
Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des professeurs de Physique et de Chimie

Nicolas Louis VAUQUELIN la découverte de deux nouveaux éléments : le chrome (1797) et le glucinium (béryllium 1798)

par Michel SPIESSER
Maître de Conférences
Chercheur associé au Centre François VIETE
Laboratoire de Physique Cristalline
Institut des Matériaux de Nantes
BP32229 - 44322 Nantes cedex 3

RÉSUMÉ

Nicolas Louis VAUQUELIN (1763-1829) est un de nos grands chimistes de la fin du XVIII^e - début XIX^e siècle. Son travail d'analyse des minéraux va l'amener à découvrir le chrome dans le rubis, l'émeraude et dans le «plomb rouge de Sibérie» en 1797.

Les études plus poussées sur l'émeraude et le béryl lui feront découvrir par la suite le béryllium qu'il avait appelé en 1798, le glucinium. Cette année est donc celle du bicentenaire de cette découverte. L'étude d'une publication du Journal des Pharmaciens de Paris de l'an VI, non répertoriée dans les bibliographies habituelles, relate ces deux brillantes découvertes tout en essayant de les analyser avec des yeux de scientifique moderne.

Nicolas Louis VAUQUELIN est un des chimistes de cette fin XVIII^e - début XIX^e siècle qui a vu l'essor de la chimie suite aux travaux de A.L. LAVOISIER (1743-1794). C'est un personnage moins connu que ses deux élèves L.-J. THENARD (1777-1857) et M.-E.

CHEVREUL (1786-1889) mais qu'on redécouvre actuellement comme le montrent des publications récentes telles que le livre d'A. QUÉRUEL [1], la thèse de Philippe PÉLÉARNAU [2] et le livre sur les éléments de Jean TALBO [3].

Nicolas Louis VAUQUELIN a été un remarquable chimiste dont les deux plus beaux fleurons ont été la découverte du chrome en 1797 et du béryllium en 1798. Cette année est donc l'année du bicentenaire de la découverte de cet élément qu'il avait alors nommé glucinium, nom qui persistera en France jusque dans les années 1960.

RÉSUMÉ DE SA VIE

Nicolas Louis VAUQUELIN est né le 16 mai 1763 à Saint-André-d'Hébertot dans le Calvados au lieu dit le Val Maheut qu'on nomme aujourd'hui «Butte Vauquelin», comme le village natal de L.-J. THENARD s'appelle actuellement «la Louptière Thenard». Son père est un régisseur-local propriétaire, homme de confiance du Seigneur. A l'école du village, le Maître Vatel remarque la vive intelligence de l'enfant. Ensuite VAUQUELIN part à Rouen pour travailler comme aide chez le pharmacien MESAIZE. Là, il va essayer de glaner une instruction scientifique en lisant et en collectant des informations. Cette ardeur est peu appréciée par son employeur qui le renvoie après avoir déchiré ses notes. Bien décidé à continuer à apprendre le métier de pharmacien, il va à Paris chez le pharmacien PICARD, rue Saint Honoré. Il n'existe pas encore d'école de pharmacie à cette époque, le métier s'apprend dans les officines. La première école sera créée à Paris en 1795. Le métier de chimiste et de pharmacien s'apprend sur le tas. La chimie et la pharmacie sont alors étroitement liées, les grands chimistes de cette époque sont des pharmaciens comme G.-F. ROUELLE (1703-1770), le maître de chimie de A.-L. LAVOISIER (1743-1794), le suédois C. SCHEELE (1742-1786) ou des médecins comme A.-F. FOURCROY (1755-1809). Dans les pays de langue anglaise le nom de pharmacien est d'ailleurs «chemist».

A peine arrivé dans la capitale, N.L. VAUQUELIN va tomber malade, mais après son hospitalisation à l'Hôtel Dieu, il a la chance de rencontrer et de travailler chez le pharmacien CHERADAME, cousin de A.-F. FOURCROY qui le lui fera connaître. A partir de 1783, il travaille chez FOURCROY qui le pousse à enseigner pour vaincre sa timidité naturelle. Il sera enseignant au Lycée qui deviendra par la suite l'Athénée. Cette expérience lui sera très profitable car il deviendra un très bon enseignant.

La Révolution Française n'interrompt pas sa carrière, bien au contraire. En 1793, il est pharmacien militaire à l'hôpital de Melun. Dans cette époque troublée, il est chargé de s'occuper de récolter du salpêtre en Touraine. Le salpêtre (le nitre) est à la base de la poudre noire (1/3 de charbon de bois, 1/3 de soufre, 1/3 de nitrate de potassium) et les besoins liés à la guerre sont énormes. En 1794, il est responsable des poudres pour deux départements ; en juillet de la même année, il est nommé inspecteur à l'école des mines où il en-

seigne la dosimétrie, nous dirions aujourd'hui la «chimie analytique». En novembre 1794, il est nommé adjoint de chimie à l'École Polytechnique qu'il quittera en 1797.

En 1796, il est professeur de chimie à la nouvelle École de Pharmacie après avoir obtenu son titre de Maître en Pharmacie en 1795. Il est de plus essayeur sur les métaux précieux à la Monnaie de Paris. Il succède à J. DAR CET (1725-1801) au Collège de France et à A.-C. BRONGNIART (1770-1847) dans la chaire de chimie au Muséum. A la mort de A.-F. FOURCROY en 1809, on pense à lui pour la chaire de chimie à la faculté de médecine, mais il n'est pas médecin. Il prépare alors une thèse sur «L'analyse du cerveau humain» qu'il soutiendra en 1811. Ceci lui permettra d'obtenir la chaire de FOURCROY dont il démissionnera en 1822 à la suite des mesures gouvernementales de réorganisation des facultés. Il ne viendra que tardivement à la politique et sera élu député du Calvados en 1828 juste une année avant sa mort.

L'ANALYSE DU PLOMB ROUGE DE SIBÉRIE, DÉCOUVERTE DU CHROME

Parallèlement à cette ascension rapide il mène une carrière de chercheur. A partir de 1789, il travaille sur un minéral que lui a remis le cristallographe l'abbé R.-J. HAÛY (1743-1822). Ce dernier qui avait été appelé le «cristallogaste» par le minéralogiste J.-B. ROMÉ de Lisle (1736-1790) suite à sa vocation née du bris d'un cristal de calcite (CaCO_3), est avec A.F. FOURCROY un ami proche de N.-L. VAUQUELIN. VAUQUELIN recueillera d'ailleurs les deux sœurs de FOURCROY à la mort de ce dernier. Le minéral étudié par VAUQUELIN est le plomb rouge de Sibérie trouvé par le minéralogiste russe P. PALLAS en 1765 dans la mine de Berezov près d'Ekaterimbourg dans l'Oural. Ce minéral a été nommé, du fait de la couleur jaune qu'il laisse par frottement, «Crocôte» du grec *Kpokoitos* qui veut dire safran. Ce minéral est du chromate de plomb (PbCrO_4).

Dans le *Journal de la société des Pharmaciens de Paris* de 1798, N.-L. VAUQUELIN présente un mémoire sur l'étude du plomb rouge de Sibérie et du béryl. Cette publication est reproduite en fac-similé à la fin de cet article. Elle permet de voir la méthode analytique employée à la fin du XVIII^e siècle.

L'analyse des minéraux se développe beaucoup à cette époque car on désire connaître leur composition chimique. La méthode analytique de A.-L. LAVOISIER a fait ses preuves et on est alors capable de pratiquement tout analyser. Paris est un grand centre scientifique et des minéraux y arrivent de partout dans le monde tant à l'École des mines qu'au Muséum. R.-J. HAÛY qui a remarqué des ressemblances dans la morphologie de certains cristaux se pose la question de savoir si ceux-ci n'ont pas dans leur constitution un ou plusieurs éléments communs. N.-L. VAUQUELIN est un des meilleurs chimistes analytiques du moment. On peut d'ailleurs noter environ cent dix articles différents sur l'étude des minéraux dans la bibliographie de ses publications. Les principaux journaux où il publie sont le *Journal des Mines* et les *Annales de chimie*.

Expérience I

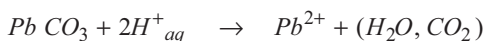
«Comme j'y soupçonnois la présence d'un acide, j'ai employé la méthode suivante pour arriver à la démonstration de cette idée. Cent parties du minéral en poudre fine furent mêlées avec 300 parties du carbonate de potasse et 4000 parties d'eau, et ce mélange exposé pendant une heure à la chaleur de l'ébullition. J'observai bientôt que la couleur orangée du plomb de Sibérie passoit au jaune briqueté, et que la liqueur prenoit une belle couleur jaune d'or.

Lorsqu'il ne parut plus y avoir d'action entre les matières, la liqueur fut filtrée, et la poussière métallique recueillie avec soin ; elle ne pesoit plus alors que 78 parties».

Dans cette première expérience, VAUQUELIN met en solution le minéral par une attaque alcaline à l'ébullition. Le chromate de plomb est peu soluble dans l'eau ; son produit de solubilité est de $2,5 \cdot 10^{-13}$ ce qui correspond à une solubilité de $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Ceci explique la couleur jaune laissée par le minéral sur ce qu'il touche. Le chromate de plomb est par contre soluble en milieu basique ; on obtient un précipité blanc de carbonate de plomb, la céruse, et une solution jaune de chromate de potassium.

Expérience II

Le résidu de l'expérience précédente, le carbonate de plomb, est attaqué par l'acide nitrique, il y a décomposition de ce dernier *«il se produit une effervescence vive et la plus grande partie de la matière fut dissoute...»*. Cette effervescence est un dégagement de dioxyde de carbone. Cette expérience est résumée par la réaction :



L'expérience III ne fait que compléter l'expérience II.

Expérience IV

Par évaporation des solutions, VAUQUELIN fait recristalliser le nitrate de plomb qu'il récupère par filtration. Il en effectue une dissolution et une précipitation des ions Pb^{2+} par les ions sulfate. *«Les dissolutions nitriques réunies fournirent, par évaporation, 92 parties de nitrate de plomb cristallisé ; celui-ci dissous dans l'eau et décomposé par le sulfate de soude, donna 83 parties de sulfate de plomb qui répondent à 57 de plomb métallique»*. Si l'on fait le calcul du rapport des masses molaires entre le nitrate

de plomb ($331 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et le sulfate ($303 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), on obtient bien un rapport très proche de 92/83.

Le calcul du pourcentage de plomb dans le sulfate de plomb donne 68,4 % nombre très voisin des 57 parties obtenues à partir des 83 de sulfate de plomb. La précision des résultats de VAUQUELIN peut nous étonner, elle est due en grande partie à l'extrême minutie avec laquelle il prépare ses réactifs qu'il purifie avant expérience par distillation et recristallisation.

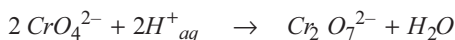
Expérience V

«La liqueur alcaline avoit une couleur jaune d'or ; elle a donné, par l'évaporation, des cristaux de la même couleur, parmi lesquels étoit mêlé du carbonate de potasse non décomposé.

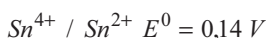
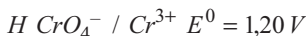
Ces cristaux ayant été dissous dans l'eau, et le carbonate de potasse décomposé par l'acide nitrique, la liqueur a pris alors une couleur rouge foncée, elle a précipité la dissolution d'argent en rouge-carmin, celle de mercure en rouge de cinnabre, celle de plomb en jaune orangé, enfin, elle s'est colorée en vert avec une dissolution d'étain nouvellement préparée.

Il suit de ces premières expériences, que le plomb rouge de Sibérie est composé de 64 parties d'oxide de plomb, et de 36 d'un acide métallique particulier».

La liqueur alcaline obtenue après dissolution du minéral laisse après évaporation un mélange de carbonate et de chromate de potassium. Traitée en milieu acide, elle donne une solution d'ions dichromate, expérience que l'on peut résumer ainsi :



Cette solution peut être réduite par les sel d'étain II. La solution d'étain est sans doute une solution effectuée dans l'acide chlorhydrique. Le milieu doit en effet être très acide pour éviter l'hydrolyse des ions Sn^{2+} . Une comparaison des potentiels standard d'oxydoréduction E^0 permet d'écrire l'équation bilan :



La conclusion de l'analyse permet de montrer que le plomb rouge est formé de 64 % d'oxyde de plomb PbO et 36 % d'un «acide métallique particulier» (CrO_3). Ces valeurs sont peu éloignées des pourcentages théoriques du chromate de plomb en monoxyde de plomb 69 % et trioxyde de chrome 31 %.

L'expérience V qui met en évidence pour la première fois d'une manière aussi nette un oxyde métallique aux propriétés acides est remarquable. Pour A.-L. LAVOISIER dans ses travaux sur l'analyse de l'air, la partie respirable de l'air est responsable des propriétés acides des composés obtenus par réaction avec des éléments comme le soufre, le carbone et le phosphore [5]. Lavoisier nomme, donc ce gaz, que les phlogisticiens appelaient «l'air déphlogistiqué», oxygène du grec οξύς γενω qui veut dire *j'engendre l'acide* puisque les oxydes des non métaux ont des propriétés acides. On montrera par la suite qu'il n'y a pas d'oxygène dans les acides hydrohalogénés mais le mot oxygène perdurera. Jusqu'ici, on avait montré que l'oxydation des métaux donnait des «chaux», des «terres», composés à caractère basique. Dans l'esprit de N.-L. VAUQUELIN, s'établira une différence entre oxyde et terre, l'oxyde étant réductible par le carbone, la terre ne l'étant pas. Un peu auparavant, C.SCHEELE avait découvert les acides tungstique et molybdique correspondant aux éléments en dessous du chrome (colonne 6 dans le tableau périodique des éléments). Mais SCHEELE était tout imprégné de la théorie du phlogistique et son analyse était surtout qualitative. Nous voyons ici l'évolution fantastique qui s'est effectuée en 17 ans grâce à la méthode expérimentale de LAVOISIER.

C'est une particularité d'une partie des métaux dits de «transition» d'avoir des oxydes de degré supérieur à caractère acide (CrO_3 , V_2O_5 , Mn_2O_7 ...).

Expérience VI

Dans la pure tradition expérimentale de LAVOISIER, après l'analyse, VAUQUELIN effectue la synthèse du produit analysé :

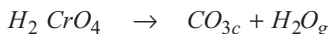
«Pour vérifier ces proportions obtenues par l'analyse, j'ai fait dissoudre 50 parties de plomb métallique dans l'acide nitrique, et ayant divisé la dissolution en deux parties égales, j'ai précipité l'une par la potasse caustique, j'ai obtenu 28 parties d'oxide blanc de plomb ; l'autre avec une quantité suffisante de l'acide du plomb rouge uni à la potasse, et j'ai eu 43 parties de précipité d'une couleur aussi belle que celle du minéral naturel».

Expérience VII

L'expérience VII est l'étude des diverses propriétés du chrome. L'action de l'acide «muriatique» en milieu dilué conduit à l'acide chromique H_2CrO_4 :



Le chlorure de plomb est peu soluble à froid ($pK_s = 4,8$) ; par filtration on obtient une solution d'acide chromique qui par évaporation «*donne des cristaux prismatiques, d'une couleur rouge de rubis très foncée ...*»



Ces cristaux ont des propriétés acides. En bon chimiste de l'époque, VAUQUELIN n'hésite pas à les goûter... «*ils ont une saveur très acide et austère ...*». Expérience que nous ne ferions plus actuellement, vu le caractère toxique¹ du composé et l'interdiction de goûter les produits dans les laboratoires de chimie.

Par chauffage, VAUQUELIN décompose les cristaux d'anhydride chromique et obtient une substance de couleur verte, l'oxyde de chrome III $Cr_2 O_3$ appelé autrefois le «sesquioxyde de chrome».



Le trioxyde de chrome en milieu acide chlorhydrique permet la dissolution de l'or par formation de l'ion tétrachloro-aurate, réaction que l'on a également avec l'eau de chlore et l'eau régale «*aqua regia*» : l'eau capable de dissoudre les métaux nobles.

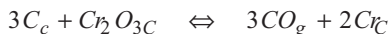


Expérience VIII

Cette dernière expérience est celle de l'obtention du métal chrome par réduction de l'oxyde par le carbone. Il place cet oxyde dans un creuset de carbone. «*J'ai mis 100 parties de cet acide extrait comme il a été dit plus haut dans un creuset de charbon, placé dans un autre creuset de terre, et j'ai chauffé pendant une heure à un feu de forge. J'ai trouvé ensuite dans le creuset une masse métallique d'un blanc grisâtre, formée d'aiguilles entrelacées les unes dans les autres ; elle pesoit 40 parties.*»

Les diagrammes d'Ellingham établis à partir des données thermodynamiques prises dans les tables de BERNARD et BUSNOT [4] montrent que cette réduction est possible aux alentours de 1200° C.

¹ Le chrome au nombre d'oxydation VI est très toxique et les normes de sécurité au laboratoire demandent d'effectuer les pesées de dichromate de potassium sous la hotte.



$$\Delta_r G^\circ_T = 808,2 - 0,5421 T \text{ (en } kJ \cdot mol^{-1}\text{)}$$

La température d'inversion T_i de cet équilibre est égale à 1491 K soit 1218°C. Dans les conditions où opérait VAUQUELIN la réduction devait avoir lieu aux alentours de 1000-1100°C. Vu la quantité de métal obtenue, la réduction n'a pas dû être totale. Il a en effet obtenu 40 parties de métal alors qu'il aurait dû en obtenir 68 parties. On était limité par la température à cette époque et il faudra attendre la fin du XIX^e siècle avec le four électrique de H. MOISSAN (1852-1907) pour atteindre des températures auxquelles aurait dû travailler VAUQUELIN pour avoir une réaction totale.

Ayant consulté ses deux amis FOURCROY et HAÛY, il nommera sur leur conseil ce nouvel élément chrome du grec *κρομᾶ* qui veut dire couleur. Le chrome est en effet l'élément qui fournit le plus grand nombre de couleurs dans ses composés. C'est ce qui m'avait impressionné lorsque jeune chercheur en 1965, j'avais synthétisé le thiochlorure *Cr SCI* [6]. On peut dresser un tableau des principaux composés et de leurs couleurs à différents nombres d'oxydation.

Nombre d'oxydation			
VI	IV	III	II
CrO_3 rouge	CrO_2 marron	$CrCl_3$ rose violet	Cr^{2+} bleu
$K_2Cr_2O_7$ orange		Cr_2S_3 noir	$CrCl_2$ blanc
K_2CrO_4 jaune		Cr_2O_3 vert	CrS noir
		Cr^{3+} vert	
		alun de chrome et de potassium violet	

VAUQUELIN ne pensait pas que ce nouveau métal pourrait avoir de l'importance en dehors de l'utilisation de ses composés comme pigments de peinture. Son élève L.-J. THENARD travaillera dans son laboratoire lui aussi sur les pigments en vue de restaurer les tableaux, prises de guerre des armées de Napoléon en Italie².

² Ce point sera développé dans la bibliographie de L.-J. THENARD actuellement préparée en collaboration avec A.-C. DÉRÉ et G. EMPTOZ, dans le cadre du bicentenaire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (comité sous la direction de D. WÖRONOFF)

Il faudra attendre une centaine d'années pour l'employer d'une manière courante. A la fin du XIX^e siècle dans son *Traité de chimie* (1894), à la page 615, le chimiste français TROOST (1825-1911) disait encore que le chrome métallique n'avait pas d'usage.

Aujourd'hui, le chrome est employé sous forme de dépôt électrolytique pour la protection contre la corrosion. Il est aussi employé dans les aciers inoxydables avec des pourcentages de 12 à 25 % en masse. A 18 % de chrome et 8 % de nickel, l'acier inoxydable perd les propriétés ferromagnétiques du fer et sa conductivité thermique est très faible, d'où son emploi pour les installations à basse température (cryostats, canalisations, etc.). L'utilisation est massive dans l'instrumentation médicale et mécanique. La consommation mondiale 1994 (chiffres pris dans le livre des données économiques de J.-L. VIGNES [7]) est de 17000 tonnes de métal pur et 2,4 Mt de ferrochrome.

VAUQUELIN ne s'attendait pas à ce que son nouvel élément soit un métal d'avenir quand il ajoutait : *«la fragilité et l'infusibilité ne permettent pas d'en espérer une grande utilité sous sa forme métallique...»*.

LA DÉCOUVERTE DU GLUCINIUM - 1798

Continuant ses recherches, VAUQUELIN essaye de voir si la couleur verte de l'émeraude n'est pas due à ce nouvel élément. C'est là, qu'essayant de trouver le chrome dans le béryl, il va découvrir le glucinium.

Comme il arrive souvent en recherche, il se retrouve dans une direction imprévue au départ. *«En faisant ce travail, il m'est arrivé ce qui arrive assez ordinairement dans les sciences d'observations, je n'ai point trouvé ce que j'y cherchois et j'ai rencontré ce que je ne cherchois pas...»*

Le béryl, l'aigue-marine et l'émeraude répondent à la formule $Al_2 Be_3 Si_6 O_{18}$. Ces minéraux ont des couleurs différentes dues à d'autres éléments présents à l'état de traces. L'abbé R.-J. HAÛY pensait que ces minéraux étaient identiques vu la morphologie de leurs cristaux et c'est lui qui avait poussé VAUQUELIN à les analyser. Le béryl est un minéral très difficile à dissoudre et VAUQUELIN est obligé d'effectuer une fusion alcaline sans doute en creuset de platine.

Le platine découvert en 1735 par l'espagnol A. de ULLOA (1716-1795) était déjà employé dans les laboratoires de chimie au XVIII^e en raison de son inoxydabilité et son haut point de fusion, 1772°C.

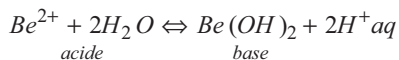
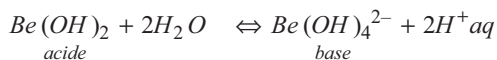
Le résidu de fusion est traité par de l'acide chlorhydrique. Par évaporation il précipite la silice, l'aluminate et le bérylate de potassium. Après remise en solution et séparation de la silice, l'ajout de sulfate de potassium permet de faire recristalliser l'alun,

$K Al (SO_4)_2, 12 H_2 O$, qui forme de très jolis octaèdres incolores. Dans la solution, il reste la nouvelle terre cherchée. Rappelons que le mot terre au XVIII^e siècle est synonyme des résidus de combustion et par conséquent désigne souvent les oxydes.

Par ajout de carbonate d'ammonium il précipite l'alumine hydratée $Al (OH)_3$ qu'il sépare par filtration et, par évaporation, il recueille dans le filtrat le carbonate de la nouvelle terre.

Le pourcentage obtenu (16 %) n'est pas loin du pourcentage théorique d'oxyde de béryllium dans le béryl (14 %). On remarque la grande habileté de VAUQUELIN qui a dû travailler sur des faibles quantités de matière. Caractérisant cette nouvelle terre, il note son infusibilité (BeO fond à 2530°C). Il ne peut la réduire par le carbone comme il avait pu le faire pour l'oxyde de chrome. C'est pour cela qu'il l'appelle terre et non oxyde. Il faudra attendre 1898, pour que l'assistant de H. MOISSAN, le pharmacien Paul LEBEAU (1869-1959) obtienne le métal en quantité importante par électrolyse. Auparavant, l'allemand F. WÖHLER (1808-1882) et le français A. BUSSY (1794-1882) l'avaient isolé indépendamment par réduction du dichlorure de béryllium $BeCl_2$ par le potassium. La saveur sucrée de ses composés le fait nommer glucinium. A cette époque on ne savait pas que cet élément et ses composés étaient très toxiques donnant une maladie, la berylliose, comparable à la silicose.

L'étude de VAUQUELIN montre aussi le caractère amphotère de l'oxyde et de l'hydroxyde de béryllium qui sont plus basiques que ceux d'aluminium «*enfin d'avoir pour les acides une attraction qui tient le milieu entre celle de la magnésie et de l'alumine...*»



Le mot béryllium s'impose au XX^e siècle du nom du minéral le béryl, d'où il a été tiré ; en grec βερυλλος veut dire brillant.

C'est ainsi que VAUQUELIN va trouver, dans sa recherche systématique sur la constitution des minéraux, une huitième «terre» la glucine qui vient s'ajouter aux sept déjà connues : la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 , la zirconite ZrO_2 , la magnésie MgO , la strontiane SrO , la baryte BaO et la chaux CaO .

CONCLUSION

Nicolas Louis VAUQUELIN a été un remarquable analyste en chimie minérale. Il va analyser un grand nombre de minéraux tant à l'École des mines de Paris qu'au Muséum. Sa notoriété dépassera largement les frontières de la France et de partout en Europe, on lui enverra des minéraux à étudier. Il est l'un des premiers à avoir appliqué la méthode de LAVOISIER à l'analyse des gemmes. Il publiera une trentaine de mémoires sur ce sujet. Cette préoccupation sera constante tout au long du XIX^e siècle, comme on le voit par exemple en consultant l'ouvrage de LEVY [8]. Nicolas Louis VAUQUELIN a pu enrichir la chimie de deux nouveaux éléments.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. QUERUEL : «VAUQUELIN et son temps» - Collection chemin de la mémoire, l'Harmattan, 1994.
2. P. PERÉARNAU : «Nicolas Louis VAUQUELIN» - Thèse de Doctorat de Pharmacie - 23 juin 1995, Université de Caen UFR des Sciences Pharmaceutiques, n.p.
3. J. TALBOT : «Les éléments et les Hommes» - SIRPE, 1995.
4. M. BERNARD, F. BUSNOT : «Usuel de Chimie Générale et Minérale» - Dunod, 1984.
5. D. FAUQUE : «De la chimie des gaz à la théorie des acides : du rôle de l'oxygène» - *L'actualité chimique*, mars avril, 1994.
6. M. SPIESSER : «Sur le système chrome III soufre chlore : Mise en évidence et caractérisation d'un thiochlorure CrSCl, DES Nantes 21 janvier 1966.
7. J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ, K. KAPALA : «Données industrielles économiques et géographiques sur des produits chimiques», 6^e édition, ENS Cachan, 1994.
8. F. FOUQUÉ et M. LÉVY : «Synthèse des minéraux et des roches» - Masson, 1882.
9. Nicolas Louis VAUQUELIN : «Mémoire sur la découverte d'un nouveau métal à l'état d'acide et d'oxide dans le plomb rouge de Sibérie, le rubis et l'émeraude et d'une nouvelle terre dans l'émeraude et le béril» - Journal de la Société des pharmaciens de Paris, an VI (1798), p174-176³.

3 Cette publication est reproduite sous forme de «fac-similé» à la fin de cet article. Un agrandissement à la photocopieuse en permettra une lecture plus aisée.

MÉMOIRE sur la découverte d'un nouveau métal à l'état d'acide et d'oxide dans le plomb rouge de Sibérie, le rubis et l'émeraude, et d'une nouvelle terre dans l'émeraude et le beril; par le C.^m VAUQUELIN,

NOTE DU RÉDACTEUR.

J'AI promis, dans quelques-uns des précédens Numéros, de donner de plus amples détails, et sur le nouveau métal que le citoyen Vauquelin a découvert il y a quelques mois, et sur la terre nouvelle qu'il a trouvée dans le beril, et depuis dans l'émeraude.

Je remplis cet engagement, en insérant ici le Mémoire qu'il se proposoit de lire à la dernière séance publique du 15 Germinal de l'Institut, et dont le temps n'a pas permis d'entendre la lecture.

A MESURE que les moyens de la Chimie se sont multipliés et perfectionnés, l'on a vu augmenter le nombre des corps simples, ou plutôt indécomposés.

Sèche le enrichit en quelques années cette science de deux substances métalliques, le tungstène et le molybdène, d'une terre, la baryte, et de beaucoup d'acides : depuis sept ans, Klaproth a fait connoître trois métaux, l'urane, le titane, le tellurium, et deux terres nouvelles, la zircone et la strontiane.

Tout annonce donc que nous ne sommes pas encore arrivés au terme, et que lorsqu'on creusera plus fréquemment, et à de plus grandes profondeurs, le sein de la terre, elle offrira à nos recherches beaucoup de corps dont nous n'avons pas d'idée.

J'ose même dire, que si la Chimie, forte des moyens puissans qu'elle possède aujourd'hui, pouvoit s'exercer sur tous les objets que l'on conserve dans les cabinets, comme des reliques auxquelles il n'est pas permis de toucher, elle changeroit en

découvertes utiles, des corps qui souvent n'existent qu'une vaine curiosité.

C'est en travaillant à l'analyse de plusieurs substances minérales peu connues, que j'ai trouvé un métal nouveau et une terre nouvelle; je vais présenter un précis de l'histoire de cette découverte.

En 1789, le citoyen Macquart, Médecin de Paris, publia une analyse du plomb rouge de Sibérie, dans laquelle il annonça que ce minéral étoit une combinaison d'oxide de plomb suroxigéné, de fer et d'alumine; depuis cette époque, Bindheim, Chimiste allemand, dit y avoir trouvé du plomb, du cuivre, du cobalt, du nickel, du fer, et de l'acide molybdique : ces deux Savans n'ont point reconnu la véritable nature de ce fossile.

I.^{me} EXPÉRIENCE.

Comme j'y soupçonnois la présence d'un acide; j'ai employé la méthode suivante pour arriver à la démonstration de cette idée. Cent parties du minéral en poudre fine furent mêlées avec 500 parties de carbonate de potasse et 4000 parties d'eau, et ce mélange exposé pendant une heure à la chaleur de l'ébullition. J'observai bientôt que la couleur orangée du plomb de Sibérie passoit au jaune briqueté, et que la liqueur prenoit une belle couleur jaune d'or.

Lorsqu'il ne parut plus y avoir d'action entre les matières, la liqueur fut filtrée, et la poussière métallique recueillie avec soin; elle ne pesoit plus alors que 78 parties.

II.^{me} EXPÉRIENCE.

Je versai sur ces 78 parties de l'acide nitrique étendu d'eau; il se produisit une effervescence vive, et la plus grande partie de la matière fut dissoute; celle qui resta avoit une couleur jaune citrine, et ne pesoit plus que 14 parties.

III.^{me} EXPÉRIENCE.

Ces 14 parties n'étant qu'une portion du minéral échappé à l'action des réactifs, il fut traité de nouveau comme la première fois, et il subit alors une décomposition complète.

IV.^{me} EXPÉRIENCE.

Les dissolutions nitriques réunies fournirent; par l'évaporation, 92 parties de nitrate de plomb cristallisé; celui-ci dissous dans l'eau et décomposé par le sulfate de soude, donna 83 parties de sulfate de plomb, qui répondent à 57 de plomb métallique.

V.^{me} EXPÉRIENCE.

La liqueur alcaline avoit une couleur jaune d'or; elle a donné, par l'évaporation, des cristaux

DES PHARMACIENS DE PARIS.

175

de la même couleur, parmi lesquels étoit mêlé du carbonate de potasse non décomposé.

Ces cristaux ayant été dissous dans l'eau, et le carbonate de potasse décomposé par l'acide nitrique, la liqueur a pris alors une couleur rouge foncée; elle a précipité la dissolution d'argent en rouge-carmin, celle de mercure en rouge de cinnabre, celle de plomb en jaune orangé; enfin, elle s'est colorée en vert avec une dissolution d'étain nouvellement préparée.

Il s'agit de ces premières expériences, que le plomb rouge de Sibérie est composé de 64 parties d'oxide de plomb, et de 56 d'un acide métallique particulier.

VI.^{me} EXPÉRIENCE.

Pour vérifier ces proportions obtenues par l'analyse, j'ai fait dissoudre 50 parties de plomb métallique dans l'acide nitrique, et ayant divisé la dissolution en deux parties égales, j'ai précipité l'une par la potasse caustique, et j'ai obtenu 28 parties d'oxide blanc de plomb; l'autre avec une quantité suffisante de l'acide du plomb rouge uni à la potasse, et j'ai eu 45 parties de précipité d'une couleur aussi belle que celle du minéral naturel.

Ainsi, par cette synthèse, 100 parties de plomb rouge seroient composés d'environ 65 d'oxide de plomb, et de 35 d'acide métallique, ce qui ne donne d'avec l'analyse, qu'une unité de différence; rapport aussi exact que peuvent le permettre les moyens chimiques.

Quoique les phénomènes exposés plus haut soient suffisans pour convaincre les Chimistes que le plomb rouge de Sibérie est minéralisé par un acide métallique particulier, j'ai voulu le suivre dans un plus grand nombre de ses propriétés, et sur-tout en extraire le métal.

VII.^{me} EXPÉRIENCE.

Une des premières choses qui devoit m'occuper, c'étoit de chercher un moyen d'obtenir l'acide du plomb rouge à l'état de pureté en le décomposant d'une manière directe, par une affinité simple; parmi tous ceux que j'ai tentés, c'est l'acide muriatique étendu d'eau qui m'a le mieux réussi; il s'unit à l'oxide de plomb et forme avec lui un sel insoluble, et l'acide du plomb rouge reste en dissolution dans l'eau de l'acide muriatique, à laquelle il communique une couleur rouge très-belle.

Cette liqueur, évaporée doucement, donne des cristaux prismatiques, d'une couleur rouge de rubis très-foncée, qui ont une saveur très-acide et astringente, rougissent fortement les couleurs bleues végétales et décomposent les carbonates avec effervescence. Ils jouissent encore de la propriété de

donner du gaz oxygène par la chaleur, et de prendre en même temps une couleur verte très-foncée, de se fondre avec le borax, et de lui communiquer une couleur parfaitement semblable à celle de l'émeraude; de favoriser la dissolution de l'or dans l'acide muriatique; de convertir une portion de l'acide muriatique, avec lequel on le chauffe, en acide muriatique oxygéné, et de communiquer à la portion non-oxygénée une très-belle couleur verte, que l'on en peut séparer sous la même couleur à l'aide d'un alcali; enfin, de former avec les terres, les alcalis et les oxides métalliques, des sels tous colorés en rouge ou en jaune orangé. Ces divers phénomènes prouvent que le métal contenu dans le plomb rouge n'adhère pas fortement à l'oxygène, puisqu'il le cède à beaucoup de corps, et que dans tous ces cas il passe à l'état d'oxide d'une couleur verte.

VIII.^{me} EXPÉRIENCE.

Une des expériences qui devoit le plus exciter ma curiosité, étoit de savoir si l'acide du plomb rouge traité convenablement se réduiroit à l'état métallique. En conséquence, j'ai mis 100 parties de cet acide extrait comme il a été dit plus haut, dans un creuset de charbon, placé dans un autre creuset de terre, et j'ai chauffé pendant une heure à un feu de forge. J'ai trouvé ensuite dans le creuset une masse métallique d'un blanc-grisâtre, formée d'aiguilles entrelacées les unes dans les autres; elle pesoit 40 parties.

Les petites quantités sur lesquelles j'ai opéré ne m'ont pas permis de découvrir un grand nombre de propriétés dans ce métal nouveau, cependant ce que j'en vais exposer suffira pour le caractériser et lui assigner une place particulière parmi les métaux.

Il est d'un blanc-grisâtre, fragile, infusible, fixe et cristallisable.

Exposé au feu du chalumeau, il se couvre d'une croûte de couleur lilas, qui devient verte en refroidissant; les acides n'ont sur lui qu'une très-foible action; l'acide nitrique est le seul qui lui fasse subir quelque changement. En distillant cinq à six fois de suite jusqu'à siccité 20 parties de cet acide sur une de métal, il se convertit en une poudre verte qui passe à une couleur jaune-orangée. Cette poussière est acide, dissoluble dans l'eau, se combine aux alcalis et précipite les dissolutions métalliques absolument avec les mêmes phénomènes que l'acide du plomb rouge naturel. On a donc formé ici de toutes pièces cet acide métallique.

D'après les expériences énoncées dans ce Mémoire, il ne reste nul doute que le plomb rouge de Sibérie ne contienne un métal nouveau à l'état d'acide combiné avec l'oxide de plomb; que ce

métal uni à une certaine quantité d'oxygène fournit un oxide vert, et sursaturé en quelque sorte de ce principe, il donne un acide d'une couleur rouge de rubis foncée.

Ce métal ayant la propriété, soit à l'état d'oxide, soit à l'état d'acide, de colorer toutes les combinaisons dans lesquelles il entre, j'ai proposé, d'après l'avis des citoyens Fourcroy et Haüy, de lui donner le nom de *chrome*, qui signifie couleur.

La fragilité et l'infusibilité du *chrome* ne permettent pas d'en espérer une grande utilité sous sa forme métallique, mais on peut espérer que si on le trouvoit par la suite en plus grande quantité, les combinaisons de son acide avec les oxides métalliques, et de son oxide avec les matières vitreuses, fournissent de très-belles et très-solides couleurs à l'art du Peintre et de l'Emailleur.

Cette espérance me paroit d'autant mieux fondée, que déjà j'ai retrouvé l'oxide de ce métal dans l'émeraude, dont il forme la partie colorante; je l'ai également retrouvé dans le rubis spinelle combiné à l'état d'acide avec l'alumine; de sorte que cette *pietre precious* ou cette gemme si dure et si inaltérable, qui avoit été regardée jusqu'ici par les Naturalistes et les Chimistes comme une combinaison de trois terres différentes colorées par une légère trace d'oxide de fer, est une véritable substance saline entièrement formée d'un acide métallique et d'alumine.

Ainsi, l'émeraude et le rubis sont des substances colorées par le nouveau métal ou le chrome; mais dans la première il est à l'état d'oxide, et dans la seconde, à l'état d'acide.

Le beril ou l'aigue-marine des anciens Minéralogistes ayant une couleur fort analogue à celle de l'émeraude, j'ai voulu savoir s'il devoit aussi sa couleur à l'oxide de chrome, mais je me suis bientôt aperçu que sa partie colorante n'étoit que de l'oxide de fer.

En faisant ce travail, il m'est arrivé ce qui arrive assez ordinairement dans les sciences d'observations, je n'ai point trouvé ce que j'y cherchois, et j'ai rencontré ce que je ne cherchois pas, une terre nouvelle et jusqu'ici inconnue.

Voici quel est le procédé que j'ai employé pour l'extraire :

Après avoir fondu la poussière du beril dans la potasse caustique, j'ai dissous la masse résultante dans l'acide muriatique, j'ai séparé la silice par l'évaporation, et après l'avoir lavée, j'ai décomposé la liqueur restante avec la potasse du commerce; j'ai redissous le dépôt lavé, dans l'acide sulfurique, et en ajoutant à cette dissolution du sulfate de potasse, j'ai obtenu l'alun formé.

Comme la combinaison de la terre dont je parle avec l'acide sulfurique ne cristallise pas aussi facilement que l'alun, elle reste dans l'eau mère. Pour la séparer entièrement des dernières portions

d'alun, j'ai décomposé cette eau mère avec du carbonate d'ammoniaque, dont j'ai mis un excès; par ce moyen, la terre s'est dissoute dans ce réactif, et l'alumine s'est précipitée; en faisant ensuite évaporer à l'aide de la chaleur le carbonate d'ammoniaque, la terre nouvelle s'est déposée à l'état de carbonate: la quantité obtenue a été de 16 pour 100 du beril employé.

Voici les propriétés que le peu de temps et de matière m'ont permis d'y reconnoître jusqu'à présent :

Cette terre est très-blanche, très-légère, sans saveur ni odeur. Seule, elle est infusible, mais elle est phosphorescente; elle se fond dans le borax sans lui communiquer de couleur; elle forme avec les acides des sels difficilement cristallisables, et qui ont une saveur extrêmement sucrée et légèrement astringente; elle est soluble dans le carbonate d'ammoniaque; l'ammoniaque caustique la sépare entièrement de ses dissolutions dans les acides, et elle précipite complètement l'alumine des siennes.

Ainsi, les caractères spécifiques de la terre nouvelle qui fait partie du beril, sont, 1°. de former des sels très-sucrés et légèrement astringens; 2°. d'être soluble dans l'acide sulfurique et de ne point former d'alun; 3°. de décomposer les sels alumineux; 4°. de se dissoudre dans le carbonate d'ammoniaque; 5°. d'être séparée des acides par l'ammoniaque; 6°. enfin d'avoir pour les acides une attraction qui tient le milieu entre celle de la magnésie et de l'alumine.

Aucune des sept terres connues ne réunit les six propriétés énoncées dans ce tableau.

Depuis que j'ai communiqué ce travail à la Classe, j'ai retrouvé cette nouvelle terre dans l'émeraude, et quoique je n'aie pas encore déterminé très-exactement la proportion dans laquelle elle existe dans cette pierre, je crois cependant qu'elle est à peu près la même que dans le beril. Ainsi ces deux pierres sont de la même nature, au principe colorant près, et la Cristallographie et la Chimie seront encore ici parfaitement d'accord dans leurs résultats.