

Nouvelle méthode de préparation des métaux alcalins.Par **N. Bokétoff** avec la collaboration de Mr. **Scherbatscheff**.

(Lu le 27 avril 1894).

La manière de préparer les métaux alcalins par l'action du carbone sur les carbonates, ou l'électrolyse sont peu commodes et donnent des quantités de métal bien au-dessous de la quantité théorique, et la première méthode demande une très haute température. C'est surtout pour la préparation des métaux rares le Rubidium et le Césium que ces méthodes sont défectueuses. Pour parer à ces inconvénients j'ai proposé et j'ai suivi, comme on sait, une toute autre méthode. Je l'ai fondée sur l'action réductrice de l'Aluminium sur les hydrates des métaux alcalins. Cette méthode, étudiée sur l'hydrate de Potassium et appliquée ensuite à la préparation du Rubidium et du Césium, m'a donné d'assez bons résultats, et c'est cette manière de préparer ces métaux qui m'a donné le moyen d'obtenir d'assez grandes quantités de ces métaux pour en faire des études physico-chimiques. La réaction se passe très facilement et se produit à une température modérée, mais cependant la réaction elle-même peut donner seulement la moitié du métal contenu dans l'hydrate, puisque l'autre moitié forme une combinaison avec l'oxyde d'Aluminium formé aux dépens de l'autre moitié d'après l'équation chimique $4\text{MHO} + \text{Al}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{M}_2\text{O} + \text{M}_2 + \text{H}_4$. D'un autre côté le mélange de l'hydrate qui attire si énergiquement l'eau, avec l'Aluminium demande beaucoup de soin et de précaution, sans lesquels un excès d'eau d'hydratation peut notablement nuire à la quantité du métal obtenu. C'est pour cette raison que nous avons cherché une nouvelle méthode de préparation de ces métaux. Les belles recherches de Mr. Cl. Winkler sur l'action réductrice du Magnésium, fourni maintenant par l'industrie à très bon marché et dans un grand état de division, nous ont mis sur la voie et nous ont donné l'idée de réduire le métal alcalin de l'aluminate lui-même qui résiste à l'action réductrice de l'Aluminium employé en excès; c'est ce dont je me suis assuré par une expérience directe. En mélangeant du Magnésium métallique avec l'aluminate de Césium obtenu par ma première méthode de réduction nous avons pu obtenir une nouvelle quantité de métal alcalin. Une expérience préliminaire avec l'aluminate de Potassium nous a démontré la

facilité avec laquelle le Magnésium réduit cette combinaison, en se substituant au métal alcalin dans sa combinaison avec l'Aluminium d'après l'équation $Al_2O_3, K_2O + Mg = Al_2O_3, MgO + K_2$. Cependant l'aluminate normal Al_2O_3, M_2O est assez difficile à obtenir tout à fait anhydre et il est lui-même assez avide d'eau, et si on emploie un aluminate hydraté la réaction peut devenir très tumultueuse par suite d'un brusque dégagement d'hydrogène à une certaine température, c'est pour cela qu'il nous a paru nécessaire d'ajouter un excès d'oxyde d'Aluminium dans la proportion d'une molécule et demie et par suite on doit ajouter un excès de Magnésium qui réduit une certaine quantité d'Aluminium. Après plusieurs essais nous nous sommes arrêtés définitivement sur cette dernière manière d'opérer qui nous a servi à préparer d'assez grandes quantités de Césium métallique. Le point de départ de la préparation du Césium est l'alun de Césium — on commence à préparer directement l'aluminate en précipitant tout l'acide sulfurique par la baryte; puis on évapore le liquide dans un grand vase en argent, contenu lui-même dans une retorte en cuivre pour le garantir de l'accès de l'acide carbonique; puis on ajoute à la liqueur concentrée de l'hydrate d'Alumine, ou même de l'Aluminium métallique pour former la combinaison $Al_2O_3, Cs_2O + \frac{1}{2}(Al_2O_3)$. On finit par évaporer à sec et à calciner cette combinaison dans une capsule en fer ou en nikkel. Cet aluminate avec excès d'oxyde d'Aluminium est comparativement très peu hygroscopique. Pour l'employer on le mélange avec le Magnésium métallique dans la proportion à peu près équivalente à la quantité d'oxygène contenu dans la combinaison; l'excès du métal réducteur est nécessaire pour absorber l'oxygène des appareils et pour décomposer une petite quantité d'eau qu'on ne peut pas éliminer entièrement et qui donne au commencement de la réaction un dégagement régulier d'hydrogène; cette réaction secondaire, loin de nuire à la préparation du métal alcalin, la favorise, puisque de cette manière tous les appareils se remplissent d'hydrogène et le métal distille du tube métallique (en fer) dans le récipient en verre dans une enceinte non oxydante. En suivant cette méthode et en observant toutes les précautions indiquées nous avons pu obtenir dans une opération une quantité presque théorique de Césium — plus de 30 gr. de Césium en une seule opération. Ayant à notre disposition cette quantité de métal nous avons pu en employer une certaine quantité pour déterminer le poids spécifique du métal. Ce poids spécifique a été déterminé une fois par Mr. Setteler, qui l'a trouvé égal à $= 1,88$; mais comme la quantité du métal que l'auteur avait employée à cette détermination était très minime (0,6 et 1,1), nous avons cru utile de répéter cette détermination sur une quantité plus forte. La détermination a été faite dans de la vaseline liquide que avait séjourné sur un morceau de Na-

trium métallique. La quantité de métal était de 3,24; le poids spécifique par rapport à la vaseline fut trouvé égal à $= 2,85$; le poids spécifique de la vaseline égal à $= 0,835$ et par suite le poids spécifique du Césium métallique par rapport à l'eau devient $= 2,366$, nombre sensiblement supérieur à celui trouvé par Mr. Setteler, que je considère encore plutôt au-dessous du vrai, parce que notre échantillon du métal contenait des traces de Rubidium qui pouvait certainement seulement abaisser le poids spécifique.

En partant de ce poids spécifique 2,366 on obtient un nombre bien différent pour le volume atomique du Césium métallique; avec l'ancien poids ce nombre était de 75, et avec le nouveau il n'est que de 56, nombre beaucoup plus probable et qui ne présente pas un saut trop brusque des volumes atomiques du Potassium et du Rubidium, avec lesquels le Césium a de si grande analogie. Par suite le rétrécissement du volume pendant la formation des combinaisons de Césium, surtout celle de la combinaison avec l'Iode n'est pas excessivement grand par rapport au rétrécissement de ce même volume pendant la formation de l'Iodure de Potassium.

Cela donne un nouvel appui au principe que j'ai avancé à plusieurs reprises, que le rétrécissement des combinaisons chimiques pendant leur formation est plus ou moins proportionnel à la quantité de chaleur dégagée. Cette quantité de chaleur pour la formation de l'Iodure de Césium est un peu plus grande, d'un dixième à peu près, de celle de la formation de l'Iodure de Potassium et la différence du rétrécissement pour l'Iodure de Césium est un peu plus grande d'après le nouveau poids spécifique de Césium métallique, mais elle était trop excessive d'après le poids ancien.

