ne peuvent que très-difficilement se mélanger et agir l'un sur l'autre. L'alcool amylique, déplacé par l'eau, surnage la dissolution.

Cette différence d'action des deux composés thalliques s'explique bien par l'insolubilité dans l'eau de l'alcool amylique.

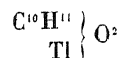
La même résistance à la décomposition par l'eau fait que l'alcool amythallique s'altère moins vite à l'air que l'alcool éthylthallique, et que les tubes, les flacons où on le conserve, noircissent avec plus de lenteur.

En résumé, les propriétés de l'alcool amythallique ressemblent beaucoup à celles de l'alcool éthylthallique.

Cette analogie des deux composés pouvait me dispenser sans doute de répéter sur le dernier les analyses que j'avais exécutées sur le premier. Aussi me suis-je borné à une seule détermination.

5^{gr},882 d'alcool amythallique, dont la densité était 2,464, ont donné 4^{gr},825 de

chlorure de thallium, tandis que la composition théorique représentée par



exige 4^{sr}, 841. La différence 0,016 est assez faible, eu égard à la difficulté d'avoir le composé thallique pur, pour que l'on puisse admettre la composition théorique en question.



Ce composé ne se produit qu'en quantités insignifiantes par la méthode générale exposée plus haut. Les feuilles de thallium se recouvrent d'une sorte de croûte blanche, qui est à la vérité de l'alcool méthylthallique, mais dont l'insolubilité dans l'esprit de bois s'oppose à l'action ultérieure des vapeurs oxydantes.

On le prépare rapidement en aussi grande quantité que l'on désire, en versant tout simplement un excès d'alcool méthylique pur sur l'un des deux alcools thalliques précédents. On agite le mélange, et l'on voit aussitôt apparaître un corps blanc, un peu grenu, très-peu soluble dans l'esprit de bois où il peut cependant cristalliser; c'est l'alcool méthylthallique. La réaction est accompagnée d'un développement de chaleur sensible.

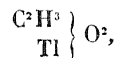
Si l'on ne met pas de l'esprit de bois en excès, la décomposition est incomplète: c'est ce qui arrive, par exemple, avec des proportions équivalentes de cet alcool et du composé éthylthallique. On peut même, par une addition d'alcool ordinaire, rendre l'action de ce dernier prépondérante au point de voir le composé solide blanc se liquéfier pour redevenir alcool éthylthallique. Dans le cas d'une décomposition incomplète, l'application de la chaleur fait fondre aisément la partie solide, laquelle repasse de nouveau par le refroidissement à l'état solide sous la forme de gros cristaux prismatiques obliques.

On enlève rapidement à l'alcool méthylthallique l'excès d'esprit de bois qu'il contient, en le pressant entre des doubles de papier buvard un peu chauds, et on achève de le dessécher sous le récipient de la machine pneumatique, en présence de fragments de sodium pour absorber les vapeurs méthyliques.

Ainsi séché, l'alcool méthylthallique est un corps solide blanc, cinq ou six fois plus lourd que l'eau, et possédant, comme on pouvait le prévoir *à priori*, des propriétés semblables à celles des précédents composés thalliques, ses homologues.

Comme eux il est peu stable, facilement décomposé par l'eau ou par l'humidité de l'air; soluble, faiblement toutefois, dans l'éther, plus faiblement encore dans le chloroforme; il noircit et se décompose sous l'action de la chaleur, en dégageant non-seulement de l'hydrogène et de l'alcool méthylique, mais encore beaucoup d'oxyde de carbone; enfin il brûle à l'air avec une flamme fortement colorée en vert, et laisse pour résidu de l'oxyde noir avec des gouttelettes de métal.

Sa composition doit être représentée également par



ainsi que le veut l'analogie, confirmée par les résultats suivants de l'analyse :

4^{gr},436 d'alcool solide et sec ont donné 4^{gr},568 de chlorure, tandis que la théorie exige 4^{gr},554.

L'existence des trois composés que forme le thallium avec les alcools les plus connus indique suffisamment que les autres alcools, aujourd'hui nombreux, dont s'est enrichie la Chimie, pourraient donner naissance à des composés homologues. J'ai borné mes observations aux trois précédents, parce que mon but n'avait été d'abord que de rechercher des corps extrêmement réfringents et dispersifs.

Je dois ajouter qu'en plaçant dans les mêmes conditions d'oxydation du potassium, du sodium, du thallium, du magnésium, de l'aluminium et du plomb, les trois premiers métaux seuls se dissolvent dans les vapeurs alcooliques pour constituer les alcools métalliques correspondants, tandis que tous les autres n'éprouvent aucune altération ; nouvelle analogie à ajouter à toutes celles que j'ai déjà signalées pour rapprocher le thallium des métaux alcalins.

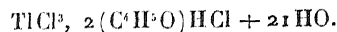
ÉTHERS CHLORO ET BROMOTHALLIQUES.

Nous en aurons fini avec les composés organiques du thallium en décrivant deux éthers dont nous devons la connaissance à M. Nicklès (1).

Ce savant a reconnu que le trichlorure de thallium est apte à s'unir à plusieurs équivalents d'éther, confirmant ainsi ce fait général que les chlorures et bromures métalliques susceptibles de jouer le rôle d'acides peuvent s'unir à plusieurs équivalents d'éther, comme pourrait le faire un acide polybasique.

L'*éther chlorothallique* s'obtient en faisant arriver un courant de chlore dans de l'éther surnageant du thallium, ou mieux du protochlorure de thallium. La dissolution s'opère peu à peu en formant deux couches. Le liquide inférieur est fumant ; il renferme l'éther chlorothallique associé à des produits chlorés dérivés par substitution, dont on se débarrasse en distillant le mélange au bain-marie, dans un courant de gaz carbonique sec.

Le résidu de la distillation constitue le composé cherché, auquel M. Nicklès attribue la formule



Ce composé est très-acide ; il fait effervescence avec les carbonates alcalins. Un

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 537 ; 1864.

Annales scientifiques de l'École Normale supérieure. Tome II.

excès de l'un de ces corps en sépare l'oxyde TlO^3 . L'acide sulfureux détruit également cet éther en produisant du protochlorure TlCl .

L'éther bromothallique, TlBr^3 , $3(\text{C}^4\text{H}^8\text{O})$, partage, en général, les propriétés du précédent et se prépare comme lui. Il n'est pas volatil; chauffé, il donne un résidu cristallisé en aiguilles jaunes formées de bromure de thallium.

L'éther iodothallique, s'il existe, offre peu de stabilité. En traitant le thallium par de l'iode et de l'éther, on obtient une dissolution brune, laquelle abandonne peu à peu des aiguilles de triiodure I^3Tl , très-solubles dans l'éther, et contenant de l'iode en excès. Le même iodure se forme quand on fait digérer du thallium, de l'iode et un iodure alcalin avec de l'alcool: il se produit alors un iodure double.

ÉQUIVALENT.

La détermination de l'équivalent d'un métal est toujours une opération fort délicate, surtout lorsqu'il s'agit d'un équivalent très-élevé, comme celui du thallium. Aussi, pour faire juger du degré de confiance que mérite le nombre vraiment extraordinaire que nous avons obtenu, nous rapporterons fidèlement les résultats tels que nous les avons trouvés.

D'abord, nous avons remarqué qu'en décomposant par la pile électrique ou par le zinc du chlorure et du sulfate de thallium, nous obtenions des quantités de métal considérables relativement au poids du sel employé. Ensuite, par des pesées du zinc dissous et du thallium déposé au sein de dissolutions de sulfate légèrement acides, nous avons reconnu que la valeur de l'équivalent devait être peu éloignée de 200, car toujours il y avait environ six fois autant de zinc disparu que de thallium précipité.

Exemples :

1°	3 ^{sr} , 915	de zinc dissous pour	23 ^{sr} , 03	de thallium déposé.
2°	4 ^{sr} , 666	»	27 ^{sr} , 60	»
3°	8 ^{sr} , 50	»	50 ^{sr} , 44	»

Il n'est pas inutile de faire observer que les rapports des premiers nombres aux seconds sont nécessairement un peu trop forts; car, d'une part, on pouvait détacher avec le thallium quelques parcelles de zinc non dissous, et, d'autre part, pour enlever ces parcelles, on avait soin de laver le thallium précipité avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, qui dissout toujours un peu de ce métal.

Nous avons essayé alors des déterminations plus précises à l'aide du sulfate et du chlorure de thallium, décomposés par les nitrates de baryte ou d'argent. Les premiers avaient été purifiés avec soin et en outre fondus.

	Équivalent
I. 3 ^{sr} , 423 de sulfate fondu ont donné de sulfate de baryte calciné..	1 ^{sr} , 623 = 197,7
II. 3 ^{sr} , 641 de chlorure fondu ont donné de chlorure d'argent séché	
à 100 degrés.....	2 ^{sr} , 160 = 206

En présence de ces résultats peu concordants, je fis redissoudre et cristalliser le sulfate fondu, et je procédai à de nouvelles analyses de ce sel desséché à 200 degrés, et du chlorure fondu ou seulement séché à 150 degrés, en m'entourant de toutes les précautions possibles.

Voici les nombres obtenus :

	Équivalent.
I. 3 ^{gr} ,423 de sulfate séché à 200 degrés ont donné de sulfate de baryte.	1 ^{gr} ,578 = 204,3
II. 3 ^{gr} ,912 de chlorure fondu ont donné de chlorure d'argent.....	2 ^{gr} ,346 = 203,8
III. 3 grammes de chlorure fondu ont donné de chlorure d'argent ...	1 ^{gr} ,8015 = 203,5
IV. 3 ^{gr} ,913 de chlorure séché à 150 degrés ont donné de chlorure d'argent.. .. .	2 ^{gr} ,336 = 204,7
Moyenne.....	204,2

La concordance de ces résultats ne pouvait être fortuite et m'a autorisé à fixer l'équivalent du thallium à 204. Parmi tous les corps connus, le bismuth seul a un équivalent plus élevé, 210, d'après les déterminations de M. Dumas.

Je crois devoir ajouter que le sulfate de baryte retient énergiquement du nitrate de thallium, et qu'il importe de prolonger les lavages pour faire disparaître les dernières traces de ce sel. Enfin, le protochlorure étant peu soluble, 2 parties environ pour 100 d'eau bouillante, on avait soin d'employer 800 à 900 grammes d'eau pure à chaque opération, de manière à pouvoir précipiter le chlore par l'argent dans une liqueur simplement tiède.

En exposant les propriétés physiques du thallium, nous avons donné pour sa chaleur spécifique le nombre 0,0325. La moitié de ce nombre, multipliée par l'équivalent 204, ou plutôt par 2550 rapporté à l'oxygène 100, donne 41,43. Or, les produits des équivalents des métaux purs par leur chaleur spécifique varient, dans les expériences de M. Regnault, entre 38 et 42. Ce produit pour le potassium est 41,64. Nous pouvons donc conclure, en admettant la loi de Dulong, que pour le thallium, comme pour le potassium et le sodium, il faudra dédoubler l'équivalent chimique, et écrire pour le protoxyde du premier Tl^2O , comme on doit écrire M^2O pour le protoxyde des derniers.

Cet équivalent a été de nouveau déterminé par MM. Werther et Crookes, qui ont obtenu le même nombre que nous à une unité près.

DOSAGE DU THALLIUM.

On éprouve des difficultés sérieuses chaque fois que l'on veut doser le thallium dans ses combinaisons. J'ai fait de vaines tentatives pour opérer ce dosage soit par le sulfure, le plus insoluble des composés du métal, soit par le chlorure double de platine et de potassium.

M. Ed. Willm (1), après avoir essayé le dosage par le chlorure, puis par l'iodure (2), pense avoir obtenu un résultat plus satisfaisant en employant le permanganate de potasse.

Lorsqu'on ajoute la solution de ce sel à une dissolution chaude de protochlorure de thallium, elle se décolore instantanément : le terme de cette réaction est facile à saisir, beaucoup mieux que dans le dosage du fer. Pour le succès de l'opération, il est nécessaire que le thallium se trouve dans la liqueur à l'état de chlorure, ou tout au moins soit en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Il faut, en outre, que le sel thallique soit au minimum d'oxydation ou de chloruration, ce que l'on obtient aisément au moyen de l'acide sulfureux. Relativement au degré de concentration des liqueurs, on doit prendre environ 0^{ht}, 50 de liquide pour 2 grammes de thallium, à cause du peu de solubilité de son protochlorure. Le permanganate doit être aussi plus étendu que pour le dosage du fer.

Le titrage du permanganate peut se faire, soit à l'aide de fer pur, soit avec du thallium ou une combinaison cristallisée et stable de ce dernier, par exemple l'alun. M. Willm rapporte cinq exemples de déterminations qui prouvent que la méthode qu'il propose, en adoptant l'équivalent 204, est applicable dans la majorité des cas, et susceptible d'une assez grande exactitude.

CLASSIFICATION DU THALLIUM.

Dans nos premiers travaux sur le thallium, nous avons cru pouvoir assigner à cet élément une place à côté des métaux alcalins, et M. Dumas, dans son Rapport sur ces travaux, a prêté à cette classification l'appui de sa haute autorité. En Angleterre, quelques savants, M. Crookes en première ligne, ont préféré au contraire rapprocher le thallium des métaux lourds, comme le plomb. Les principaux faits cités par ce chimiste en faveur de son opinion sont (3) : l'insolubilité complète ou presque complète de quelques composés, tels que le trioxyde, le sulfure, le phosphore, l'iodure, le bromure, le protochlorure, le chromate et le phosphate de thallium; la facilité avec laquelle le protoxyde se déshydrate et perd en grande partie sa solubilité; le haut poids atomique du métal; la prompte réduction de ses sels par le zinc; son action toxique; la complexité de son spectre, contrastant, d'après le D^r Miller, avec celui des métaux alcalins; son faible pouvoir conducteur

(1) *Bulletin de la Société Chimique*; juillet 1863.

(2) Le dosage par l'iodure de potassium donne d'assez bons résultats, à la condition d'opérer en présence d'un excès d'ammoniaque, de filtrer à froid et de ne pas faire la précipitation dans une liqueur trop étendue (G. WERNER, *Journal für praktische Chemie*, t. XCI).

(3) On Thallium, *Journal de la Société Chimique de Londres*, 2^e série, vol. II; mai 1864.

pour l'électricité, qui est à peu près celui du plomb, et en général ses propriétés physiques.

D'abord, quelques-uns de ces arguments sont contestables, et d'autres, mieux compris, sont en faveur de l'alcalinité du thallium.

Ainsi le baryum, qui est bien voisin du potassium, est aussi vénéneux que le thallium. Ainsi encore, malgré tout notre respect pour la science du professeur Miller, nous devons dire que le spectre du nouveau métal observé par nous sur deux cylindres de ce corps parfaitement purs, entre lesquels jaillissait l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff, ne nous a pas paru offrir une complication beaucoup plus grande que celle qui nous était offerte, dans les mêmes circonstances, par le sodium. D'ailleurs, si au lieu de considérer le spectre des métaux dans la flamme électrique, nous le considérons dans la flamme de la lampe Bunsen, ou celle du gaz tonnant, le thallium se présente à nous, en adoptant le raisonnement de M. Miller, comme le métal alcalin par excellence, puisque son spectre est plus simple que celui des métaux alcalins eux-mêmes. Si l'on contestait la valeur de ce mode de raisonnement, je répondrais que nous sommes encore trop peu éclairés sur la nature des modifications que la chaleur apporte dans l'état moléculaire des corps, surtout dans les hautes températures, pour qu'un argument tiré de l'une de ces modifications puisse avoir une importance décisive, et cette réponse serait singulièrement fortifiée par les récentes et curieuses expériences de MM. Plücker et Hittorf sur *les spectres des gaz et des vapeurs en ignition, étudiés principalement sous le rapport des différences fournies par les mêmes substances gazeuses élémentaires*.

Enfin, s'il est vrai que la conductibilité du thallium pour l'électricité soit voisine de celle du plomb, on peut dire, pour contre-balancer l'argument, que d'après MM. Mathiessen et Vogt la résistance à la conductibilité pour 100 degrés rapproche au contraire le thallium des métaux alcalino-terreux.

Je ferai remarquer d'ailleurs que je n'attache pas une trop grande importance à ces sortes de raisons tirées de propriétés physiques dont le rôle, dans la classification, ne paraît être que secondaire.

Ce qui est bien autrement important pour caractériser et classer un corps, c'est l'ensemble de ses propriétés chimiques les plus essentielles, les plus nombreuses, et l'isomorphisme.

Or, voici déjà une de ces propriétés très-caractéristiques que M. Crookes, un peu trop préoccupé sans doute de trouver quelqu'un de mes résultats inexacts, a cru pouvoir invoquer pour les besoins de son argumentation : c'est l'action de l'acide phosphorique sur le thallium, d'où résulte non pas seulement un phosphate insoluble, mais, ainsi que nous l'avons montré, plusieurs phosphates solubles, aussi variés dans leur composition et leurs propriétés que les phosphates alcalins eux-mêmes. De plus, il existe des arsénates de thallium solubles. Les métaux

alcalins seuls jouissent de la propriété de former des composés semblables. Toutefois il est juste d'observer que le thallium, comme s'il devait toujours conserver quelque trait de ressemblance avec les métaux lourds, forme aussi deux ou trois phosphates très-peu solubles.

Voici d'autres propriétés aussi importantes que nombreuses :

Le protoxyde de thallium est très-soluble dans l'eau, fortement alcalin et caustique, comme la potasse : son carbonate, sel éminemment caractéristique, est soluble et alcalin à la façon du carbonate de potasse ; le sulfate de thallium possède la plupart des caractères du sulfate de potasse, et est isomorphe avec lui ; une analogie de propriétés et un isomorphisme plus absolus rapprochent l'alun de thallium et celui de potassium ; l'identité de composition et l'isomorphisme se poursuivent dans les autres aluns de thallium et dans les sulfates doubles de la série magnésienne, dans les bitartrates et les paratartrates.

Le thallium forme plusieurs composés doubles caractéristiques, dont le nombre s'accroît chaque jour à mesure qu'on étudie davantage ce curieux métal : un fluorure double avec le silicium, soluble et cristallisant dans le système régulier ; des chlorures, bromures, iodures doubles avec les chlorures, bromures, iodures alcalins, etc. Il n'engendre ni sous-acétate ni sous-nitrate ; mais son acétate, distillé avec l'acide arsénieux, donne du cacodyle comme l'acétate de potasse. S'il forme un protochlorure insoluble, il constitue par contre un fluorure hydraté et plusieurs chlorures supérieurs solubles. Enfin le thallium partage seul avec les métaux alcalins la propriété de donner naissance à des alcools éthylthallique, amylothallique et méthylthallique.

Nous laissons de côté bien d'autres caractères comme ayant une importance moindre, quoique non négligeable pourtant, tels que la rapide altération à l'air du nouvel élément ; son association, dans certaines eaux minérales, avec les métaux alcalins ; ses relations d'atomicité avec ceux-ci ; l'analogie observée entre ses sels organiques et les sels correspondants de potasse ; l'insolubilité du chlorure double qu'il forme avec le platine, etc., etc.

Certes, je suis loin de contester les traits de ressemblance du thallium et du plomb ; ils ont contribué à me rendre l'étude du thallium assez difficile pour que tout le premier je me sois empressé de les signaler. Mais, en m'appuyant sur les considérations qui précèdent, je ne m'en crois pas moins et plus que jamais autorisé à maintenir le thallium au rang que je lui ai primitivement assigné dans la classification.

NOTE HISTORIQUE.

Pour répondre aux prétentions de M. Crookes, nous avons dû, dans notre Mémoire inséré aux *Annales de la Société impériale des Sciences de Lille*, t. IX, 2^e série, 1862, et aux *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, 1863, rapporter des faits que ce chimiste n'a pas pu contester, parce qu'ils étaient l'expression de la vérité, et qui faisaient justice de ces prétentions. Nous ne voulions pas revenir sur cette question de priorité; mais M. Crookes ayant reproduit un historique de fantaisie dans diverses publications, et notamment dans une monographie du thallium qui a paru en avril et mai 1864 (On Thallium, *Journal of the Chemical Society*, 2^e série, vol. II), nous profiterons de cette occasion pour répondre une dernière fois.

Dans cette monographie, M. Crookes tranche la question de priorité par la phrase suivante : « Thallium was first obtained in a distinct metallic form by myself in september 1861, and was afterwards exhibited in the International Exhibition, may 1 1862, labelled *Thallium a new metallic element*. On the 16th of the same month, M. Lamy exhibited at the Imperial Society of Lille, etc. »

Évidemment cette phrase signifie : « Le thallium a été obtenu par moi sous une forme *métallique distincte* en septembre 1861, et a été ensuite exposé publiquement (sous cette forme métallique distincte, bien entendu) à l'Exposition universelle, le 1^{er} mai 1862, avec cette inscription : *Thallium, un nouvel élément métallique*. Le 16 du même mois, M. Lamy l'a montré à la Société impériale de Lille, etc. »

Or, toutes les personnes qui ont visité l'Exposition avant le 7 juin, époque de mon arrivée à Londres, ont vu, comme moi-même, que dans la petite vitrine de M. Crookes, il n'y avait sous le nom de *thallium, un nouvel élément*, que quelques centigrammes d'une poudre bien noire, qui faisait si peu soupçonner la nature métallique, que les membres de la deuxième classe du jury international, dont on ne peut certes pas contester la compétence, ne s'en étaient pas doutés eux-mêmes, et avaient résolu (je tiens le fait d'un des membres les plus éminents de la classe) de n'accorder aucune distinction aux résultats obtenus par M. Crookes, à cause de l'obscurité qui les enveloppait encore. Quand j'eus montré à M. Crookes un lingot de thallium sous un aspect métallique non équivoque, lorsque je lui eus indiqué, avec une franchise qu'il veut bien reconnaître, et la manière de l'obtenir et ses propriétés physiques essentielles, il ne lui était plus difficile de mettre dans sa vitrine du thallium avec sa forme métallique, et d'y ajouter toutes les inscriptions qu'il lui convenait.

En écrivant les lignes rapportées plus haut, M. Crookes avait oublié sans doute

qu'il s'était déjà chargé lui-même de les démentir à l'avance, dans une lettre au *Cosmos* en date du 30 octobre 1862. En effet, dans le but de répondre à cette objection capitale : « Puisque vous prétendez avoir connu bien avant M. Lamy la nature véritable du thallium, pourquoi n'en avez-vous pas parlé ? pourquoi n'avez-vous pas montré ce métal aussitôt que vous eûtes été informé que M. Lamy en avait apporté un lingot à Londres ? » M. Crookes a écrit qu'il possédait en effet bien avant moi un lingot de *thallium fondu*, mais qu'il avait évité volontairement toute exhibition publique, parce qu'il se croyait seul à la piste du nouvel élément et qu'il ambitionnait l'honneur de présenter avec un plus grand éclat à la Société Royale de Londres un Mémoire complet sur la matière (textuel : *Cosmos*, vol. II, p. 628, 1862).

Que croire en présence de ces deux affirmations contradictoires ? Évidemment les faits seuls qu'attestent des documents authentiques, incontestables. Il faut croire, ce que je me suis toujours empressé de reconnaître, que M. Crookes a le premier aperçu la raie verte caractéristique d'un nouvel élément, qu'il a donné à cet élément le nom de *thallium* ; mais que, malgré de louables efforts, il n'a pu l'isoler complètement ni en déterminer la véritable nature, à cause sans doute de la trop minime quantité de matière première qu'il avait à sa disposition.

Après cela, M. Crookes me permettra de lui dire qu'il eût mieux agi dans l'intérêt de sa cause, en reconnaissant franchement le secours que je lui avais apporté, et la valeur que j'avais donnée à sa découverte, au lieu de communiquer à la Société Royale de Londres, quelques jours après notre entretien, sous le nom de *Recherches préliminaires sur le thallium*, une Note qui ne pouvait avoir, et n'a en réalité, aucune signification sérieuse sans mes révélations.

En effet, tout juge impartial qui voudra bien lire cette Note y trouvera : d'abord, des détails exacts relatifs à l'analyse spectrale ; puis, les propriétés physiques caractéristiques du nouveau métal et son mode d'extraction par la pile électrique, que j'avais publiés plus d'un mois auparavant à la Société impériale des Sciences de Lille, et que j'avais répétés je ne sais combien de fois, soit à M. Crookes lui-même, soit aux nombreux physiciens et chimistes réunis à Londres à l'occasion de l'Exposition universelle ; enfin, au milieu de quelques faits vrais, un ensemble de propriétés chimiques tellement vagues ou même opposées à la nature du thallium (telles qu'un acide soluble... qui n'existe pas ; un sous-oxyde qui n'existe pas davantage ; un carbonate insoluble, un cyanure insoluble, un protochlorure soluble, etc., etc.), qu'il est bien permis de croire que, même à cette époque, M. Crookes n'avait vu et tenu d'autre thallium vraiment métallique que celui que je lui avais mis dans les mains. Que pour s'édifier complètement le lecteur veuille ensuite comparer cette Note du 19 juin à ma communication du 23 à l'Académie des Sciences, communication qui, en définitive, qu'on le remarque bien, fut entre

les mains de M. Crookes avant l'apparition de ses *Recherches préliminaires*, soit dans le *Chemical News*, soit dans les *Proceedings of the Royal Society*.

Quant aux autres travaux de M. Crookes sur le thallium, ils sont tous postérieurs au Mémoire complet que j'ai présenté le 8 décembre 1862 à l'Académie des Sciences, et qui est inséré dans le tome IX, 2^e série, 1862, des *Annales de la Société impériale des Sciences de Lille*, et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, numéro d'avril 1863.

Consulter à cet égard la Notice de M. Crookes lui-même : *On Thallium*, 2^e série, vol. II, p. 113.

Rapport fait à l'Académie des Sciences sur un Mémoire de M. LAMY, relatif au thallium (1). Commissaires, MM. Pelouze, H. Sainte-Claire Deville, Dumas, rapporteur.

A l'origine des sociétés humaines, l'art de se procurer le feu à volonté, la culture du blé, l'extraction des premiers métaux étaient considérés comme des bienfaits si grands, que les inventeurs de ces procédés étaient placés au rang des dieux.

Aujourd'hui les métaux, en se multipliant, ont rendu la découverte de chaque nouveau corps simple de cette classe moins étonnante pour le commun des hommes, sans que l'intérêt qu'elle inspire au point de vue de la science en ait été diminué. Loin de là, à mesure que des métaux nouveaux sont signalés, les caractères qui leur appartiennent viennent par la comparaison jeter une vive lumière sur la valeur des caractères semblables ou opposés qu'on trouve dans les métaux anciens.

Dès que les travaux hardis et heureux de MM. Bunsen et Kirchhorff eurent mis hors de doute qu'en étudiant les produits naturels par l'analyse spectrale on pouvait y découvrir des traces de métaux que l'analyse ordinaire était impuissante à signaler, le rubidium et le césium furent considérés par tous les chimistes comme les deux premiers termes d'une longue suite de nouveaux éléments. Chacun comprit que les résidus de fabrique où se concentrent, par l'élimination des produits utiles et connus, des traces insaisissables de ces substances inutiles ou inconnues que la matière première exploitée renferme parfois, offraient aux recherches une mine profitable à exploiter.

Il est donc assez naturel que M. Crookes, en Angleterre, et M. Lamy, en France,

(1) Mémoire présenté à l'Académie des Sciences par M. Lamy le 8 octobre 1862, sous ce titre : *Nouvelles observations sur le thallium*, et rappelant en outre les faits contenus dans la communication de l'auteur du 23 juin 1862. (Note de la rédaction.)

aient soumis à l'analyse spectrale les produits de la combustion de ces pyrites de fer, qui ont pris, depuis peu d'années, pour une part si importante, la place du soufre de Sicile dans la fabrication de l'acide sulfurique, et il est facile de comprendre, quand on l'a vue, que la belle raie verte produite dans le spectre par le corps nouveau qui fait l'objet de ce Rapport ne leur ait échappé ni à l'un ni à l'autre.

Aussi n'est-ce point, à notre avis, ni par la nature du procédé mis en usage pour le reconnaître, ni par le milieu qui l'a fourni que se recommande le nouveau métal. L'analyse spectrale avait fait ses preuves, et les résidus de fabrique sont depuis longtemps signalés comme mines fécondes à exploiter. Mais le thallium est destiné à faire époque dans l'histoire de la Chimie par l'étonnant contraste qui se manifeste entre ses caractères chimiques et ses propriétés physiques. Il n'y a pas d'exagération à dire qu'au point de vue de la classification généralement acceptée pour les métaux, le thallium offre une réunion de propriétés contradictoires qui autoriserait à l'appeler le métal paradoxal, l'ornithorynque des métaux.

Nous n'arrêterons donc pas l'attention de l'Académie sur l'histoire de sa découverte. Personne ne conteste que M. Crookes ait vu le premier, dès le 30 mars 1861, la raie verte caractéristique du thallium dans les résidus de certains séléniums, et qu'il ne l'ait retrouvée dans les produits d'un échantillon de soufre de Lipari et dans ceux d'une pyrite d'Espagne, et qu'il n'ait signalé et nommé le thallium comme un corps simple nouveau.

Personne ne pourrait contester, d'autre part, que M. Lamy, de son côté, ait le premier isolé le thallium et établi par suite qu'il est, non point un métalloïde analogue au sélénium ou au tellure, comme le pensait M. Crookes, qui ne l'avait pas obtenu libre et pur, mais bien un vrai métal. Car M. Lamy annonçait sa découverte dès le 16 mai 1862 à la Société impériale de Lille, et mettait dès le 10 juin sous les yeux des membres du jury de Chimie, à Londres, un beau lingot de thallium, en présence de M. Crookes lui-même. Ce dernier aurait dû, selon l'usage, s'il avait des droits à conserver, conduire sur-le-champ les membres du jury dans son laboratoire, et leur livrer ses notes et ses produits, au lieu d'écouter, sans faire aucune réserve, la communication de M. Lamy, et de déposer huit jours après, à la Société Royale de Londres, une Note indiquant qu'il aurait eu connaissance depuis longtemps de la nature métallique du thallium et des propriétés essentielles de ce nouveau corps simple.

Le point d'histoire qui nous occupe, car en Chimie la découverte de chaque nouveau corps simple a sa légende ou son histoire, est donc réglé par deux dates authentiques : l'une du 30 mars 1861, où M. Crookes annonce l'existence d'un corps nouveau qu'il croit non métallique, caractérisé par une brillante raie verte ; l'autre du 16 mai 1862, où M. Lamy fait connaître le nouveau métal en qui se retrouve cette propriété et qui la possède seul.

C'est dans la fabrique d'acide sulfurique de notre savant confrère M. Kuhlmann, parmi les boues des chambres de plomb alimentées par des pyrites belges, que M. Lamy a découvert le thallium, et qu'il a pu le rencontrer en quantités assez considérables et sous une forme qui en rend l'extraction facile; car, à l'aide d'un petit nombre de manipulations, il peut être ramené à l'état de sulfate ou de chlorure, combinaison d'où le métal lui-même peut être facilement séparé par le zinc qui prend sa place et le précipite en cristaux à la manière du plomb.

L'Académie nous permettra de signaler à son attention l'importance que prennent dans des cas du genre de celui qui nous occupe des caractères absolus comme ceux que donne l'analyse spectrale. On va voir qu'il a fallu à M. Lamy, outre ses solides connaissances et sa pénétration naturelle, un guide aussi certain pour n'être pas dérouteré dès les premiers pas dans cette étude.

En effet, si la raie verte n'eût pas été là pour constater sans cesse qu'on n'avait point affaire à du plomb ou à un alliage plombeux, que de raisons chimiques pour penser qu'il en était ainsi!

Ce métal, qui se sépare, comme le plomb, de ses dissolutions salines au moyen du zinc, présente l'apparence du plomb. Il en a presque la couleur, se raye comme lui et se coupe de même. Il produit sur le papier une trace analogue à celle du plomb. Il a la même densité que lui et le même point de fusion à peu près. Il possède la même chaleur spécifique. Ses dissolutions précipitent en noir par l'hydrogène sulfuré, en jaune par les iodures, en jaune par les chromates, en blanc par les chlorures, comme celles du plomb.

N'hésitons donc pas à dire que sans le secours de l'analyse spectrale ce curieux et important métal eût facilement été méconnu; que, même avec ce secours, il était facile de s'y méprendre, et que M. Lamy a fait preuve d'une grande sagacité, lorsqu'il a rangé sans hésitation un métal qui ressemble au plomb par tant de propriétés essentielles, à côté des métaux alcalins, du potassium et du sodium auxquels il ressemble si peu.

Le thallium, dont nous avons étudié les principales propriétés, est un métal parfait, doué au plus haut degré de l'éclat métallique, soit lorsqu'on en examine une coupure fraîche, soit lorsqu'on le prend en lingots fortement chauffés dans l'hydrogène et refroidis dans ce gaz. Il est moins bleu que le plomb, moins blanc que l'argent, et se rapproche plutôt pour sa teinte de l'étain ou de l'aluminium que de tout autre métal.

A la température de 100 degrés, il se ramollit. De nouveaux arrangements dus à la cristallisation se produisent dans les lingots qu'on maintient pendant quelque temps à cette température; ils se manifestent, comme l'a vu M. Regnault, par l'apparition d'un beau moiré qui se produit quand on les trempe dans l'eau. Celle-ci décape la surface des lingots à la manière des acides.

Chauffé au chalumeau, le thallium présente des phénomènes caractéristiques. Il fond rapidement et s'oxyde en répandant une fumée sans odeur, ou qui rappelle seulement l'odeur du noir de fumée, blanchâtre par moments, mais mêlée de tons rougeâtres ou violets. Il continue à fumer longtemps, même après qu'on a cessé de le chauffer. Quand on laisse refroidir le globule principal, on le retrouve entouré de petites gouttelettes de métal volatilisé.

Dans un tube fermé par un bout, il fond à la flamme de la lampe à alcool, s'oxyde rapidement et fournit un oxyde qui à chaud rappelle l'aspect des rubines, et qui refroidi se rapproche davantage de certaines litharges : c'est le protoxyde de thallium uni à la silice du verre.

Dans un tube ouvert aux deux bouts et muni d'un renflement, si l'on chauffe un globule du métal à la lampe à alcool, en tenant le tube incliné pour favoriser le passage de l'air, on voit bientôt le métal fondre, s'oxyder en formant la couche brune ordinaire d'oxyde fondu, mais, de plus, en émettant une abondante fumée qui se condense en partie à peu de distance du renflement en une poussière amorphe rougeâtre ou violette.

Quand on place un globule de métal dans une coupelle chauffée au rouge, et qu'on plonge celle-ci dans l'oxygène, le métal brûle vivement avec éclat et s'oxyde en donnant naissance à un oxyde fondu qui présente une apparence scoriforme et qui pénètre dans la pâte de la coupelle. C'est du peroxyde de thallium, ou un mélange de protoxyde et de peroxyde.

M. Lamy a reconnu que le thallium peut former deux oxydes : le protoxyde, base analogue à la potasse soluble et fortement alcaline; le peroxyde, qui donne de l'oxygène sous l'influence des acides à chaud, et qui peut se convertir en un chlorure abandonnant, par la chaleur, une partie de son chlore.

Les chimistes remarqueront que le protoxyde de thallium, qui correspond à la potasse, loin d'avoir comme cet alcali une affinité puissante pour l'eau, perd son eau avec la plus grande facilité par la chaleur ou même à froid dans le vide. Il reste un oxyde anhydre rougeâtre, tandis que l'oxyde hydraté est blanc jaunâtre. Du reste, l'oxyde s'hydrate ou se déshydrate avec la même facilité.

Les chimistes remarqueront encore que le peroxyde de thallium n'a donné aucun signe de la formation de l'eau oxygénée dans les expériences auxquelles M. Lamy l'a soumis.

Le thallium brûle dans le chlore sec, il se combine à chaud avec le brome et l'iode sans production de lumière, mais avec dégagement de chaleur; il forme trois chlorures dont l'un correspond au sel marin, l'autre au sesquichlorure de fer, le troisième est un bichlorure qui correspond au sublimé corrosif. Le protochlorure est blanc, fusible, peu soluble, et, préparé par la voie humide, se précipite en gros et lourds flocons à la façon du chlorure d'argent. Le thallium peut former

encore des chlorures supérieurs au bichlorure, mais leur composition n'est pas définie.

Le protobromure et le protoiodure ont seuls été étudiés. Ils ressemblent aux composés correspondants du plomb.

Le cyanure de thallium est soluble. Cependant il se forme un précipité cristallin de ce produit quand on mêle les dissolutions concentrées de cyanure de potassium et d'un sel de thallium.

Le sulfure de thallium, qui s'obtient par précipitation, est brun noir. Il ressemble au sulfure de plomb. Toutefois il s'oxyde plus aisément à l'air et se convertit en sulfate incolore et soluble.

Le thallium est très-lentement attaqué par l'acide chlorhydrique même concentré et bouillant. Il l'est au contraire rapidement par l'acide nitrique et par l'acide sulfurique; ce dernier, concentré et chaud, le dissout avec une rapidité qui contraste avec la lenteur qu'il met à attaquer le plomb.

Relativement à l'action des acides, le thallium offre d'ailleurs une opposition complète de caractères avec l'un des derniers venus de la série des métaux, l'aluminium, ce dernier étant dissous vivement par l'acide chlorhydrique qui n'attaque pas le premier, et résistant à l'acide nitrique qui dissout facilement le thallium.

Le thallium, à l'état de protoxyde, forme avec les acides carbonique, azotique, sulfurique et phosphorique, des sels solubles et cristallisables. Le carbonate est un sel très-caractéristique.

Les sels formés par le protoxyde de thallium avec les acides organiques, qui ont été étudiés par M. Kuhlmann fils, sont l'oxalate et le bioxalate, le tartrate, le paratartrate, le malate, le citrate, le formiate, l'acétate et quelques autres moins importants; tous ces sels sont solubles, et quelques-uns, d'après M. de la Provostaye, sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants.

Le thallium est donc un métal nouveau bien caractérisé.

Il se distingue de tous les autres corps réputés simples par la belle raie verte qu'il fournit à l'analyse spectrale, et qui correspond au n° 1442 du spectre type publié dans les *Mémoires de l'Académie de Berlin*, par M. Kirchhoff.

On pourrait conclure de l'examen du spectre solaire que le thallium ne fait pas partie des éléments qu'on a reconnus dans la constitution de l'atmosphère du soleil.

Le thallium fait indubitablement partie de la famille des métaux alcalins, dont le nombre, par les découvertes récentes et par celle de ce corps important, se trouve doublé. Au commencement du siècle, on ne connaissait que deux de ces métaux, le potassium et le sodium, auxquels le lithium était venu s'ajouter il y a quarante ans. Depuis trois ans, il a été découvert trois métaux nouveaux de cette famille, le

rubidium, le cæsium et le thallium enfin, tous les trois signalés par l'analyse spectrale.

Il est bien permis d'espérer d'après cela que le nombre de ces métaux et celui des métaux en général est destiné à recevoir de l'emploi de ces nouvelles méthodes analytiques une extension considérable et rapide, de nature à encourager toutes les recherches.

Parmi les métaux alcalins, le thallium se place à l'extrémité opposée d'une échelle dont le lithium constitue le premier terme et dont les poids équivalents marquent les divers degrés. Ces poids sont en effet les suivants :

Lithium.....	7
Sodium.....	23
Potassium.....	39
Rubidium.....	85
Cæsium.....	123
Thallium.....	204

Il a été remarqué à ce sujet :

1° Que l'équivalent du sodium est exactement la moyenne des équivalents du potassium et du lithium : $\frac{39+7}{2} = 23$;

2° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au poids du potassium, on obtient le poids du rubidium : $46 + 39 = 85$;

3° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au double du poids du potassium, on obtient à peu près le poids du cæsium : $46 + 78 = 124$;

4° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au quadruple du potassium, on obtient à peu près le poids du thallium : $46 + 156 = 202$.

Ces considérations sont de nature à appeler l'attention des chimistes, et sans leur attribuer une valeur trop absolue, que les chiffres actuels ne justifieraient pas, elles montrent de nouveau tout l'intérêt qui s'attache à la comparaison attentive des équivalents des corps appartenant aux mêmes familles.

Les métaux alcalins présentent cette particularité que, pour les faire rentrer dans la loi de Dulong et Petit, c'est-à-dire pour obtenir que les chaleurs atomiques de ces corps fussent égales aux chaleurs atomiques des autres métaux, il a été nécessaire de réduire de moitié les poids qui leur étaient attribués. Le thallium n'échappe point à cette règle. Son équivalent serait égal à 204; mais sa chaleur spécifique, déterminée par M. Regnault, dont nous joignons une Note à ce sujet au présent Rapport (1), étant égale à 0,03355, il faudrait réduire son atome à 102.

(1) Voir, p. 143, la Note de M. Regnault sur la chaleur spécifique du thallium.

De même que la potasse a pour formule atomique



le protoxyde de thallium aurait pour formule



Le volume atomique de ce métal serait égal à 8,5, et si on ne le compare point aux volumes atomiques du potassium et du sodium, c'est que ceux-ci offrent des anomalies extraordinaires qui n'ont point jusqu'ici appelé suffisamment la méditation des chimistes.

Bornons-nous à remarquer que la série des métaux alcalins actuellement connue présente un corps qui possède un équivalent si léger, qu'il prend place près de l'hydrogène, c'est-à-dire le lithium, et un corps, le thallium, qui offre un équivalent si lourd, qu'il se range à côté du bismuth, métal qui possède le plus pesant des équivalents.

On le voit, le cercle de nos connaissances ne s'étend pas seulement par la découverte de ces corps nouveaux, en raison des faits dont ils enrichissent la science pratique, mais surtout en raison des vues que leur étude révèle, des lois qu'elle fait pressentir, et de cet aspect plus libre et plus général sous lequel elle nous apprend à envisager les propriétés des êtres, leurs analogies, leurs différences, leur classification et même leur nature et leur essence.

Par ces motifs, et en prenant en considération les difficultés vaincues par l'auteur, la netteté de ses résultats et leur importance, nous avons l'honneur de proposer à l'Académie de décider que son Mémoire fera partie du *Recueil des Savants étrangers*.

Les conclusions de ce Rapport sont adoptées.

*Sur la chaleur spécifique du thallium; Note de M. REGNAULT mentionnée
dans le Rapport de M. DUMAS.*

Voici le résultat des expériences :

I.	0,03349
II.	0,03361
Moyenne.....	<u>0,03355</u>

Si l'on suppose l'équivalent

$$= 204 = 2550,$$

on trouve pour le produit par la chaleur spécifique

85,55,

dont la moitié est

42,77.

Ainsi la formule de l'oxyde de thallium est

Tl_2O ,

comme celle des alcalis.

La chaleur spécifique trouvée est un peu trop forte, parce que le thallium à 100 degrés s'oxyde sensiblement à la surface; il se recouvre d'une pellicule jaunâtre qui se détache dans l'eau et rend celle-ci légèrement laiteuse. La réaction de l'eau est franchement alcaline. La combinaison de l'oxyde avec l'eau doit dégager un peu de chaleur.

Après ce décapage, le thallium présente un moiré métallique très-brillant.