

du *protosulfure de baryum*, en même temps qu'un peu de baryte libre; la proportion de ce dernier corps va en augmentant dans les cinquième, sixième et septième solutions. Le produit de la huitième et de la neuvième opération, se comporte comme de l'eau de baryte pure, et donne avec les sels de manganèse un simple précipité blanc d'oxyde manganéux. Lorsque, au lieu de chauffer le *protosulfure de baryum* avec des quantités d'eau successives dont chacune serait insuffisante pour le dissoudre entièrement, on le traite d'emblée par une quantité considérable de ce liquide, la liqueur renferme seulement du *protosulfure de baryum* ou un mélange de *sulfhydrate* et d'*hydrate* du même métal, formé d'après l'équation que nous avons donnée plus haut. Abandonnée pendant plusieurs années dans un flacon bouché, la solution de *protosulfure de baryum*, laisse déposer d'abord des cristaux d'*hydrate de baryum*, puis des écailles qui sont formées d'un mélange d'*hydrate de baryum* et de *sulfure de baryum hydraté*, $\text{Ba}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (anc. not. $\text{Ba}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), et finalement de doubles pyramides à six faces, renfermant les mêmes substances, mais plus riches en *sulfure de baryum* que les écailles qui les ont précédées. Les eaux mères, soumises à l'ébullition dans une cornue, laissent dégager une quantité notable d'hydrogène sulfuré et donnent en se refroidissant, un dépôt de *protosulfure de baryum hydraté*, sous forme d'une poudre blanche, tandis qu'une certaine quantité de *sulfhydrate de baryum* reste dissoute.

Sulfure de baryum hydraté. $\text{Ba}''\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (anc. not. $\text{Ba}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). C'est une poudre blanche qui passe rapidement au jaune. Ce corps, dissous dans une quantité d'eau considérable, donne une liqueur qui précipite des sels de manganèse sans donner lieu à aucun dégagement d'hydrogène sulfuré, ce qui indique qu'elle renferme un *protosulfure*, et non un *sulfhydrate*. Toutefois, le même sel traité par une faible quantité d'eau, lui abandonne du *sulfhydrate de baryum*, tandis qu'il reste un résidu d'*hydrate de baryum* non dissous.

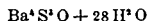
Sulfhydrate de baryum $\text{Ba}''\text{H}$ (anc. notat. $\text{BaS} \cdot \text{HS}$). On fait une bouillie avec de l'eau et de l'*hydrate* ou du *sulfure de baryum*; on chauffe, et l'on dirige à travers cette masse un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation. On évapore la liqueur ainsi obtenue, en évitant le contact de l'air; on l'abandonne ensuite au refroidissement. Elle donne alors des cristaux de baryte, en même temps que des prismes jaunes. Le liquide restant peut être évaporé dans un espace abrité de l'air; on obtient dans ce cas des prismes blancs et opaques. On peut aussi y ajouter de l'alcool, filtrer pour séparer le *sulfure* et l'*hyposulfite* qui résultent de l'action de l'air contenu dans l'alcool, et refroidir à 10°; de cette manière, il se produit de très-jolis prismes transparents à six faces. De même, on peut préparer du *sulfhydrate de baryum* en abandonnant à la cristallisation une solution de baryte et de *sulfure barytique*, séparant les cristaux, évaporant la liqueur mère et la laissant finalement se solidifier par le refroidissement, lorsqu'elle est assez concentrée. Les cristaux ainsi préparés sont jaunâtres et hydratés; soumis à l'action de la chaleur, ils perdent leur eau et deviennent blancs; à l'air, ils s'effleurissent et deviennent également blancs, mais en se convertissant dans un mélange de sulfate et d'*hyposulfite de baryum*. Si on chauffe ce corps dans une cornue, il perd son eau de cristallisation sans éprouver de fusion. Quand la température se rapproche du rouge, il dégage de l'acide *sulfhydrique* et laisse en dernier lieu du *protosulfure de baryum*, d'un jaune obscur, qui devient blanc en se refroidissant. Une solution de *sulfhydrate de baryum* donne, lorsqu'on la verse dans une solution d'un sel manganéux quelconque, un précipité de *sulfure de manganèse*, couleur de chair, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré en abondance. Ce sel se décompose par l'ébullition avec l'eau, en dégageant de l'hydrogène sulfuré; l'alcool ne le dissout pas. L'iode se sépare du soufre et le transforme en iode de baryum et acide *iodhydrique*.

Trisulfure de baryum. Ba_3S (dans les deux notations). On affirme que ce corps prend naissance, en même temps que du sulfate de baryte, lorsqu'on chauffe fortement huit parties de baryte avec six parties de soufre; 1,78 parties de ce dernier corps s'évaporent pendant la réaction, et il reste un mélange qui abandonne à l'eau le *trisulfure*, que l'on peut ainsi séparer du sulfate resté non dissous. Lorsqu'on chauffe ce *trisulfure* au rouge, dans un courant de vapeur d'eau, il donne lieu à un dégagement d'acide *sulfhydrique*, et produit du sulfate de baryum.

Pentasulfure de baryum. Ba_5S (dans les deux notations). On le prépare en faisant bouillir une solution aqueuse de *protosulfure* ou de *sulfhydrate de baryum*. On l'obtient aussi, mélangé d'*hyposulfite*, en faisant bouillir de l'eau de baryte avec du soufre. Sa solution est jaune, amère, alcaline et caustique; évaporée dans le vide, elle laisse une masse amorphe d'un jaune pâle; à l'air, elle se décompose, du soufre se dépose, et il se produit de l'*hyposulfite de baryum*.

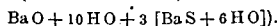
— *Oxydesulfures de baryum*. Nous avons déjà dit que, lorsqu'on abandonne pendant longtemps dans un vase fermé une dissolution de

sulfure de baryum dans l'eau, il se dépose d'abord des cristaux d'*hydrate barytique*, puis des cristaux formés à la fois par de l'*hydrate* et du *sulfure de baryum*; ces cristaux sont un véritable *oxydesulfure hydraté*. Leur formule est $\text{Ba}''\text{S} \cdot \text{S}^2\text{O}^4$, 58 aq (ancienne notation $\text{Ba}_2\text{S} \cdot \text{S}^2\text{O}^4$, 58 H₂O). Après ces cristaux, il s'en dépose d'autres en petits grains, qui ont pour formule $\text{Ba}''\text{S} \cdot \text{SO} \cdot 10\text{H}^1$ (ancienne notation $\text{Ba}_2\text{S} \cdot \text{SO} + 10\text{H}_2\text{O}$). Une solution de *protosulfure* modérément évaporée laisse déposer, au bout de deux mois environ, de larges tables cristallines transparentes, dont la forme est celle d'un dodécaèdre hexagonal ayant ses sommets tronqués. Ces cristaux renferment



ou $\text{BaO} + 10\text{H}^2\text{O} + 3[\text{BaS} \cdot 6\text{H}^2\text{O}]$.

ou (anc. not. $\text{Ba}^2\text{S}^2\text{O} + 28\text{H}_2\text{O}$)

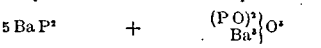
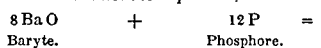


Ces *oxydesulfures* sont très-facilement décomposables; l'eau bouillante les résout en *hydrate* et *sulfhydrate de baryum*, et peut-être sont-ils de simples mélanges de ces deux corps.

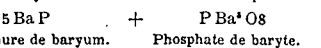
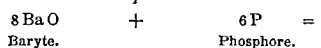
— *Séleniure de baryum*, $\text{Ba}''\text{Se}$ (dans les deux notations). On l'a préparé en calcinant le seleniure barytique avec du charbon pulvérisé, ou dans un courant d'hydrogène. C'est un corps soluble dans l'eau, mais décomposable par ce liquide, à la manière du *sulfure*, en *hydrate de baryum* et *polyséleniure* capable de donner, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, un dégagement d'hydrogène selenié, accompagné d'un dépôt de sélénium.

— *Phosphure de baryum*, $\text{Ba}''\text{P}$ (anc. not. BaP). Lorsqu'on dirige des vapeurs de phosphore sur de la baryte chauffée au rouge sombre, il se produit un corps connu sous le nom de phosphure de baryte, et qui est un mélange de phosphure et de phosphate de baryum. Peut-être la réaction est-elle conforme à l'équation suivante :

Formules atomiques.



Formules équivalentes.



— *Sels oxygénés de baryum*. Les sels, parmi ces sels, qui méritent d'être étudiés en détail, sont l'azotate, le sulfate, le phosphate et le carbonate.

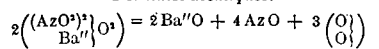
Azotate de baryum $(\text{AzO})_2\text{Ba}''$ (anc. notat. $\text{Ba}''\text{AzO}_2$).

BaO, AzO^4 . On prépare ce sel en traitant le sulfate de baryum, ou mieux le carbonate, par l'acide azotique étendu. Si la liqueur renferme du fer, on le précipite à l'état d'*hydrate* au maximum, au moyen de l'eau de baryte; il suffit ensuite de faire cristalliser le sel deux fois, pour l'obtenir très-pur. On peut encore obtenir l'azotate barytique, en faisant bouillir du sulfate de sodium avec de l'azotate de soude; si par le refroidissement de la liqueur, il se sépare des cristaux d'azotate de baryum, et la liqueur retient en solution du sulfate de sodium.

L'azotate de baryte cristallise en octaèdres réguliers, toujours anhydres; 100 parties d'eau en dissolvent 5 parties à 0°, et 35, 18 parties à 101°,5; il est complètement insoluble dans l'alcool et l'acide azotique concentré.

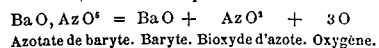
Sous l'influence de la chaleur, l'azotate de baryum perd les éléments de l'anhydride azotique, à l'état de bioxyde d'azote et d'oxygène, et laisse un résidu de baryte anhydre.

Formules atomiques.



Azotate de baryte. Baryte. Bioxyde d'azote. Oxygène.

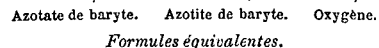
Formules équivalentes.



Azotate de baryte. Baryte. Bioxyde d'azote. Oxygène.

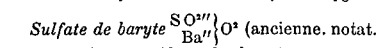
Lorsque la chaleur est modérée, la réduction s'arrête à l'azotite de baryte.

Formules atomiques.



Azotate de baryte. Azotite de baryte. Oxygène.

Formules équivalentes.



Azotate de baryte. Azotite de baryte. Oxygène.

Sulfate de baryte $\text{SO}^4\text{Ba}''$ (ancienne notat.

BaO, SO^4). Le sulfate de baryte est très-abondant dans la nature. Les minéralogistes le désignent sous les noms de *baryte sulfatée*, *spath pesant*, ou *barytine*. On le rencontre dans les amas et les filons métallifères, et particulièrement dans ceux d'argent, d'antimoine, de cuivre et de mercure. Tantôt on le trouve

en cristaux nets et transparents, tantôt en rayons, en stalactites, en masses fibreuses, grenues compactes ou lamellaires. Ses cristaux dérivent du prisme droit à base rhomboïdale de 101°,4', et présentent trois clivages.

Le sulfate de baryte naturel a une densité de 4,7, ce qui, joint au triple clivage de ce minéral, le rend très-facile à reconnaître.

Le sulfate de baryte est un des corps les moins solubles dans l'eau que l'on connaisse; aussi le prépare-t-on par double décomposition, en versant de l'acide sulfurique dans un sel de baryum soluble. Il se précipite, dans ce cas, sous la forme d'une poudre blanche très-pesante.

Le sulfate de baryte se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. L'eau le précipite de cette solution, qui d'ailleurs l'abandonne cristallisé en aiguilles fines et brillantes, lorsqu'elle se refroidit. Toutefois, d'après Berzelius, les aiguilles seraient un bisulfate de baryte représenté par la formule $(\text{SO}^4\text{Ba}'')_2$.

$\text{Ba}''\text{O}^4$ (anc. not. $2\text{SO}^4, \text{BaO}, \text{HO}$), que l'eau dédouble en acide sulfurique et sulfate neutre.

Le sulfate de baryte peut être artificiellement obtenu cristallisé, comme le sulfate naturel; il suffit pour cela de le prendre récemment précipité, de le chauffer à 250° dans un tube scellé à la lampe, avec une dissolution de bicarbonate de soude, dans laquelle il se dissout sensiblement et du sein de laquelle il se dépose ensuite en cristaux.

Le sulfate de baryte bout à une température élevée, et est indécomposable par la chaleur seule. Calciné avec du charbon, du fer ou tout autre agent de réduction, il perd son oxygène et se transforme complètement en *sulfure de baryum*.

Phosphates de baryte. On obtient un phosphate de baryte neutre, dont la formule est $(\text{PO}^4\text{Ba}'')_2$ (anc. not. $3\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}_5$), en précipitant une dissolution de chlorure de baryum par le phosphate de soude tribasique.

Si, au lieu de phosphate de soude tribasique, on emploie pour cette précipitation du phosphate de soude du commerce Na^3O^4 (anc. not. $2\text{NaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{P}^2\text{O}_5$), il se forme un phosphate bibasique, qui répond à la formule $(\text{PO}^4\text{Ba}'')_2$.

$\text{Ba}''\text{O}^4$ (anc. not. $2\text{BaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{P}^2\text{O}_5$). Ce phosphate, mis à digérer avec de l'acide phosphorique concentré, se transforme en un sel bi-

acide, dont la formule est $\text{Ba}''\text{O}^4$ (anc. not. $2\text{H}_2\text{O}, \text{BaO}, \text{P}^2\text{O}_5$), et qui est soluble dans l'eau sans décomposition. Les deux autres phosphates sont des corps blancs pulvérulents, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique azotique et dans l'acide phosphorique étendus. On se fonde souvent, dans les analyses, sur cette solubilité du phosphate de baryte dans les acides, pour séparer l'acide phosphorique de l'acide sulfurique avec lequel il se trouve très-souvent mélangé.

Carbonate de baryte. $\text{CO}^3\text{Ba}''$ (anc. notat. BaO, CO^3). Ce sel existe dans la nature, où il accompagne presque toujours les minerais de plomb; on lui donne le nom de *withérite*. On l'emploie en Angleterre comme *mort aux rats*. Il est incolore et presque insoluble dans l'eau; mais il devient plus soluble dans une eau chargée d'acide carbonique. Chauffé au feu de forge, il perd son acide carbonique pour donner de la baryte. On peut le préparer par double décomposition, en traitant un sel de baryte par un carbonate soluble. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux de 118°57'; sa densité est de 4,29.

Outre les divers sels de baryum que nous venons de citer, on a préparé les composés suivants du même métal, que nous nous bornerons à énumérer : le sulfocarbonate, $\text{CS}^2\text{Ba}''$ (anc. not. BaS, CS^2); un sulfarséniate, $(\text{ASS}^3\text{Ba}'')_2$ (anc. not. $(\text{BaS})^2\text{ASS}^3$); un métasulfarséniate, $(\text{ASS}^3\text{Ba}'')_2\text{S}$ (anc. not. BaSASS^3); un pyrosulfarséniate, $(\text{ASS}^3\text{Ba}'')_2\text{S}^2$ (anc. not. $(\text{BaS})^2\text{ASS}^3$); un sulfotellurite, $\text{TeS}^4\text{Ba}''$ (anc. notat. $\text{Ba}''\text{S}, \text{TeS}^4$); un perchlorate, $(\text{ClO}^4)_2\text{Ba}''$ (anc. notat. BaO, ClO^4); un chlorate, $(\text{ClO}^3)_2\text{Ba}''$ (ancienne notation, BaO, ClO^3); un chlorite, $(\text{ClO}^2)_2\text{Ba}''$ (anc. not. BaO, ClO^2); un bromate, $(\text{BrO}^3)_2\text{Ba}''$ (anc. not. BaO, BrO^3); un périodate baryque, $\text{I}^7\text{Ba}''\text{O}^{11}$ (anc. not. $5\text{BaO}, \text{I}^7\text{O}^{11}$); un second périodate, $\text{I}^8\text{Ba}''\text{H}^2\text{O}^{12}$ (anc. notation $(\text{BaOH}^2\text{O})^2(\text{IO}^7)$); un troisième périodate, $\text{I}^9\text{Ba}''\text{H}^2\text{O}^{13}$ (anc. not. $(\text{BaO})^2(\text{HO})^2\text{IO}^7$), qui n'est autre que le premier dans lequel Ba^1 ont été remplacés par H^1 ; un iodate, $(\text{IO}^3)_2\text{Ba}''$ (anc. not. BaO, IO^3); un sulfite, $\text{SO}^3\text{Ba}''$ (anc. not.

BaO, SO^3); un dithionate, $\text{S}^2\text{O}_8\text{Ba}''$ (anc. not.

$\text{BaO}, \text{S}^2\text{O}_8$); un hyposulfite, $\text{S}^2\text{O}_5\text{Ba}''$ (anc. not.

$\text{BaO}, \text{S}^2\text{O}_5$); un seleniate, $\text{SeO}_4\text{Ba}''$ (anc. not.

BaO, SeO_4); un selenite neutre, $\text{SeO}_3\text{Ba}''$ (anc. not. BaO, SeO_3), et un selenite acide, $(\text{SeO}_3\text{Ba}'')_2$ (anc. not. $\text{SeO}_3, \text{BaO}, \text{HO}$); un tellurate neutre, $\text{TeO}_4\text{Ba}''$ (anc. not. BaO, TeO_4); un ditellurate, $(\text{TeO}_4\text{Ba}'')_2$ (anc. not. $\text{BaO}, 2\text{TeO}_4$), et un té-

tratéllurate, $(\text{TeO}_4\text{Ba}'')_3$ (anc. not. $\text{BaO}, 3\text{TeO}_4$); et un tellurite, $\text{TeO}_3\text{Ba}''$ (anc. not. BaO, TeO_3); et un tétratéllurite, $(\text{TeO}_3\text{Ba}'')_4$ (anc. not. $\text{BaO}, 4\text{TeO}_3$); un phosphite acide, $(\text{PO}^3\text{Ba}'')_2$ (anc. not. $\text{PO}^3, 2\text{BaO}, \text{HO} + \text{HO}$); un phosphite biacide, $(\text{PO}^3\text{Ba}'')_2\text{O}^4 + 3\text{aq}$ (anc. notat. $\text{PO}^3, \text{BaO}, 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{HO}$); un hypophosphite, $(\text{PH})_2\text{Ba}''$ (anc. not. $\text{BaO}, \text{PO} + 3\text{aq}$); un arséniate neutre, un arséniate acide, un cyanate, un borate, et des silicates divers.

— *Caractères distinctifs des sels de baryum*. Les sels de baryum sont incolores lorsqu'ils ne dérivent pas d'un acide coloré. On les reconnaît aux caractères suivants :

Potasse : Précipité blanc d'*hydrate de baryte* soluble dans un excès d'eau.

Ammoniaque : Pas de précipité si l'ammoniaque n'est pas carbonatée.

Carbonates alcalins : Précipité blanc de carbonate de baryum.

Acide sulfurique et sulfates solubles : Précipité blanc insoluble de sulfate de baryum. Cette réaction est caractéristique.

Acide hydrofluosilicique : Précipité blanc cristallisé.

Chromates de potasse : Précipité jaune soluble dans un excès d'acide.

Acide oxalique : Pas de précipité, si ce n'est dans les solutions très-concentrées.

Oxalates neutres : Précipité blanc, même dans les solutions étendues.

Sulfhydrate d'ammoniaque : Pas de précipité.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium : Pas de précipité.

Phosphates, arsénates, borates et iodates solubles : Précipités blancs solubles dans les acides.

Les sels de baryte colorent en jaune verdâtre la flamme du chalumeau.

Les composés barytiques, chauffés dans la flamme intérieure du chalumeau, rendent la flamme extérieure verte. Ils communiquent de même une coloration verte à la flamme de l'alcool. Cette flamme, examinée au spectromètre de MM. Bunsen et Kirchhoff, présente plusieurs larges raies vertes situées dans le voisinage des lignes B et E de Fraunhofer, une brillante raie jaune qui coïncide avec la raie D, une brillante raie orange juste au delà de cette dernière, et deux raies rouge orangé plus faibles, dont l'une coïncide à peu près avec la ligne C.

— *Dosage du baryum*. Le baryum se dose à l'état de sulfate, le plus généralement. Le sel à essayer est dissous dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, puis additionné d'acide sulfurique jusqu'à cessation de précipité. Ce précipité est du sulfate de baryte complètement insoluble dans les acides. La ténacité extrême du précipité exige quelques précautions pour le recueillir et le laver; car il passe aisément à travers les pores du filtre. Il faut, lorsque le précipité est bien rassemblé, décanter le liquide sur un filtre, en ayant soin de ne pas remuer le précipité. Dès que le liquide est filtré, on verse de l'eau bouillante sur le sulfate, on l'agite et on le jette sur un filtre, puis on le lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau du lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum. Le précipité est ensuite desséché, calciné et pesé. 100 parties en poids de sulfate correspondent à 58,78 parties de baryum et à 65,64 de baryte.

— *Séparation du baryum d'avec les autres métaux*. La propriété qu'a le baryum d'être précipité par l'acide sulfurique fournit le moyen de séparer ce métal de tous les autres éléments, à l'exception du strontium, du calcium et du plomb.

On peut le séparer du strontium et du calcium au moyen de l'acide hydrofluosilicique, qui est sans action sur les solutions salines de ces derniers métaux et qui donne au contraire, avec des sels barytiques, un précipité blanc de fluorure double de baryum et de silicium, $\text{Ba}_2\text{F}_2\text{Si}$, Si F_2 . Ce précipité est quelque peu soluble dans l'alcool; mais on peut rendre la séparation complète en ajoutant de l'alcool à la liqueur et chauffant légèrement; il faut un certain temps pour que le précipité se dépose, lorsque les liqueurs sont très-concentrées. On