



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

## Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

## À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

NYPL RESEARCH LIBRARIES



3 3433 06641370 3



PNF  
Moissan







LE FLUOR  
ET SES COMPOSÉS

PAR

M. Henri MOISSAN

DE L'INSTITUT

---

PARIS

G. STEINHEIL, ÉDITEUR

5, RUE CASSINI (OULAY 108), 2

1900

---

**IMPRIMERIE A.-G. LEMALE, HAVRE**

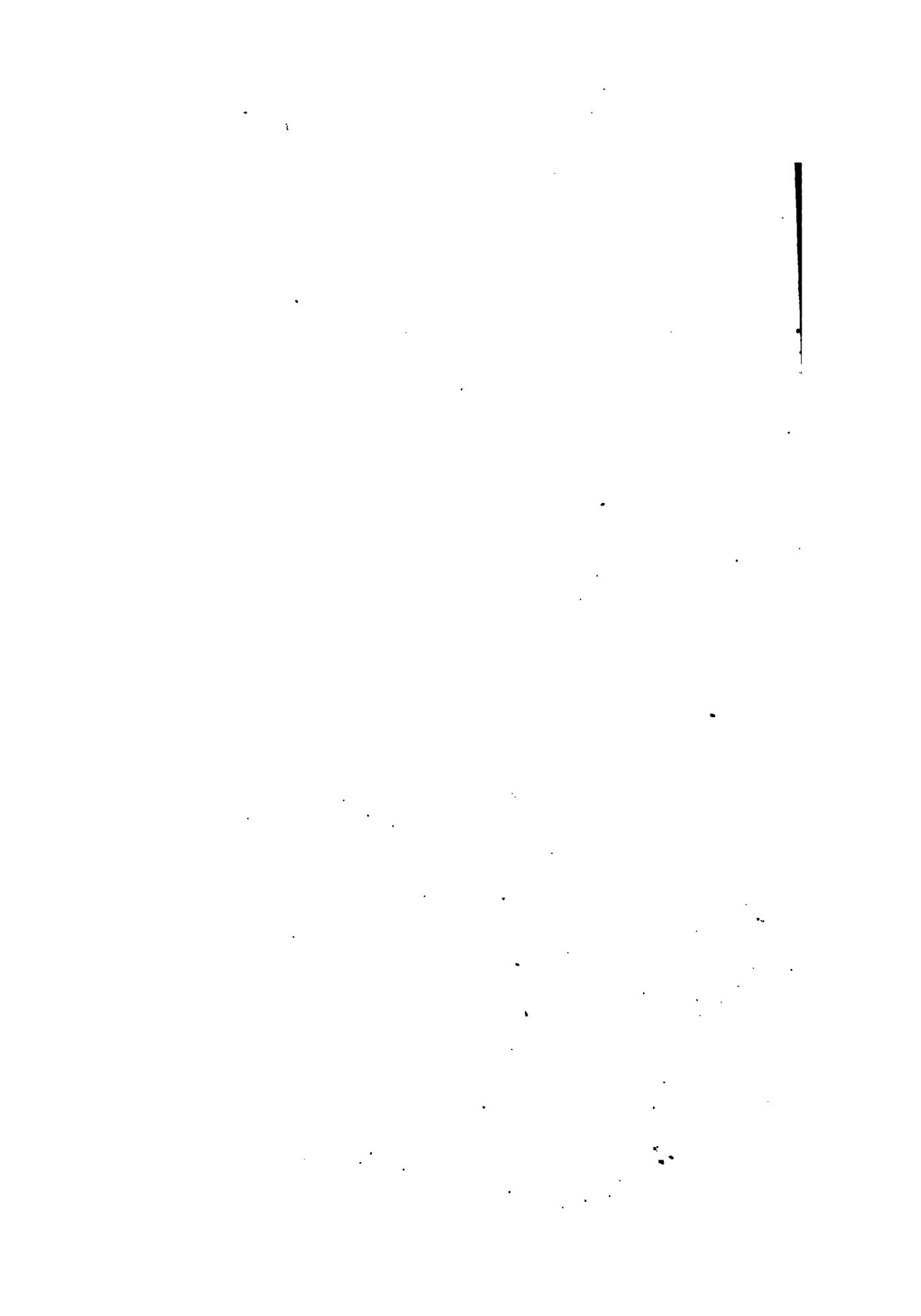
---



---

**IMPRIMERIE A.-G. LEMALE, HAVRE**

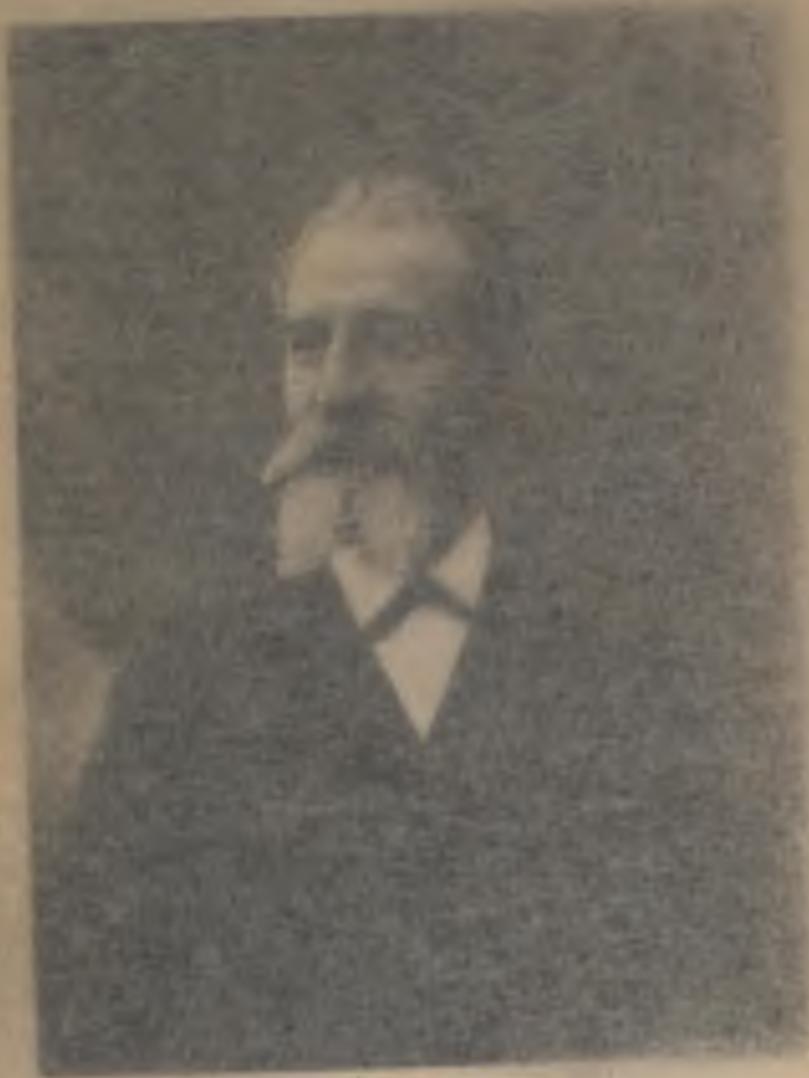
---





*Hewri Moissan*





Harriett

# LE FLUOR ET SES COMPOSÉS

PAR

M. Henri MOISSAN  
DE L'INSTITUT



PARIS  
G. STEINHEIL, ÉDITEUR  
2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

—  
1900

210115B

A

L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Je dédie ce livre,

HENRI MOISSAN.

université de paris



## PRÉFACE.

---

Nous avons réuni, dans ce volume, l'ensemble de nos recherches sur le fluor et ses composés, recherches publiées dans différents recueils et dont certaines devaient être complétées.

Pendant ce long travail, nous avons eu souvent l'occasion de reconnaître combien l'étude des composés du fluor était incomplète. Nous savons peu de choses sur les fluorures de métalloïdes, peu de choses sur les fluorures métalliques et nos connaissances sur les composés organiques du fluor sont très limitées. Trop confiants dans le parallélisme des réactions, nous ne nous servons, le plus souvent, pour préparer de nouveaux composés du fluor, que de l'analogie qu'ils doivent présenter avec les composés chlorés, bromés et iodés. Nous n'employons pas la méthode expérimentale dans toute sa rigueur. Le fluor possède des propriétés spéciales qui, tout en le laissant en tête de la famille des halogènes, le placent un peu à part et lui donnent un caractère particulier. Ce sont surtout les différences et non pas les analogies qui devraient nous

attirer. A ce point de vue, l'étude des composés fluorés réserve encore bien des surprises.

Nos recherches sont devenues, du reste, plus faciles lorsque nous avons su manier le fluor en quantité un peu notable.

Dans la première partie de ce travail, nous avons porté tous nos efforts sur l'isolement du fluor et ce n'est que par la suite, en reprenant ces expériences, que nous sommes arrivé à obtenir, dans la préparation de ce corps gazeux, un rendement plus satisfaisant.

Dès lors, de nouvelles recherches s'imposaient : détermination de quelques constantes physiques du fluor, combinaisons avec les métalloïdes et les métaux, composés organiques fluorés. Toutes ces questions étaient intéressantes et nous en avons poursuivi l'étude pendant plusieurs années. Elles ne présentaient pas toutes la même importance, mais nous devions les approfondir pour compléter ce chapitre du fluor et de ses composés.

La recherche d'un nouveau corps simple est toujours très captivante.

Si nous ajoutons qu'il s'agissait ici d'un élément d'une activité et d'une énergie de combinaison tout à fait exceptionnelles, on comprendra que le plaisir de la recherche en ait encore été augmenté.

En vérité, il était un peu honteux pour les Chimistes de notre époque de ne pas connaître ce puissant minérali-

sateur, ce corps simple si répandu dans la nature. Maintenant que le fluor se prépare avec facilité, on est surpris que son isolement ait été aussi long et aussi laborieux. Il en est du reste toujours ainsi. Dans quelques années, sa préparation paraîtra toute simple, et pour peu qu'on lui trouve quelque application industrielle, on l'obtiendra en grande quantité et l'on oubliera les efforts que son isolement a pu coûter.

D'ailleurs, la grande découverte qu'il y aurait à réaliser aujourd'hui serait, non pas d'accroître d'une unité le nombre de nos éléments, mais au contraire de le diminuer, en passant, d'une façon méthodique, d'un corps simple à un autre corps simple.

Resterons-nous toujours en présence des mêmes éléments augmentés encore par les découvertes futures, sans jamais pouvoir passer des uns aux autres ? Au contraire, arriverons-nous enfin à cette transformation des corps simples les uns dans les autres, qui jouerait en Chimie un rôle aussi important que l'idée de combustion, saisie par l'esprit pénétrant de Lavoisier ?

Que ces différents corps élémentaires dérivent d'une matière primordiale unique ou de la combinaison de deux substances, peu importe encore aujourd'hui. Le point important serait de pouvoir transformer les corps simples d'une même famille naturelle comme nous le faisons maintenant pour les variétés allotropiques d'un même élément.

L'ensemble considérable des recherches entreprises depuis un siècle sur la chimie du carbone prouve l'importance de la polymérisation et le rôle immense qu'elle peut jouer.

Nos différents éléments ne nous présentent-ils pas un phénomène analogue ? On doit concevoir nos corps simples comme résultant des phénomènes astronomiques qui ont donné naissance à notre soleil et à ses planètes. A la surface de la terre, nous ne rencontrons qu'un certain nombre de ces éléments. Ils répondent aux conditions géologiques de la formation de la terre. Rien ne nous dit que le centre de notre planète et celui du soleil ne renferment pas des éléments inconnus polymères des premiers, produits dans des conditions de température et de pression qui nous échappent encore actuellement.

Rappelons-nous que l'analyse spectrale du soleil nous fournit un très grand nombre de raies, dont un certain nombre, un tiers environ, n'ont pas été identifiées avec les corps simples que nous manions à la surface de la terre.

Une température élevée ne donne pas toujours le corps le plus simple et si l'ozone se produit à froid, nous ne devons pas oublier qu'il peut se former aussi à une température de 800°. Et ce n'est même qu'à cette dernière température qu'il peut subsister indéfiniment en équilibre stable avec l'oxygène. Nos recherches dans cette direction n'ont pas encore une grande étendue.

Si nous savons en effet atteindre aujourd'hui des tempé-

ratures très élevées, nous ne pouvons ni les mesurer, ni les utiliser dans des conditions variées puisque le matériel expérimental nous fait défaut. Au four électrique, le graphite, qui est le corps le plus réfractaire que nous possédions, occupe l'état gazeux. Nous ne pouvons cependant ni le manier ni le recueillir sous forme de gaz.

D'autre part, la pression joue un rôle important et encore bien incomplètement étudié dans la combinaison en général, et, en particulier, dans la polymérisation. Or, cette pression, nous n'en sommes point maîtres. Lorsque nous avons atteint la pression de 10,000 atmosphères, nous avons dépassé la limite d'élasticité de l'acier ; ce métal se réduit en poussière et nous n'avons plus de corps résistant, nous permettant de pousser plus loin nos expériences.

Du reste, bien avant cette pression limite, qui nous semble excessive, les expériences sont très difficiles à conduire.

Cependant, que sont de semblables pressions, en comparaison de celles que les phénomènes géologiques et astronomiques peuvent fournir ?

Enfin, dans ces polymérisations ou dans ces combinaisons, les phénomènes électriques ont dû intervenir. Ici encore, la comparaison entre les forces mises en jeu dans le laboratoire, et celles que nous rencontrons dans les phénomènes naturels nous fait comprendre que nos essais ne sont qu'à leur début.

De grandes questions restent à résoudre. Et cette chimie minérale, que l'on croyait épuisée, n'est encore qu'à son aurore. Mais je m'arrête, car, sur un sujet aussi délicat, comme l'a fait remarquer Dumas, on risque toujours d'en trop dire, quelque peu que l'on en dise.

Paris, 24 février 1900.

# LE FLUOR ET SES COMPOSÉS.

---

## CHAPITRE PREMIER.

### ISOLEMENT DU FLUOR.

---

#### GÉNÉRALITÉS.

Nous sommes parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose, pour un instant, que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres corps similaires, il est vraisemblable que les chances d'isoler cet élément seront augmentées, si nous nous adressons aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes.

Il nous semblait que l'on obtiendrait plutôt du chlore en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin.

Ne doit-il pas en être de même pour le fluor ?

Enfin le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de Fremy, un corps doué

d'affinités énergiques, on devait, pour arriver à recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

Telles sont les considérations générales qui nous ont amené à reprendre, d'une façon systématique, l'étude des combinaisons formées par le fluor avec les métalloïdes.

Nous nous sommes adressé tout d'abord au fluorure de silicium, et nous avons été frappé, dès nos premières recherches, de la grande stabilité de ce composé. Sauf les métaux alcalins, qui, au rouge sombre, le dédoublent avec facilité, peu de corps agissent sur le fluorure de silicium. Il est facile de se rendre compte de cette propriété, si l'on remarque que sa formation est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que les corps composés sont d'autant plus stables qu'ils dégagent plus de chaleur au moment de leur production. M. Guntz a calculé cette chaleur de formation du fluorure de silicium et il l'a estimée égale à  $+ 134^{\text{Cal}},7$ .

Nous pensions donc, à tort ou à raison, avant même d'avoir isolé le fluor, que, si l'on parvenait jamais à préparer ce corps simple, il devrait se combiner avec incandescence au silicium cristallisé. Et chaque fois que, dans ces recherches, nous espérions avoir mis du fluor en liberté, nous n'avons pas manqué d'essayer cette réaction ; on verra plus loin qu'elle nous a parfaitement réussi.

Après ces premières expériences sur le fluorure de silicium, nous avons entrepris l'étude des composés du fluor et du phosphore. Ces corps avaient été peu étudiés depuis Humphry Davy, qui regardait le fluorure de phosphore comme un corps liquide. Cependant M. Thorpe avait, dans ces dernières années, indiqué un procédé de préparation du pentafluorure de phosphore qui, d'après lui, était gazeux. Nous avons étudié, d'une façon aussi

complète que possible, ces différents composés; nous avons découvert et analysé le trifluorure et l'oxyfluorure de phosphore qui sont gazeux, puis nous avons essayé, en modifiant de toutes façons les expériences, quelle était l'action de l'étincelle d'induction sur ces corps.

Le pentafluorure de phosphore put seul être dédoublé en fluor et trifluorure par l'emploi de fortes étincelles d'induction. Les conditions mêmes de l'expérience, qui se faisait dans une éprouvette de verre, fermée par du mercure, ne permettaient pas d'isoler la petite quantité de fluor produite, noyée d'ailleurs dans un excès de trifluorure de phosphore.

Dans un autre ordre d'idées, l'action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore nous a fourni des résultats intéressants, mais qui n'avaient pas une netteté suffisante pour résoudre la question de l'isolement du fluor.

En même temps que se poursuivaient ces études, nous préparions le trifluorure d'arsenic, qui avait été obtenu par Dumas dans un grand état de pureté; nous déterminions ses constantes physiques, ainsi que quelques propriétés nouvelles, et nous apportions tous nos soins à étudier l'action du courant électrique sur ce composé.

Le fluorure d'arsenic  $\text{AsF}_3$ , corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps vraisemblablement gazeux, le fluor, paraissait devoir se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse.

Nous avons dû, à quatre reprises différentes, interrompre ces recherches sur le fluorure d'arsenic, dont le maniement est plus dangereux que celui de l'acide fluorhydrique anhydre et dont les propriétés toxiques nous avaient mis dans l'impossibilité de continuer ces expériences. Nous sommes arrivé cependant à

électrolyser ce composé en employant le courant produit par les éléments Bunsen, et l'on verra plus loin que, si cette expérience ne nous a pas donné le fluor, elle nous a cependant fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides. C'est elle qui nous a conduit à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre, rendu conducteur au moyen du fluorhydrate de fluorure de potassium.

Cette dernière expérience nous a donné le résultat cherché. Au pôle négatif nous avons obtenu de l'hydrogène, et au pôle positif un corps gazeux doué de propriétés nouvelles, d'une activité chimique des plus puissantes, et que l'on doit considérer comme étant le radical des fluorures, comme étant le fluor.

#### HISTORIQUE.

Dès 1768, Margraff <sup>(1)</sup> étudia l'action de l'huile de vitriol sur la fluorine; mais ce fut Scheele <sup>(2)</sup> qui caractérisa l'acide fluorhydrique, en 1771, sans arriver toutefois à l'obtenir à l'état de pureté. En 1809, Gay-Lussac et Thenard <sup>(3)</sup> reprirent l'étude de cette préparation, qui avait été le sujet d'une discussion scientifique entre Bergmann, Wiegleb, Bucholz et Meyer; ils arrivèrent à produire un acide assez pur, très concentré, mais qui était encore loin d'être anhydre. L'action de l'acide fluorhydrique sur la silice et les silicates fut alors parfaitement élucidée.

En 1813 et 1814, Sir Humphry Davy <sup>(4)</sup> publia plusieurs Mémoires importants sur ce sujet.

(1) MARGRAFF. *Transactions de Berlin*, 1768.

(2) SCHEELÉ. Examen du spath fluor et de son acide, *Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm*, année 1771, 2<sup>e</sup> trimestre, et *Mémoires de chimie*, t. I, p. 1.

(3) GAY-LUSSAC et THENARD. Mémoire sur l'acide fluorique, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIX, p. 204; 1809.

(4) H. DAVY. Some experiments and observations on the substances produced in

Peu de temps auparavant, Ampère, dans deux lettres adressées à Humphry Davy, avait émis cette opinion que l'acide fluorhydrique pouvait être considéré comme formé par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple inconnu, le fluor; en un mot, que c'était un acide non oxygéné, un hydracide.

Davy, qui partageait cette idée, chercha donc tout d'abord à démontrer que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Pour cela, de l'acide fluorhydrique fut neutralisé par de l'ammoniaque pure, et le fluorhydrate obtenu fortement chauffé dans un appareil de platine. On ne put recueillir dans la partie froide de l'appareil que du fluorhydrate d'ammoniaque sublimé : aucune trace d'eau ne s'était formée. La même expérience, répétée avec un acide oxygéné, fournit une notable quantité d'eau.

Humphry Davy agrandit alors la question et chercha à isoler le radical de cet acide fluorhydrique, qu'il considérait désormais comme l'analogue de l'acide chlorhydrique, composé résultant de l'union du chlore et de l'hydrogène.

On peut, d'une façon générale, diviser les recherches entreprises sur le fluor en deux grandes séries :

1<sup>o</sup> Expériences faites par voie électrolytique s'adressant soit à l'acide, soit aux fluorures ;

2<sup>o</sup> Expériences faites par voie sèche.

Dès le début de ces études, je prévoyais que le fluor décomposerait l'eau quand on pourrait l'isoler ; par conséquent, toutes les tentatives qui ont été faites par la voie humide, depuis les premiers travaux de Davy, le furent sans aucune chance de succès. Je ne m'y arrêterai pas dans cet historique.

different chemical processes on Fluor spar, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. CIII, p. 263; 1813. — An account of some new experiments on the Fluoric compounds, *Ibid.*, t. CIV, p. 62; 1814. — Mémoire sur la nature de l'acide fluorique, lu à la Société Royale de Londres, le 8 juillet 1813, *Annales de Chimie et de Physique*, 1<sup>re</sup> série, t. LXXXVIII, p. 271; 1813.

Humphry Davy a fait beaucoup d'expériences électrolytiques, et ces expériences, il les a exécutées dans des appareils en platine ou en chlorure d'argent fondu, et au moyen de la puissante pile de la Société royale.

Il a reconnu que l'acide fluorhydrique se décomposait tant qu'il contenait de l'eau, et qu'ensuite le courant semblait passer avec plus de difficulté. Il a essayé aussi de faire jaillir des étincelles dans l'acide concentré et il a pu, dans quelques essais, obtenir par cette méthode une petite quantité de gaz. Mais l'acide, bien que refroidi, ne tardait pas à se réduire en vapeurs: le laboratoire devenait rapidement inhabitable.

Davy fut même très malade pour s'être exposé à respirer les vapeurs d'acide fluorhydrique, et il conseille aux chimistes de prendre de grandes précautions pour éviter l'action de cet acide sur la peau et sur les bronches.

On sait que Gay-Lussac et Thenard avaient eu également beaucoup à souffrir de ces mêmes vapeurs acides.

Les autres expériences de Davy (je ne puis les citer toutes) ont été faites surtout en faisant réagir le chlore sur les fluorures. Elles présentaient de très grosses difficultés, car on ignorait à cette époque l'existence des fluorhydrates de fluorures, et l'on ne savait pas préparer un grand nombre de fluorures anhydres.

Ces recherches de Davy sont, comme on pouvait s'y attendre, de la plus haute importance, et une propriété remarquable du fluor a été mise en évidence par ce savant. Dans les recherches où il avait été possible de produire une petite quantité de ce radical des fluorures, l'or ou le platine des vases, dans lesquels se faisait la réaction, était profondément attaqué. Il s'était formé dans ce cas des fluorures d'or et de platine. Le verre avait été attaqué aussi, avec formation de fluorure de silicium et dégagement d'oxygène.

Davy a varié beaucoup les conditions de ses expériences. Il a répété l'action du chlore sur un fluorure métallique dans des vases de soufre, de charbon, d'or, de platine, etc.; il n'est jamais arrivé à un résultat satisfaisant. Il fut ainsi conduit à penser que le fluor devait posséder une activité chimique beaucoup plus grande que celle des corps simples déjà connus.

Et, en terminant son Mémoire, Humphry Davy conclut que ces expériences pourraient peut-être réussir si elles étaient exécutées dans des vases en fluorine. Nous allons voir que cette idée a été reprise par différents expérimentateurs.

En 1833, Aimé (1) soumit le fluorure d'argent à l'action du chlore dans un vase de verre enduit d'une mince couche de caoutchouc. Ce dernier fut charbonné, et l'expérience ne fournit pas de meilleurs résultats que celle de Davy.

G. Knox et Th. Knox, membres de l'Académie royale d'Irlande (2), reprirent cet essai et voulurent décomposer le fluorure d'argent par le chlore dans un appareil en fluorure de calcium. La principale objection à faire à leurs expériences repose sur ce fait, que le fluorure d'argent employé n'était pas sec. Il est en effet très difficile de déshydrater complètement les fluorures de mercure et d'argent. De plus, nous verrons, par les recherches de Fremy, que l'action du chlore sur les fluorures tend plutôt à former des produits d'addition, des fluochlorures, qu'à chasser le fluor et à le mettre en liberté.

En 1846, Louyet (3), en opérant aussi dans des appareils en

(1) AIMÉ. Note sur le fluor, *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. LV, p. 443; 1834.

(2) G. J. KNOX et TH. KNOX. On Fluorine, *Proceedings of the Royal Irish Academy*, t. I, p. 54; 1841. *Ibid.*, *London and Edinburg Philosophical Magazine and Journal of Science*, t. IX, p. 107; 1836.

(3) LOUYET. Nouvelles recherches sur l'isolement du fluor, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 960; 1846. — De la véritable nature de l'acide fluorhydrique, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 434; 1847.

fluorine, étudia une réaction analogue : il fit réagir le chlore sur le fluorure de mercure. Les objections que l'on peut faire aux recherches des frères Knox s'appliquent aussi aux travaux de Louyet. Fremy a démontré que le fluorure de mercure, préparé par le procédé de Louyet, renfermait encore une notable quantité d'eau; aussi les résultats obtenus furent-ils assez variables. Le gaz recueilli était un mélange d'air, de chlore et d'acide fluorhydrique, dont les propriétés se modifiaient suivant la durée de la préparation.

Ces recherches de Louyet comportaient d'ailleurs une erreur qui a passé inaperçue jusqu'ici. Pour avoir de l'acide fluorhydrique anhydre, Louyet traitait l'acide fluorhydrique hydraté et concentré, par l'anhydride phosphorique. Dans ces conditions, il obtenait un gaz fumant et sans action sur le verre. Ce gaz, qui n'a pas été analysé, n'était pas de l'acide fluorhydrique; il était formé en majeure partie d'oxyfluorure de phosphore, car nous démontrerons plus loin, que l'acide fluorhydrique réagit sur l'anhydride phosphorique, à la température ordinaire pour donner le composé gazeux  $PF^3O$ .

C'était ce soi-disant acide fluorhydrique déshydraté qui servait à Louyet à la préparation de ses fluorures. Il n'y a donc pas lieu de nous étonner s'il est arrivé aux conclusions suivantes : « Relativement à la nature du fluor, j'ai tout à fait rejeté l'hypothèse d'Ampère, c'est-à-dire que j'ai trouvé que ce corps présentait beaucoup plus d'analogies avec l'oxygène, le soufre, corps amphigènes, qu'avec le chlore, le brome, l'iode, corps halogènes. »

De même que Davy, les frères Knox se plaignirent beaucoup de l'action de l'acide fluorhydrique sur les voies respiratoires, et, à la suite de leurs travaux, l'un d'eux rapporte qu'il a été forcé de passer trois années à Naples et qu'il en est revenu

encore très souffrant. Quant à Louyet, entraîné par ses recherches, il ne prit pas assez de précautions pour éviter cette action irritante des vapeurs d'acide fluorhydrique, et il paya de sa vie son dévouement à la Science.

Les publications de Louyet ont amené Fremy à reprendre, vers 1850, cette question de l'isolement du fluor. Fremy (1) étudia d'abord les fluorures métalliques ; il démontra l'existence de nombreux fluorhydrates de fluorures, indiqua leurs propriétés et leur composition. Puis il fit réagir un grand nombre de corps gazeux sur ces différents fluorures ; l'action du chlore, de l'oxygène fut étudiée avec soin. Enfin toute son attention fut attirée sur l'électrolyse des fluorures métalliques.

La plupart de ces expériences étaient faites dans des vases de platine, à des températures assez élevées. Lorsque, après cette étude générale des fluorures, Fremy reprit l'action du chlore sur les fluorures de plomb, d'antimoine, de mercure et d'argent, il montra nettement la presque impossibilité d'obtenir à cette époque ces fluorures absolument secs. Aussi l'on comprend que, dans ses recherches électrolytiques, ce savant se soit adressé surtout au fluorure de calcium.

Ayant vu avec quelle énergie les fluorures retiennent l'eau, il revient toujours à cette fluorine qu'on trouve parfois dans la nature dans un grand état de pureté et absolument anhydre. C'est ce fluorure de calcium, maintenu liquide à une haute température, que Fremy va électrolyser dans un vase de platine. Dans ces conditions, le calcium se porte au pôle négatif, et l'on voit, autour de la tige de platine qui constitue l'électrode positive et qui se ronge avec rapidité, un bouillonne-

(1) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 5 ; 1856.

ment indiquant la mise en liberté d'un nouveau corps gazeux. Ce corps gazeux déplace l'iode des iodures ; mais, aussitôt que l'on tente quelques essais, le métal alcalino-terreux, mis en liberté, perce la paroi de platine et tout est à recommencer ; l'appareil a été mis hors d'usage en quelques instants.

Loin de se décourager par les insuccès, Fremy apporte au contraire, dans ces recherches, une persévérance incroyable. Il varie ses expériences, modifie ses appareils et les difficultés ne font que l'encourager à poursuivre son étude.

Deux faits importants se dégagent tout d'abord de ses travaux : l'un qui est entré immédiatement dans le domaine de la Science ; l'autre qui semble avoir frappé beaucoup moins les esprits.

Le premier, c'est la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre, de l'acide fluorhydrique pur. Jusqu'aux recherches de Fremy, on avait ignoré l'existence de l'acide fluorhydrique véritablement privé d'eau.

Ayant préparé et analysé le fluorhydrate de fluorure de potassium, Fremy s'en sert aussitôt pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre.

Il prépare ainsi un corps, gazeux à la température ordinaire, qui se condense dans un mélange réfrigérant en un liquide incolore très avide d'eau.

Voilà donc un résultat d'une grande importance : préparation de l'acide fluorhydrique pur.

Le second fait, qui a passé je dirai presque inaperçu et qui m'a vivement intéressé, surtout à la fin de mes recherches, c'est que le fluor a la plus grande tendance à s'unir à presque tous les composés par voie d'addition (1).

(1) Louyet avait déjà mentionné cette tendance du fluor à former des composés doubles.

En un mot, le fluor forme avec facilité des composés ternaires et quaternaires. Faisons réagir le chlore sur un fluorure ; au lieu d'isoler le fluor, nous préparerons un fluochlorure. Employons l'oxygène, nous ferons un oxyfluorure. Cette propriété nous explique l'insuccès des tentatives de Louyet, des frères Knox et d'autres savants. Même en agissant sur des fluorures secs, dans une atmosphère de chlore, de brome ou d'iode, nous aurons plutôt des composés ternaires que du fluor libre. Ce point a été nettement mis en évidence par Fremy. Et le Mémoire de ce savant comportait un si grand nombre d'expériences, qu'il semble avoir découragé les chimistes, arrêté l'essor de nouvelles études. Depuis 1856, date de la publication du Mémoire de Fremy, les recherches sur l'acide fluorhydrique et sur l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt.

Cependant, en 1869, un chimiste anglais, M. Gore, reprend avec méthode l'étude de l'acide fluorhydrique. Il part de l'acide fluorhydrique anhydre préparé par la méthode de Fremy ; il détermine son point d'ébullition, sa tension de vapeur aux différentes températures, enfin ses principales propriétés. Il étudie ensuite l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, soit pur, soit additionné d'autres acides ; enfin, il cite un grand nombre d'observations relatives à l'action de l'acide fluorhydrique anhydre sur les métalloïdes, les métaux et différents sels. Son Mémoire est d'une exactitude remarquable.

Je dois rappeler qu'antérieurement Faraday avait démontré, d'une façon très nette, que l'acide fluorhydrique absolument anhydre ne conduisait pas le courant. Dans le cas où l'acide renfermait une petite quantité d'eau, la décomposition électrolytique de ce dernier liquide se produisait seule, et, lorsque l'eau avait disparu, l'acide fluorhydrique anhydre arrêtait com-

plètement le courant. Ces expériences avaient été reprises et vérifiées par M. Gore.

Dans une deuxième série de recherches, M. Gore (1) étudie avec beaucoup de détails le fluorure d'argent, l'électrolyse de ce fluorure fondu et l'action que ce composé exerce sur différents métalloïdes. Il indique aussi la formation d'un certain nombre de composés ternaires et quaternaires formés par voie d'addition.

Enfin, Kammerer (2) a fait réagir l'iode à 60° sur le fluorure d'argent dans un tube de verre scellé, après avoir expulsé l'air par un courant de vapeur d'iode. Dans ces conditions on obtiendrait, après vingt-quatre heures, un gaz sans action sur l'iode, qu'il serait possible de recueillir et de manier sur la cuve à mercure (3), gaz qui n'attaquerait pas le verre et qui serait immédiatement absorbé par une solution alcaline. Kammerer estimait que ce gaz pouvait être le fluor.

Pfaundler (4), qui a repris ces expériences, regarde le gaz obtenu comme un mélange de fluorure de silicium et d'oxygène.

Pour terminer cet historique déjà bien long, je rappellerai aussi les publications si intéressantes de M. Guntz (5) sur la chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique par les bases, et sur la chaleur de formation des fluorures.

(1) GORE. On fluoride of Silver, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. CLX, p. 227, et t. CLXI, p. 321; 1870 et 1871. *Ibid.* *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIV, p. 38, t. XV, p. 187, et t. XVII, p. 33.

(2) KAMMERER. Notizen über Brom- und Iodsäure sowie über Fluor, *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 452; 1862.

(3) Nous verrons plus loin que le fluor est absorbé par le mercure à la température ordinaire.

(4) PFAUNDLER. Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen, *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Wien*, t. XLVI, p. 258; 1863.

(5) GUNTZ. Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux. *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. III, p. 5; 1884.

Nous diviserons l'exposé de nos recherches sur l'isolement du fluor en quatre parties :

- 1° Action de l'étincelle d'induction sur quelques gaz fluorés ;
- 2° Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore et le fluorure de silicium ;
- 3° Électrolyse du fluorure d'arsenic ;
- 4° Électrolyse de l'acide fluorhydrique. Préparation du fluor.

#### ACTION DE L'ÉTINCELLE D'INDUCTION SUR QUELQUES GAZ FLUORÉS.

La haute température fournie par l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff, produisant souvent un dédoublement partiel des composés binaires, nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier cette action sur un certain nombre de gaz fluorés.

##### *Fluorure de silicium.*

Nous avons employé, dans ces recherches, le dispositif si commode indiqué par M. Berthelot (1). Dans une éprouvette de verre placée sur la cuve à mercure se trouve un certain volume de fluorure de silicium. Ce gaz, qui a été desséché au moment de la préparation, est laissé pendant cinq à six heures en présence d'une baguette de potasse fondue au creuset d'argent, afin d'être certain qu'il ne renferme plus d'humidité.

Deux tubes recourbés, remplis de mercure, donnent passage aux fils de platine conducteurs du courant (*fig. 1*). Nous nous sommes servi dans ces expériences d'une bobine actionnée par trois éléments Grenet, pouvant donner facilement dans l'air des étincelles de 0<sup>m</sup>,04.

On avait soin de bien faire jaillir l'étincelle entre les fils de platine maintenus au milieu de l'éprouvette, de telle sorte que

(1) BERTHELOT. Essai de Mécanique chimique, t. II, p. 340.

cette étincelle ne pût s'étaler sur une paroi de verre. Enfin le mercure, l'éprouvette et les tubes avaient été desséchés avec le plus grand soin.

Lorsque l'étincelle a passé pendant une heure, on arrête l'expérience et on laisse le gaz reprendre la température du laboratoire. Il ne s'est produit aucun dépôt de silicium, l'éprou-

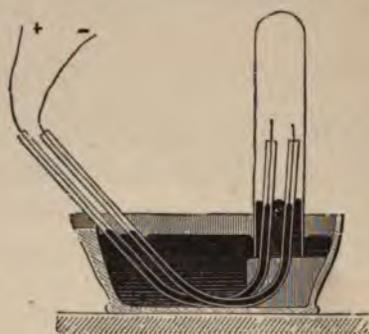


FIG. 1.

vette de verre n'a pas été dépolie, le volume est resté constant et les propriétés du gaz n'ont pas varié.

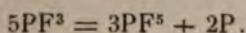
La même expérience, répétée sur un mélange à volumes égaux de fluorure de silicium et d'oxygène, a donné des résultats identiques.

#### *Trifluorure de phosphore.*

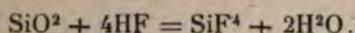
L'action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore sera décrite avec détails dans la suite de cet ouvrage. Nous rappellerons donc ici seulement un certain nombre de résultats d'une manière rapide.

Si le gaz trifluorure de phosphore est absolument sec, le volume diminue, il se dépose du phosphore sur la paroi de l'éprouvette et l'on obtient finalement un mélange gazeux de

trifluorure non décomposé et de pentafluorure de phosphore. Comme il n'y a pas formation de fluorure de silicium (l'éprouvette n'est pas dépolie), il faut admettre que le fluor, mis en liberté, se porte aussitôt sur le trifluorure en excès pour donner du pentafluorure de phosphore.



Si le trifluorure de phosphore contient une trace d'humidité, le mélange gazeux peut renfermer, après l'expérience,  $\frac{1}{5}$  de son volume de fluorure de silicium. Cela tient à ce que l'hydrogène de la petite quantité d'eau, contenue dans le gaz, fournit, avec le fluor du fluorure de phosphore, de l'acide fluorhydrique qui réagit sur le verre en produisant du fluorure de silicium et de l'eau.

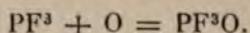


Cette nouvelle quantité d'eau est décomposée à son tour et l'action se continue. Une très petite quantité de vapeur d'eau peut ainsi, sous l'action de l'étincelle, transformer une quantité relativement très grande de fluorure de phosphore en fluorure de silicium. Après l'expérience, la surface intérieure de l'éprouvette est complètement dépolie.

Si cette action de l'étincelle dure plusieurs heures, la décomposition se ralentit. Le fluorure de silicium formé n'est pas détruit par l'étincelle, il entrave l'expérience et vient la limiter.

Nous avons réalisé aussi cette expérience à laquelle avait songé Humphry Davy : faire brûler un fluorure de phosphore dans l'oxygène. Un mélange de 4<sup>vol</sup> de trifluorure de phosphore et de 2<sup>vol</sup> d'oxygène placé dans une éprouvette de verre sur la cuve à mercure est soumis à l'action de l'étincelle d'induction. Une violente détonation se produit ; il n'y a pas formation d'acide phosphorique ni mise en liberté de fluor, comme l'espérait le

savant anglais, mais le trifluorure et l'oxygène s'unissent pour produire un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore.



C'est là un nouvel exemple de la facilité que possède le fluor de fournir des produits d'addition.

### *Pentafluorure de phosphore.*

M. Thorpe n'avait pas réussi à dédoubler le gaz pentafluorure de phosphore, sous l'action de l'étincelle d'induction. Nous avons répété cette expérience en prenant les plus grandes précautions pour n'agir que sur un gaz bien privé d'humidité. Nous avons vu précédemment que le pentafluorure de phosphore sec, produit dans la décomposition du trifluorure par l'étincelle, n'attaque pas le verre.

L'éprouvette graduée, dans laquelle doit se faire la décomposition, est portée à 200°, puis refroidie vers 80° et remplie alors de mercure sec. On la retourne aussitôt sur la cuve à mercure, en ayant bien soin de prendre le métal, au moment même de l'expérience, dans un flacon à robinet renfermant de l'acide sulfurique. La cuve à mercure en porcelaine a été desséchée à l'étuve, ainsi que les fils de platine et les tubes de verre.

Du pentafluorure de phosphore, entièrement absorbable par l'eau et bien exempt de fluorure de silicium, est introduit dans l'appareil; on dispose les fils de platine dans l'axe de l'éprouvette, de telle sorte que l'étincelle ne puisse jaillir sur la paroi du verre, puis, au moyen d'un fil de platine, on fait passer au milieu du gaz un morceau de potasse fondue au creuset d'argent, afin d'enlever l'humidité provenant de la manipulation de l'appareil. La potasse est retirée plusieurs heures après;

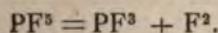
on note le niveau du mercure dans l'éprouvette, la pression et la température ; on fait alors passer une série d'étincelles d'induction entre les deux fils de platine.

Lorsque l'on se sert d'une bobine fournissant dans l'air des étincelles de 0<sup>m</sup>,04, on n'obtient aucune décomposition. Après refroidissement, le volume est resté le même, les parois de l'éprouvette n'ont pas été attaquées, le mercure a conservé toute sa netteté et les propriétés du gaz ne sont en rien changées. C'est bien là le résultat obtenu par M. Thorpe (1).

Il n'en est plus de même si l'on emploie une forte bobine pouvant donner dans l'air des étincelles de 0<sup>m</sup>,20. Dans ces conditions, l'expérience étant disposée comme précédemment, on ne tarde pas à voir l'éprouvette se dépolir, la surface du mercure s'attaquer et perdre son brillant. Dans nos expériences, nous faisons le plus souvent passer l'étincelle pendant une heure. On abandonnait ensuite l'appareil de façon à laisser refroidir l'éprouvette qui s'était beaucoup échauffée. On notait enfin la température et la hauteur du mercure ; le volume du gaz avait diminué.

Si l'on fait l'analyse de ce gaz après le passage des étincelles, on voit qu'il a subi une assez profonde modification. Mis en présence de l'eau, il abandonne de la silice, ce qui indique la formation de fluorure de silicium ; enfin il reste un gaz (parfois jusqu'à 15 pour 100) qui n'est plus absorbable immédiatement par l'eau, mais qui l'est par une solution alcaline et présente toutes les réactions du trifluorure de phosphore.

Sous l'action de puissantes étincelles d'induction, le pentafluorure s'est donc dédoublé en trifluorure et en fluor :



(1) THORPE. On phosphorus pentafluoride, *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXV, p. 122 ; 1877.

Ce dernier corps a attaqué le mercure et le verre, il s'est produit du fluorure de silicium et du fluorure de mercure. En même temps le volume du fluorure a légèrement diminué; cela tient, pensons-nous, à ce qu'une partie du pentafluorure de phosphore, sous l'action surtout de l'élévation de température, s'est combinée aux alcalis du verre. L'éprouvette lavée avec de l'eau distillée donne une solution de fluorures et de phosphates alcalins.

Voici les résultats de deux expériences (1) :

Volume initial du pentafluorure .....	98,60 <sup>cc</sup>
Volume final .....	95,25
Volume du trifluorure.....	14,22
Trifluorure formé, pour 100.....	14,62
Volume initial du pentafluorure.....	72,30
Volume final.....	70,26
Volume du trifluorure.....	10,06
Trifluorure formé, pour 100 .....	13,91

En résumé, le pentafluorure de phosphore ne présente pas le facile dédoublement du pentachlorure qui permet d'employer avec succès ce composé à la chloruration des corps organiques. Il est beaucoup plus stable et ne se dédouble que sous l'action de très fortes étincelles d'induction. L'expérience, qui se fait dans des vases de verre, en présence du mercure, ne peut pas servir à caractériser le fluor, car, dans ces conditions, il se produit immédiatement du fluorure de silicium et du fluorure de mercure.

#### *Fluorure de bore.*

Soumis à l'action de l'étincelle d'induction, le fluorure de bore n'a pas présenté de propriétés nouvelles. Le volume est

(1) Tous les volumes ont été ramenés à 0° et 760<sup>mm</sup>.

resté constant et la paroi de verre n'a pas été attaquée. Il ne s'était pas produit de fluorure de silicium.

### *Fluorure d'arsenic.*

Le trifluorure d'arsenic  $\text{AsF}_3$  a été préparé par Dumas, qui, après avoir été blessé en recueillant une certaine quantité de ce produit, a cependant étudié et décrit ses principales propriétés (1).

Mac Ivor (2) a déterminé la densité, le point d'ébullition, et indiqué une nouvelle méthode de préparation de ce fluorure d'arsenic.

A la suite de nos recherches sur les fluorures de phosphore, nous avons été amené à reprendre l'étude des propriétés de ce composé.

Le trifluorure d'arsenic, qui bout à  $+63^\circ$ , peut facilement être maintenu à l'état gazeux et soumis, comme les corps précédents, à l'action de fortes étincelles d'induction. Le haut de l'éprouvette de verre dans laquelle se fait l'expérience est alors entouré d'un manchon qu'on peut faire traverser par un courant de vapeur d'eau. Cette éprouvette est placée sur la cuve à mercure et l'on dispose les fils conducteurs dans des tubes de verre, courbés comme précédemment. On fait passer dans l'éprouvette remplie de mercure sec une petite ampoule de fluorure d'arsenic, dont on brise la pointe au moyen d'un agitateur, et l'on fait circuler ensuite le courant de vapeur d'eau. Cet appareil a déjà été indiqué par M. Berthelot pour étudier l'action de l'étincelle d'induction sur les corps liquides

(1) DUMAS. Note sur quelques composés nouveaux, extraite d'une Lettre de M. Dumas à M. Arago, *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 433; 1826.

(2) MAC IVOR. On arsenic fluoride, *Chemical News*, t. XXX, p. 169, et t. XXXII, p. 232; 1874 et 1875.

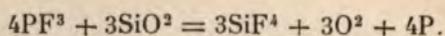
facilement vaporisables. On ne doit pas oublier dans cette expérience que le fluorure d'arsenic est un composé dangereux à manier et que, mis en contact avec la peau, il y produit des ulcérations profondes et douloureuses.

L'expérience dure une heure. On laisse ensuite refroidir l'appareil ; on ferme avec soin les tubes qui ont permis l'arrivée et la sortie de la vapeur d'eau, puis on transvase sur la cuve à mercure le gaz produit. Ce dernier est formé, en grande partie, de fluorure de silicium ; cependant quelques-unes de ses propriétés peuvent laisser croire qu'une trace de fluor a pu échapper à l'action du verre. Ce gaz attaque, en effet, légèrement le mercure lorsqu'il vient d'être préparé. Il déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium, de façon à colorer très nettement en rose quelques centimètres cubes de chloroforme. Ce sont là des réactions intéressantes, mais réalisées sur de trop petites quantités de matière pour pouvoir être considérées comme tout à fait concluantes.

Les fils de platine étaient recouverts, après l'expérience, d'une couche noire d'arsenic ; la paroi de l'éprouvette avait été dépolie, mais ne présentait pas de dépôt d'arsenic.

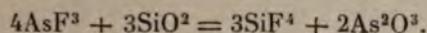
L'étincelle d'induction se comporte bien dans ces conditions comme le ferait la chaleur.

Sous l'action de la chaleur, dans une cloche de verre, le trifluorure de phosphore se dédouble en phosphore, acide phosphorique et fluorure de silicium. La quantité d'oxygène abandonnée par l'acide silicique n'est pas suffisante, en effet, pour transformer la totalité du phosphore en acide phosphorique.



Au contraire, dans les mêmes conditions, le trifluorure d'arsenic en présence de silicates alcalins ne produit pas de dépôt

d'arsenic ; ce corps est complètement transformé en acide arsénieux par l'oxygène de la silice.



ACTION DU PLATINE AU ROUGE SUR LES FLUORURES DE PHOSPHORE  
ET LE FLUORURE DE SILICIUM.

Depuis les recherches de Fremy, on sait que le fluorure de platine, produit accidentellement dans l'électrolyse des fluorures alcalins, se décompose sous l'influence d'une température élevée, et qu'il ne reste finalement dans l'appareil que de la mousse de platine. Il était donc logique de penser que, si l'on pouvait combiner, au rouge sombre, un fluorure gazeux à la mousse de platine, il serait possible d'en séparer le fluor en portant rapidement la masse au rouge vif.

Afin de s'assurer par un premier essai si le platine au rouge exerçait une action sur les fluorures de phosphore, nous avons fait l'expérience suivante :

Trois éléments Bunsen affaiblis ont été disposés de façon à obtenir un courant aussi constant que possible et l'on a fermé le circuit. Grâce à une dérivation, on pouvait à volonté faire passer le courant, soit dans le fil de cuivre qui réunissait les pôles, soit dans un fil de platine d'un diamètre tel que, entouré d'air, il était porté au rouge à une température bien inférieure à celle de son point de fusion.

Le fil de platine était ensuite placé dans une atmosphère de trifluorure de phosphore, et l'on y faisait passer à nouveau le même courant. On voyait aussitôt le platine fondre rapidement. Cette expérience, répétée dans le pentafluorure de phosphore, a donné des résultats un peu différents. Au moment de la fusion

du platine, le volume a augmenté brusquement, puis il a diminué, et la surface du mercure est devenue noire.

En résumé, le platine au rouge détruit les fluorures de phosphore et un composé assez fusible se forme, probablement du phosphure de platine. En même temps la paroi de l'éprouvette dans laquelle se faisait l'expérience était dépolie et la surface du mercure s'était ternie.

Le dispositif était à peu près le même que celui employé par M. Berthelot pour l'électrolyse des gaz ; les fils de cuivre traversant le mercure étaient entourés de gutta-percha.

Nous avons alors repris cette expérience en employant un appareil qui permit de mettre en réaction une plus grande quantité de ces gaz fluorés. Ces recherches ne pouvaient être tentées que dans des vases ne contenant pas de silice et dans des conditions où il serait possible de faire varier la vitesse du courant gazeux.

Voici comment l'expérience était disposée. De la mousse de platine préparée avec soin était lavée à l'acide fluorhydrique, puis à l'eau distillée, de façon à lui enlever toute trace de silice, et enfin calcinée. On plaçait cette matière sèche au milieu d'un tube de platine de 80<sup>cm</sup> de longueur et de 1<sup>cm</sup>,5 de diamètre.

La partie de l'appareil qui devait être maintenue au rouge était placée dans un tube de porcelaine bien vernissé (*fig. 2*). Deux tubes de verre passaient au travers des bouchons et permettaient de faire circuler un courant d'azote dans l'espace annulaire. Les extrémités du cylindre de platine portaient un pas de vis dans lequel s'engageait un tube de platine beaucoup plus petit servant au dégagement du gaz.

L'appareil étant chauffé, on commence par faire passer dans le tube intérieur un courant d'hydrogène pur, de façon à entraîner tous les gaz étrangers. Une heure après, l'hydrogène

est remplacé par un courant d'azote et la mousse de platine se refroidit dans ce gaz inerte.

Pendant toute la durée de l'expérience, de l'azote pur et sec traverse l'espace annulaire. En employant cet artifice, on peut chauffer le tube sans craindre que les gaz du foyer puissent pénétrer au travers de la paroi de platine.

Enfin le gaz qui doit arriver dans le tube de platine est



FIG. 2.

déplacé du flacon qui le renferme au moyen de mercure sec, en employant les précautions indiquées par M. Berthelot dans ses études de calorimétrie. La figure montre nettement la disposition très simple qui permet à volonté d'arrêter ou de régler le courant gazeux.

Dans quelques expériences, faites avec le trifluorure de phosphore et le fluorure de silicium, l'appareil producteur de gaz pur et sec pouvait être mis en communication directe avec

le tube de platine; mais, dans ce cas, un robinet à trois voies placé sur le passage du gaz pouvait servir à un moment donné à isoler l'appareil de platine. Le courant gazeux de trifluorure de phosphore ou de fluorure de silicium se rendait alors sur une petite cuve à mercure qui n'est pas indiquée sur la figure précédente.

#### *Trifluorure de phosphore.*

Lorsque l'appareil est monté, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, on porte le tube de platine au rouge et l'on déplace lentement, par le mercure, du gaz trifluorure de phosphore, desséché au moyen de potasse caustique refondue au creuset d'argent. L'appareil étant rempli de trifluorure, si l'on arrête le courant gazeux, un vide partiel se produit; le fluorure phosphoreux est absorbé par le platine.

L'expérience est différente si l'on emploie un courant rapide de gaz; il se produit alors une petite quantité de pentafluorure de phosphore, instantanément absorbable par l'eau, ce qui indique qu'une partie du fluor mis en liberté s'est reportée sur l'excès de trifluorure. La réaction semble donc tout d'abord être la même que celle produite par l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore.

Cependant le gaz que l'on obtient dans ces conditions présente quelques réactions particulières. Il décompose de suite une solution d'iodure de potassium et y met en liberté de l'iode, qui colore fortement le chloroforme; il attaque le mercure. Enfin, recueilli dans une ampoule de verre desséchée, il la dépolit en peu de temps. Si l'on ouvre ensuite cette ampoule, il se forme sur l'eau un léger dépôt de silice, indiquant l'existence d'une petite quantité de fluorure de silicium. Le gaz employé, essayé avant l'expérience, ne fournissait pas trace de

silice en présence de l'eau. Nous insisterons plus loin sur les précautions à prendre pour éviter les composés du silicium dans la préparation du trifluorure de phosphore.

Si l'on fait passer le gaz qui a traversé le tube de platine dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'empois d'amidon, il se produit une intense coloration bleue. Mais ici nous devons faire des réserves. La décomposition d'un semblable mélange est produite par un grand nombre de réactifs. Il fallait donc étudier tout d'abord l'action des deux fluorures de phosphore sur cet iodure de potassium.

Le trifluorure de phosphore, en présence du mélange d'empois d'amidon et d'iodure de potassium s'absorbe très lentement; il ne donne une coloration qu'après quelques heures. Le pentafluorure fournit une teinte rouge lie de vin, qui finit par passer au violet. Enfin un mélange de ces deux gaz renfermant un excès de trifluorure ne donne pas de coloration instantanée, ce qui a lieu avec le gaz dont nous parlions plus haut. Malgré cela, je ne regarde pas cette expérience comme concluante: cette réaction colorée est produite si facilement, comme je le disais plus haut, qu'il est bon de s'en défier. Ce qui nous a semblé le plus net est encore l'attaque du mercure et du verre.

Je ne pense pas, du reste, que cette réaction puisse jamais fournir un dédoublement complet en fluor et en phosphore; en voici la raison. Cette expérience sur l'action du platine m'a démontré que, non seulement le phosphore était fixé par le métal et qu'il se formait un phosphure de platine, mais encore que le fluor était retenu aussi, même à haute température. Si l'on prend la mousse de platine, qui a été chauffée dans le trifluorure de phosphore, on voit qu'elle a changé d'aspect. Elle est lourde, en partie fondue; vient-on à la chauffer dans un vase

de plomb, en présence de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide fluorhydrique.

Il y a donc eu fixation, non seulement du phosphore, mais aussi du fluor. C'est ce qui explique que, lorsque l'expérience marche lentement, la pression du gaz diminue dans l'appareil. Si le courant gazeux est rapide, une petite quantité de fluor mise en liberté est entraînée, quitte la paroi chauffée où est la mousse de platine, et peut alors être décelée.

Le phosphore, ou plutôt le fluophosphure de platine fondu, qui reste après l'expérience, renferme environ de 70 à 80 pour 100 de platine.

Chaque expérience exige un nouveau tube de platine. Aussitôt qu'il s'est produit quelques grammes de phosphore, l'appareil est perdu. Il arrive parfois, si la température n'est pas très élevée, que le métal se recouvre d'une matière cristalline ; dès qu'on le porte au rouge vif, il fond alors sur une longueur de plusieurs centimètres.

L'action du trifluorure de phosphore sur la mousse de platine a été répétée trois fois dans un tube de même métal. Les résultats ont toujours été identiques. Pour bien se rendre compte de la formation du pentafluorure de phosphore, on a repris cette expérience dans un tube de cuivre rouge contenant, comme précédemment, de la mousse de platine. Dans ce cas, le gaz recueilli n'attaque plus le mercure, mais il est encore formé d'un mélange de trifluorure et de pentafluorure. Il est facile de doser ce dernier corps en mettant le gaz, recueilli sur le mercure, au contact d'une petite quantité d'eau. Dans ces conditions, le pentafluorure de phosphore est de suite absorbé et, si l'on ajoute de la potasse, le trifluorure disparaît à son tour.

Voici deux analyses du gaz ainsi recueilli :

Gaz recueilli sur le mercure.....	45,0	48,0
Après absorption par l'eau.....	39,2	40,1
Après action de la potasse.....	0,4	0,5

Le résidu était formé d'azote et ne renfermait pas d'oxygène. La petite quantité de ce dernier gaz qui pouvait se trouver dans l'appareil avait en effet été transformée en oxyfluorure de phosphore  $PF^3O$  absorbable par l'eau.

On voit donc que, par son passage sur la mousse de platine, le trifluorure nous a fourni 12,80 pour 100 de pentafluorure de phosphore.

#### *Pentafluorure de phosphore.*

Les résultats fournis par l'action du pentafluorure de phosphore sur le platine au rouge sont beaucoup plus nets que ceux donnés par le trifluorure. J'ai obtenu dans ces expériences un certain nombre de réactions importantes sur lesquelles tout d'abord je n'ai rien publié, car leur explication ne pouvait être donnée avec certitude que lorsqu'on connaîtrait les propriétés du fluor.

Le gaz pentafluorure de phosphore employé dans ces recherches avait été préparé par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. Ce gaz était absolument sec, car il n'attaquait pas le verre des flacons dans lesquels il était conservé.

Il était pur, entièrement absorbable, sur la cuve à mercure, par l'eau privée d'air, sauf un onguet presque imperceptible ; enfin, le liquide obtenu dans ces conditions ne contenait pas de brome.

L'appareil avait été disposé comme précédemment et l'on avait eu soin de ne répartir la mousse de platine que sur une longueur de 10<sup>cm</sup> environ, de façon que cette substance soit

entièrement portée au rouge. De plus, un serpentín en plomb, traversé par de l'eau à 0°, refroidissait le tube de platine aussitôt sa sortie du fourneau. Ce dernier était fortement chauffé par un feu de coke en menus morceaux, activé par un bon tirage.

Voici les conditions dans lesquelles on a fait l'expérience. Le tube plein d'azote renfermant la mousse de platine était porté au rouge vif; on balayait l'appareil par un rapide courant de pentafluorure de phosphore, puis on modérait l'arrivée du gaz. Cinq minutes plus tard, on faisait passer le pentafluorure avec une vitesse plus grande et l'on étudiait alors les propriétés du gaz qui se dégagait à l'extrémité du tube de platine. Pour cela on avait placé au préalable plusieurs corps solides dans des tubes de verre portant un petit renflement sphérique à leur extrémité. Ces tubes à essais avaient un diamètre tel que l'ajutage de platine qui terminait l'appareil pouvait pénétrer avec facilité jusqu'à la sphère, c'est-à-dire au contact même du corps solide à étudier. Ces petits tubes, séchés d'abord à l'étuve à 100°, avaient été placés ensuite sous une cloche contenant de la potasse caustique. On en prenait un au moment même de faire chaque expérience.

Si l'on place un fragment d'iodure de potassium sec au contact du gaz qui se dégage par le petit tube de platine, il devient immédiatement noir: de l'iode est mis en liberté.

Le silicium cristallisé perd aussitôt son brillant, noircit nettement, sans présenter cependant aucun phénomène d'incandescence. Seulement le tube à essai retiré, bouché avec le doigt, puis porté sur la cuve à eau, indique la présence du fluorure de silicium. Le pentafluorure de phosphore analysé précédemment ne donnait pas de dépôt de silice au contact de l'eau.

Du phosphore sec s'est enflammé au contact du gaz.

Du mercure brillant a noirci ; enfin le verre a été attaqué avec formation de fluorure de silicium.

Cette expérience de la décomposition partielle du pentafluorure de phosphore a été répétée deux fois dans un tube de platine et les résultats ont été les mêmes.

Tous ces caractères indiquent bien que le gaz obtenu présente des réactions plus énergiques que celles du pentafluorure de phosphore. L'attaque lente du silicium, l'inflammabilité du phosphore, l'attaque du mercure différencient nettement les propriétés de ce gaz de celles du pentafluorure. Mais, en réalité, le nouveau gaz actif dégagé dans cette décomposition est noyé dans un excès de pentafluorure.

C'est d'ailleurs grâce à cela qu'il a pu échapper à l'action du platine chaud, de telle sorte que, si ces expériences étaient faites pour nous encourager, elles étaient loin cependant de résoudre la question de l'isolement du fluor. Elles semblaient démontrer plutôt l'inutilité des réactions entreprises à haute température.

#### *Fluorure de silicium.*

Il était à espérer qu'au rouge vif le fluorure de silicium pourrait, en présence de la mousse de platine, former du siliciure de platine facilement fusible et du fluorure de platine qui, grâce à la température élevée, se dédoublerait en platine et en fluor.

Cette expérience a été réalisée avec le dispositif précédent et a fourni un gaz dont une seule propriété semblait différente de celles du fluorure de silicium. Le mélange gazeux attaquait en effet légèrement le mercure : 100<sup>cc</sup> mesurés dans une éprouvette de verre ont diminué de 2<sup>cc</sup> en douze heures au contact du mercure et la surface brillante de ce dernier a été noircie et cou-

verte de crasse. En même temps la paroi de l'éprouvette était dépolie.

Le fluorure de silicium employé dans ces expériences était préparé dans un vase de verre à parois épaisses, par l'action de l'acide sulfurique pur sur un mélange de fluorure de calcium et de silice, cette dernière provenant de la préparation de l'acide fluosilicique. Le gaz obtenu, qui renfermait encore de l'acide fluorhydrique, passait dans un tube rempli de coton de verre et maintenu au rouge sombre. Grâce à cette disposition, on peut obtenir avec facilité du fluorure de silicium exempt de vapeurs d'acide fluorhydrique.

Cette expérience a été variée de différentes façons : on a fait passer, par exemple, sur de la mousse de platine portée au rouge, un mélange de fluorure de silicium et d'oxygène préparé par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Le gaz recueilli n'était pas doué de propriétés nouvelles.

Nous avons alors reporté à nouveau nos efforts vers l'action du courant électrique sur quelques composés fluorés liquides, étude qui fait le sujet des paragraphes suivants.

#### ÉLECTROLYSE DU FLUORURE D'ARSENIC.

Ainsi que je le faisais remarquer dans les généralités de cet ouvrage, le fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps vraisemblablement gazeux, le fluor, paraissait devoir se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse. Aussi, dès le début de mes recherches sur les combinaisons du fluor et des métalloïdes, avais-je tenté cette expérience.

Du fluorure d'arsenic, bien pur, avait été placé dans un creuset de platine, qui servait d'électrode négative annulaire. Un fil de pla-

tine de petit diamètre, relié au pôle positif d'une pile, arrivait au milieu du creuset suivant son axe et s'arrêtait à un demi-centimètre du fond. Si l'on fait agir dans ces conditions le courant produit par 3 éléments Grenet, on voit l'arsenic former une couche noire sur la surface du creuset, mais aucun gaz ne se dégage au pôle positif. Cependant, si l'on trempe le fil de platine dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'empois d'amidon, on obtient des stries bleues qui tombent lentement au fond du verre, indiquant la décomposition du sel et la mise en liberté de l'iode. Vient-on à répéter cette expérience, en plaçant dans le mélange d'iodure de potassium et d'amidon, l'électrode négative ou un fil de platine trempé dans le fluorure d'arsenic, on n'obtient aucune coloration violette. Cette expérience, répétée une quinzaine de fois, et avec des échantillons différents de fluorure d'arsenic, a toujours fourni des résultats identiques. Il se forme donc autour du fil de platine une petite gaine gazeuse ayant la propriété de décomposer l'iodure de potassium.

L'expérience étant disposée ainsi que nous venons de l'indiquer, nous avons alors fait agir sur le fluorure d'arsenic le courant fourni par 25 éléments Bunsen montés en série. L'arsenic se dépose rapidement sur le creuset, tandis qu'il se dégage bulle à bulle un corps gazeux autour du fil de platine. Malheureusement le fluorure d'arsenic conduit mal l'électricité, la réaction est assez lente ; de plus, l'arsenic qui se dépose sur le platine est un corps mauvais conducteur qui interrompt le courant et, par conséquent, la décomposition. Après quelques minutes, l'expérience s'arrête. La surface du fil de platine formant le pôle positif est corrodée par le gaz qui se dégage. On sait qu'il en était de même dans les expériences de Fremy, sur la décomposition des fluorures métalliques par l'électricité.

Encouragé par ce premier résultat, j'ai porté aussitôt tous mes efforts sur ces essais d'électrolyse du fluorure d'arsenic. J'ai essayé tout d'abord de rendre ce liquide meilleur conducteur en l'additionnant soit d'acide fluorhydrique anhydre, soit d'un fluorure métallique. Parmi les nombreux essais tentés dans cette voie, j'avais remarqué que le fluorhydrate de fluorure de potassium était le composé qui semblait donner les meilleurs résultats.

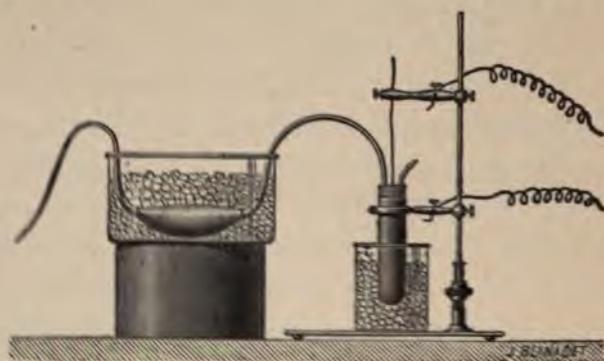


FIG. 3.

J'avais varié en même temps la disposition de l'appareil et je me servais à cette époque de vases de plomb, fermés, portant un tube abducteur, sur la forme desquels je n'insisterai pas.

J'ai interrompu plusieurs fois ces recherches sur le fluorure d'arsenic, mais j'étais cependant toujours ramené à cette question par l'espérance de vaincre les difficultés et de scinder le fluorure d'arsenic en arsenic solide et en fluor.

Finalement, je suis arrivé à électrolyser ce composé d'une façon continue, grâce au courant fourni par 70 à 90 éléments Bunsen.

L'appareil (Fig. 3) dans lequel se fait l'expérience se compose d'un tube à essai en platine, fermé par un bouchon en liège

paraffiné portant deux tubes de dégagement en platine. Le premier, simplement recourbé à angle droit, permettra de remplir l'appareil d'azote pur ; il sera fermé ensuite pendant la durée de l'expérience. Le second met le tube à essai en communication avec un petit réfrigérant en platine, de forme allongée, dans lequel se condenseront les vapeurs de trifluorure d'arsenic. Ce réfrigérant porte un autre tube de platine, deux fois recourbé à angle droit, qui peut amener le gaz sur une petite cuve remplie de mercure. Un anneau métallique, isolé par une tige de verre, entoure le tube à essai et permet de le mettre en communication avec le pôle négatif de la pile. Enfin une tige de platine, traversant le bouchon paraffiné et s'arrêtant à 1<sup>cm</sup> environ du fond du tube à essai, servira d'électrode positive.

Le fluorure d'arsenic était préparé en chauffant dans une cornue de verre, en présence d'un excès d'acide sulfurique, un mélange à poids égaux d'acide arsénieux et de fluorure de calcium. On condensait les vapeurs dans un appareil de plomb et l'on rectifiait ensuite rapidement le liquide obtenu dans un alambic de platine, en ne recueillant que ce qui distillait entre 60° et 65°.

Lorsque ce fluorure était placé dans le tube à essai en platine, on entourait ce dernier, ainsi que le petit réfrigérant, de glace pilée. On faisait passer ensuite dans tout l'appareil un courant d'azote pur et sec, puis on fermait, en l'écrasant, le premier petit tube de platine, et l'appareil était alors prêt à fonctionner.

En employant le courant fourni par 70 à 90 éléments Bunsen, la décomposition est continue. Un bruissement assez fort se fait entendre dans l'appareil ; l'arsenic qui se dépose reste en suspension dans le liquide et n'adhère pas à la paroi du tube à

essai, de sorte qu'il ne forme pas de couche mauvaise conductrice capable d'interrompre le courant.

Les résultats de l'expérience sont différents, suivant que le fluorure d'arsenic que l'on emploie a été ou n'a pas été rectifié après sa préparation. Nous n'avons pas besoin de rappeler que le fluorure d'arsenic doit être conservé à l'abri de l'humidité, que c'est un corps hygroscopique et miscible avec l'eau en toutes proportions.

Lorsque l'on soumet à un courant électrique intense le fluorure d'arsenic non rectifié, en même temps que l'arsenic se dépose, il se dégage, d'une façon continue, un corps gazeux n'agissant pas sur le silicium amorphe ou cristallisé et ne décomposant pas l'iodure de potassium sec ou en solution. Ce gaz présente toutes les propriétés de l'oxygène; il est comburant, s'absorbe par le phosphore à froid et à chaud et se combine dans l'eudiomètre avec un volume double d'hydrogène pour former de l'eau.

Les analyses suivantes, exécutées sur des échantillons de gaz recueillis à la fin de l'expérience, démontrent bien que l'on obtient dans ce cas un dégagement lent, mais régulier, d'oxygène pur :

	I	II
Recueilli sur l'eau.....	17,2	24,6
Après action de la potasse.....	17,2	24,6
Après action du pyrogallate de potasse.....	0,3	0,6

Le gaz restant était incombustible.

Il a été possible, dans une semblable expérience, d'obtenir environ 300° à 400° d'oxygène. Comme le gaz recueilli ne renferme pas d'hydrogène, il est à penser qu'il existe, mélangé au trifluorure, un oxyfluorure d'arsenic qui se décompose dans cette électrolyse.

Si, en effet, l'on répète l'expérience avec du trifluorure d'arsenic bien rectifié et dont le point d'ébullition soit exactement de  $63^{\circ}$ , les résultats sont tout différents.

La décomposition du fluorure se produit bien d'une façon continue : nous trouverons dans le tube à essais un dépôt pulvérulent d'arsenic ; mais il ne se dégagera aucun gaz. Un manomètre, placé à la suite de l'appareil, n'indiquera pas d'augmentation de pression.

Pour nous rendre compte de cette expérience, nous avons alors repris le dispositif du creuset de platine que nous avons décrit au début de ce chapitre, et nous avons regardé ce qui se produisait. Aussitôt que le courant fourni par les 70 éléments traverse le liquide, l'arsenic se dépose sur la paroi de platine et d'abondantes bulles gazeuses se forment autour de la tige de platine. Seulement on peut voir ces bulles diminuer de diamètre à mesure qu'elles traversent le fluorure d'arsenic, de sorte que, lorsqu'elles arrivent à la surface du liquide, elles n'ont plus qu'un volume presque imperceptible.

La décomposition du fluorure d'arsenic se produit donc bien, mais le gaz formé autour de l'électrode négative est absorbé aussitôt par le trifluorure qui, sans doute, passe à l'état de pentafluorure.

L'expérience pourrait-elle être continuée avec succès lorsque la majeure partie du trifluorure sera transformée en pentafluorure ? Cela n'est pas probable. Il est à croire que ce pentafluorure, si l'on pouvait ainsi le produire en assez grande quantité, réagirait à son tour sur l'arsenic pulvérulent qui est en suspension dans le liquide et l'attaquerait pour régénérer du trifluorure.

Nous étions arrivé dès lors à comprendre et à expliquer l'action du courant sur le trifluorure d'arsenic ; ayant essayé vainement de préparer par des procédés chimiques un pentafluorure

d'arsenic, il ne nous restait plus qu'à continuer ces recherches sur un autre composé fluoré.

J'ajouterai que, si cette étude, poursuivie pendant longtemps, ne m'a pas donné le fluor, elle m'a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides ; elle m'a habitué à ces expériences délicates et m'a conduit enfin à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.  
PRÉPARATION DU FLUOR.

Il était impossible d'utiliser, dans ces nouvelles recherches, l'appareil qui nous avait servi (*fig. 3, p. 32*) dans l'électrolyse du fluorure d'arsenic. L'acide fluorhydrique étant formé de deux corps gazeux, l'hydrogène et le fluor, il fallait les séparer au moment même de leur production. Nous avons alors employé un tube en U, en platine, dont chaque branche était fermée par un bouchon de liège enduit de paraffine. Ces deux bouchons portaient, suivant leur axe, une tige de platine qui amenait le courant et qui s'arrêtait à environ + 0<sup>cm</sup>,5 de la partie arrondie du tube en U. Sur chaque branche et au-dessous du bouchon était soudé un petit tube abducteur en platine, qui devait permettre aux gaz produits de se dégager. Enfin, comme l'acide fluorhydrique anhydre bout à + 19°,5 et qu'il était très important de faire passer le courant dans un liquide dont la température fût aussi éloignée que possible de son point d'ébullition, l'appareil était plongé dans un bain de chlorure de méthyle. On sait que cet éther se maintient en ébullition tranquille à — 23° et qu'en activant son évaporation par un courant d'air sec, on peut l'amener avec facilité à — 50°. Dans ces conditions, la différence de température entre + 19°,5 et — 50° est telle, que l'on

peut tenter l'électrolyse sans craindre de noyer le gaz produit dans un grand excès de vapeurs d'acide fluorhydrique.

De plus, si le fluor est un élément possédant de grandes affinités chimiques, il est naturel de chercher à les atténuer autant que possible par un notable abaissement de température.

Lorsque l'acide fluorhydrique (et nous verrons plus loin quels soins demande sa préparation) renferme une petite quantité d'eau, soit par manque de précaution, soit qu'on l'ait ajoutée avec intention, il se dégage tout d'abord, au pôle positif, de l'ozone qui n'exerce aucune action sur le silicium cristallisé. Au fur et à mesure que l'eau contenue dans l'acide est ainsi décomposée, on remarque, grâce à un ampère-mètre placé dans le circuit, que la conductibilité du liquide décroît rapidement. Avec de l'acide fluorhydrique absolument anhydre, le courant ne passe plus. Dans plusieurs de nos expériences, nous sommes arrivés à obtenir un acide anhydre tel, qu'un courant de 35 ampères, fourni par 50 éléments Bunsen, était totalement arrêté.

Ce fait avait été établi d'ailleurs par Faraday puis vérifié par M. Gore et par d'autres savants.

En résumé, cette expérience nous démontre :

1° Que l'acide fluorhydrique anhydre ne conduit pas le courant ;

2° Que si l'acide fluorhydrique contient une petite quantité d'eau, cette dernière est décomposée tout d'abord et qu'il ne reste finalement dans l'appareil que de l'acide anhydre.

Nous souvenant alors des expériences tentées sur le fluorure d'arsenic, nous avons additionné l'acide fluorhydrique de fluorhydrate de fluorure de potassium bien sec. Nous rappellerons que les analyses de ce composé, faites par Berzélius, par

Fremy, par M. Gore et par M. Guntz, conduisent exactement à la formule KF, HF.

Si, dans un creuset de platine contenant l'acide anhydre, on ajoute des fragments de fluorhydrate, on les voit disparaître avec rapidité. Le fluorhydrate de fluorure de potassium est en effet très soluble dans l'acide fluorhydrique anhydre.

Plaçons ce liquide dans le petit appareil que nous avons décrit précédemment et faisons passer le courant. On remarque de suite qu'un corps gazeux se produit à chaque électrode. Un manomètre, mis en communication avec le tube abducteur de la branche positive, démontre nettement que le dégagement de gaz est continu. Cependant, le silicium cristallisé, placé auprès de l'ouverture du tube, ne prend pas feu.

Il se produit, par le petit tube de platine correspondant au pôle négatif, un dégagement régulier d'hydrogène pur, ne colorant pas une solution de pyrogallate de potasse.

Ce qui nous a frappé tout d'abord, dans cette expérience, c'est que, après quinze minutes, après soixante minutes, un courant de 35 ampères passait encore avec la même facilité : la décomposition était continue. Nous étions loin déjà de nos premières expériences sur le fluorure d'arsenic.

L'appareil fut démonté une heure plus tard ; le bouchon de liège, enduit de paraffine, qui se trouvait fermer la branche négative et qui avait été en contact d'hydrogène saturé de vapeurs d'acide fluorhydrique, était absolument intact. L'autre bouchon, au contraire, était carbonisé sur une profondeur de 1<sup>cm</sup> au moins. Cette expérience me parut très concluante ; il s'était dégagé, au pôle positif, un gaz qui avait agi sur le liège d'une façon beaucoup plus active que le chlore, qui l'avait détruit pour s'emparer de l'hydrogène. L'électrode positive de platine était fortement corrodée, mais la partie annulaire du

tube de platine, se trouvant au-dessus du niveau de l'acide fluorhydrique, ne paraissait pas endommagée. La tige de platine du pôle négatif n'avait pas été attaquée; on distinguait très bien à sa surface les stries parallèles dues à son passage à la filière.

Évidemment un corps gazeux, doué de propriétés énergiques, avait été produit au pôle positif. J'arrivai ainsi, après trois années de recherches, à la première expérience importante sur l'isolement du fluor.

Je fis faire aussitôt des bouchons en fluorine, qui entraient à frottement doux dans les branches du tube et qui laissaient passer, suivant leur axe, les électrodes de platine. Lorsque ces bouchons étaient ajustés, on les enduisait de gutta-percha fondue. Après avoir rempli le tube en U d'acide fluorhydrique comme précédemment, l'expérience fut répétée. Le courant passa tout aussi bien; mais, après quelques minutes, la gutta-percha, qui se trouvait du côté de l'électrode positive, fut liquéfiée sur certains points et mise hors de service. On fit l'expérience à nouveau avec de la gomme laque: le résultat fut identique. On tenta différents essais, qui tous furent inutiles; et, comme chaque expérience exigeait la préparation d'acide fluorhydrique anhydre pur et la mise en marche d'une pile de 30 à 50 éléments, on comprendra aisément le temps perdu par ces expériences préliminaires. L'acide fluorhydrique est en effet un liquide qui attire l'humidité de l'air avec tant d'énergie, qu'il est très difficile de le conserver à l'état anhydre dans un flacon de platine. Comme nous avons besoin dans ces expériences d'un acide absolument exempt d'eau, je m'étais donc arrêté au seul procédé possible, celui qui consiste à le préparer au moment même de chaque expérience.

N'espérant pas trouver d'isolant convenable, je pensai alors

perceuse et à visser les bouchons  
 au bas du tube en U. J'estimais  
 que, en se dilatant dans le pas de vis, empêcherait  
 le dispositif, de se rendre jusqu'au  
 fond du tube, de se boucher et de  
 obtenir une fermeture hermétique  
 des surfaces de fluorine et de platine.

— L'appareil se compose d'un tube  
 en verre courbé à angle droit, de 1<sup>cm</sup>,5 de  
 diamètre et de 10<sup>cm</sup>,5. Les deux extrémités sont

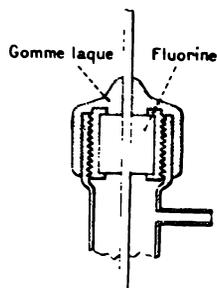


FIG. 5.

Les deux vis formés d'un cylindre de spath  
 calciné sont dans un cylindre creux de platine portant  
 un pas de vis compte 1/4 spires sur  
 1<sup>cm</sup>,5. Chaque cylindre de fluorine laisse  
 une ouverture carrée de platine de 2<sup>mm</sup> de côté  
 à environ 3<sup>mm</sup> du fond du tube. Cette  
 ouverture, était en platine iridié à 10 pour  
 cent, étant un peu moins attaquable que  
 le platine par son extrémité inférieure, dans le  
 tube en U, deux tubes abducteurs en platine,  
 au bas du tube en U, un peu au-dessous des

bouchons et au-dessus par conséquent du niveau du liquide, permettaient au gaz dégagé par l'action du courant de s'échapper au dehors.

Cet appareil de platine est maintenu au moyen d'un bouchon de liège dans un vase cylindrique de verre, rempli de chlorure de méthyle (*fig. 6*). Deux tubes permettent, l'un l'arrivée d'un

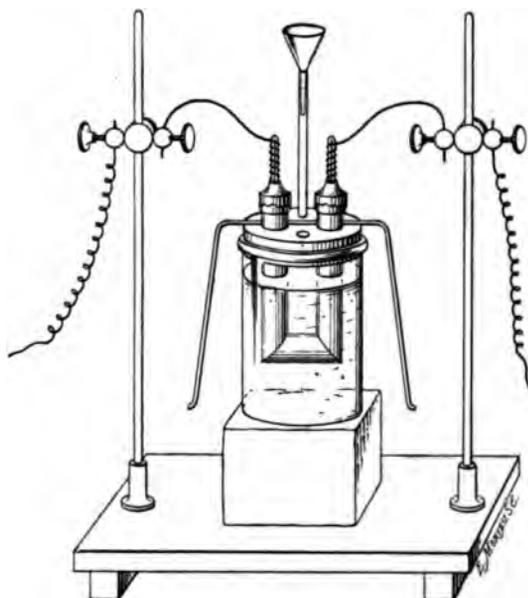


FIG. 6.

courant d'air sec, l'autre une aspiration plus ou moins rapide déterminée par une trompe. Lorsque le tube amenant l'air sec plonge dans le chlorure de méthyle, il est facile, en activant l'évaporation, d'obtenir un froid de  $-50^{\circ}$ ; lorsque, au contraire, ce tube ne fait qu'affleurer le liquide et que le courant d'air est modéré, on maintient l'éther à une température constante de  $-23^{\circ}$ . Aussitôt que le niveau du chlorure de méthyle

baissait dans le cylindre de verre, on détachait le tube de caoutchouc amenant l'air sec et, au moyen d'un entonnoir, on remplissait de nouveau l'appareil. On peut aussi, et cela est plus commode, réunir le siphon à l'appareil, au moyen d'un tube épais de caoutchouc, et le maniement de la vis du siphon permet d'amener le chlorure de méthyle liquide dans le cylindre de verre. On évite dans ce cas de répandre dans l'air d'abondantes vapeurs de chlorure de méthyle, qui finissent par incommoder, surtout lorsque l'expérience doit durer plusieurs heures. Nous ajouterons qu'il est indispensable de disposer l'appareil sous une hotte pourvue d'un bon tirage et dans une pièce suffisamment aérée.

Les deux tiges de platine iridié servant d'électrodes étaient mises en communication, au moyen d'un gros fil de platine contourné en spirale, avec les pôles de la pile. Deux tiges de verre, disposées ainsi que l'indique la figure, supportaient deux petits cylindres de cuivre qui, au moyen de vis de pression, réunissaient les fils conducteurs. Un commutateur Bertin permettait d'interrompre le courant à volonté, et un ampèremètre, placé dans le circuit, fournissait les indications nécessaires sur l'intensité du courant et sur la conductibilité du liquide.

*Préparation du fluorhydrate de fluorure de potassium et de l'acide fluorhydrique anhydre.* — Nous avons préparé l'acide fluorhydrique par le procédé de Fremy, en prenant les plus grandes précautions pour obtenir ce composé anhydre.

On prend un volume connu d'acide fluorhydrique du commerce, préparé avec soin, et l'on en neutralise le quart, au moyen d'une solution de potasse à l'alcool, ou mieux de carbonate de potasse pur, obtenu par le bicarbonate. Les deux

parties sont ensuite mélangées, et l'on distille le tout au bain d'huile à  $120^{\circ}$  dans une cornue de plomb. A cette température le fluosilicate de potassium n'est pas décomposé et l'on recueille un acide débarrassé de la silice que l'acide fluorhydrique du commerce renferme en notable quantité.

Cet acide est alors divisé en deux parties, et l'on en sature exactement la moitié par du carbonate de potasse pur. La solution de fluorure neutre de potassium ainsi obtenue est additionnée de l'autre portion d'acide fluorhydrique et transformée en fluorhydrate de fluorure. Ce dernier sel est desséché au bain-marie à  $100^{\circ}$ , et la capsule de platine qui le contient est placée ensuite dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de deux ou trois bâtons de potasse fondue au creuset d'argent. L'acide et la potasse sont remplacés tous les matins pendant quinze jours, et le vide est constamment maintenu dans les cloches à  $0^{\text{m}},02$  de mercure environ.

Il faut avoir soin, pendant cette dessiccation, de pulvériser de temps en temps le sel dans un mortier de fer, afin de renouveler les surfaces; lorsque le fluorhydrate ne contient plus d'eau, il tombe en poussière et peut alors servir à préparer l'acide fluorhydrique. Il est à remarquer que le fluorhydrate de fluorure de potassium bien préparé n'est pas déliquescent comme le fluorure.

Ce fluorhydrate sec est introduit rapidement dans un alambic en platine, que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps auparavant. On le maintient à une douce température pendant une heure ou une heure et demie, de façon que la décomposition commence très lentement; on perd cette première portion d'acide fluorhydrique qui entraîne avec elle les petites traces d'eau absorbée par ce sel pendant la manipulation. Le récipient de platine est alors adapté à la

cornue, et l'on chauffe plus fortement, tout en conduisant la décomposition du fluorhydrate avec une certaine lenteur (*fig. 7*). On entoure ensuite le récipient d'un mélange de glace et de sel, et, à partir de ce moment, tout l'acide fluorhydrique est condensé et fournit un liquide limpide, bouillant à  $19^{\circ},5$ , très hygroscopique et produisant, comme l'on sait, d'abondantes fumées en présence de l'humidité de l'air.

L'acide fluorhydrique obtenu avec cet appareil renferme

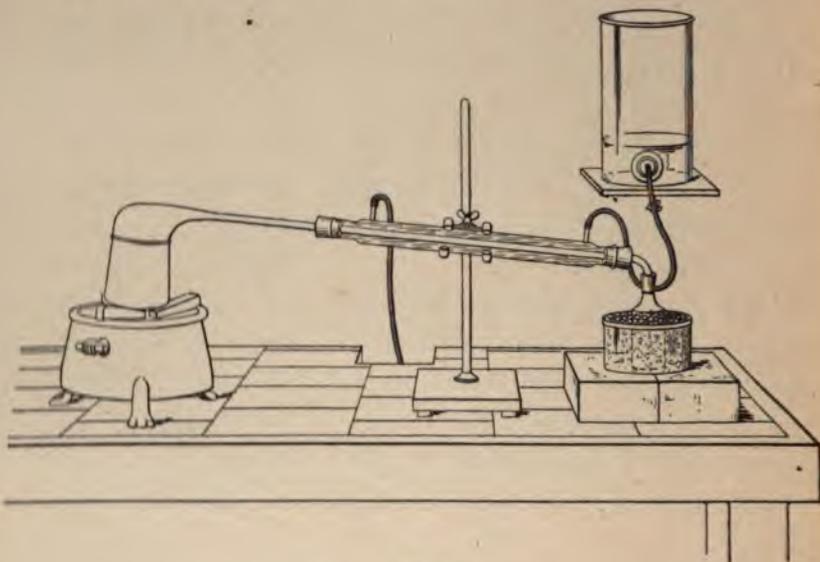


FIG. 7.

parfois une petite quantité de fluorure alcalin qui a été entraînée par les vapeurs acides au moment de la décomposition du sel. Nous n'avons pas cherché à éviter la présence de ce fluorure puisqu'il permet de rendre l'acide conducteur. Lorsque l'on veut obtenir l'acide fluorhydrique pur, il faut employer un alambic en platine beaucoup plus grand, mis en communica-

tion avec un long tube de platine que l'on ne refroidit pas et que l'on maintient incliné du côté de la cornue. Les vapeurs acides se rendent ensuite dans un flacon de platine dont la base seulement est entourée de glace.

*Conduite de l'expérience.* — Pendant la préparation de l'acide fluorhydrique, le tube en U en platine et les électrodes ont été desséchés à l'étuve à la température de  $120^{\circ}$ . On introduit ensuite dans l'appareil environ 6 à 7<sup>gr</sup> de fluorhydrate de fluorure de potassium bien privé d'eau. Les bouchons sont vissés avec soin et recouverts d'une couche de gomme laque que l'on rend facilement uniforme en la chauffant avec une petite flamme effilée. Le tube en U est fixé au moyen d'un bouchon de liège dans le vase de verre cylindrique et, jusqu'au moment de l'introduction de l'acide fluorhydrique, les tubes abducteurs sont reliés à des éprouvettes desséchantes contenant de la potasse fondue. On fait enfin arriver le chlorure de méthyle, que l'on maintient en ébullition tranquille, c'est-à-dire à  $-23^{\circ}$ . Une température plus élevée, de  $-10^{\circ}$ , par exemple, est insuffisante; les gaz dégagés à chaque pôle sont alors noyés dans un excès de vapeurs acides.

Pour introduire l'acide fluorhydrique dans ce petit appareil, on peut le faire monter par un des tubes latéraux, au moyen de l'aspiration produite par une fontaine à mercure, soit dans le récipient même où il s'est condensé, soit dans un petit flacon de platine. Nous avons employé dans chaque expérience de 15<sup>gr</sup> à 16<sup>gr</sup> d'acide.

Dans quelques expériences, nous avons condensé directement l'acide fluorhydrique dans le tube en U, entouré de chlorure de méthyle; mais, dans ce cas, on doit veiller avec soin à ce que les tubes ne s'obstruent pas par de petites quantités de

fluorhydrate entraîné, ce qui amène infailliblement une explosion ou des projections toujours très dangereuses avec un liquide aussi corrosif.

Aussitôt que l'on fait passer le courant dans l'appareil, un dégagement gazeux régulier se produit à chaque pôle. Au pôle négatif, on obtient de l'hydrogène brûlant avec une flamme presque invisible, en fournissant de la vapeur d'eau, et dont les caractères peuvent être vérifiés avec facilité. Au pôle positif, il se dégage un gaz paraissant incolore, doué d'une très grande activité chimique, dont nous étudierons les propriétés dans le chapitre suivant (1).

Au début de ces recherches, nous avons employé le courant produit par 50 éléments Bunsen grand modèle. Nous nous sommes aperçu bien vite que des courants aussi forts étaient inutiles et même nuisibles par l'élévation de température qu'ils déterminent. Le courant fourni par 20 éléments Bunsen est suffisant. Je citerai comme exemple l'expérience suivante, qui a fourni de très bons résultats. Commencée à 11<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, le courant donnait 21 ampères. En intercalant l'appareil dans le circuit, on ne trouvait plus que 4<sup>amp</sup>,5. A 2<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, le courant avait encore une intensité de 16 ampères et pendant la décomposition il s'abaissait à 3<sup>amp</sup>,5.

Lorsque l'expérience a duré plusieurs heures et que la quantité d'acide fluorhydrique liquide restant au fond du tube n'est plus suffisante pour séparer les deux gaz, ils se recombinent à froid dans l'appareil avec une violente détonation.

Après l'expérience, si l'on démonte l'appareil, on voit que l'acide fluorhydrique contient en dissolution une petite quantité de fluorure de platine. De plus, une boue noire se trouve en

(1) L'expérience qui nous a permis d'isoler le fluor a été faite, pour la première fois, le 26 juin 1886.

suspension dans le liquide ; cette substance est formée d'un mélange d'iridium et de platine. L'électrode négative n'a pas été attaquée, mais la tige de platine formant le pôle positif est corrodée et se termine en pointe. En général, elle ne peut servir plus de deux fois.

Nous ajouterons aussi que, dans l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, on peut obtenir à chaque pôle, en opérant dans de bonnes conditions, un rendement de 1<sup>m</sup>,5 à 2<sup>m</sup> de gaz par heure. L'expérience peut durer facilement trois heures, en l'arrêtant de temps en temps, si l'on emploie une quantité suffisante d'acide fluorhydrique.

Nous avons vu précédemment que le courant n'avait pas d'action sur l'acide fluorhydrique pur. Aussitôt, au contraire, que ce liquide contient du fluorure de potassium en dissolution, la décomposition se produit. Il est probable que ce dernier sel est dédoublé en fluor qui se dégage au pôle positif, et en potassium qui se rend au pôle négatif. Ce métal, aussitôt sa mise en liberté, décompose une portion de l'acide fluorhydrique qui l'entoure, avec dégagement d'hydrogène et en régénérant du fluorure de potassium. C'est ainsi qu'un poids très faible de fluorhydrate de fluorure peut servir à décomposer une quantité relativement grande d'acide fluorhydrique.

Cependant, pour que l'électrolyse se produise dans de bonnes conditions, il est préférable d'ajouter une assez grande quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium. Nous avons dit déjà que ce sel était très soluble dans l'acide fluorhydrique anhydre. Il se forme dans ce cas un composé cristallisé plus riche en acide fluorhydrique que le fluorhydrate de fluorure et qui n'abandonne pas d'acide à + 19°,5, température d'ébullition de l'acide anhydre. C'est cette combinaison que l'on doit toujours chercher à produire pour faire des expériences d'électro-

lyse ; elle est très soluble dans l'acide fluorhydrique, et le liquide ainsi obtenu est bon conducteur de l'électricité.

On pense bien qu'aussitôt les faits précédents établis, nous avons essayé d'électrolyser le fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce sel, préparé avec soin, ne renfermant pas de fluorure, mais contenant un peu de sel de sodium, peut fondre à une température assez basse, voisine de  $+ 140^{\circ}$ . Il fournit alors un liquide incolore, un peu épais, se prêtant très bien à des essais d'électrolyse.

L'expérience peut se faire dans le tube en U que nous avons décrit plus haut, et l'on recueille au pôle positif un gaz se combinant au silicium avec incandescence. Seulement le fluorhydrate fondu se boursoufle beaucoup sous l'action du courant, une partie se dégage par les tubes abducteurs. De plus, à cette température de  $+ 140^{\circ}$ , le platine est très fortement attaqué, et nous avons dû arrêter la décomposition, de peur de mettre hors d'usage notre appareil en platine.

Si l'on fait plonger des fils de platine amenant le courant de 10 éléments Bunsen dans du fluorhydrate de fluorure de potassium, maintenu liquide dans une capsule de platine, on voit les gaz se dégager en abondance à chaque pôle, et, lorsqu'ils sont en contact, produire aussitôt, même à l'obscurité, une petite détonation. Les fils de platine sont rongés en quelques minutes.

A propos de la disposition même de notre appareil en platine servant à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, il était à prévoir que l'on pourrait faire, au point de vue physique, l'objection suivante : N'est-il pas à craindre que le courant, au lieu de traverser le liquide à électrolyser, ne passe entre la tige et la paroi de platine, et que, dans chaque branche du tube en U, il ne se dégage un mélange des deux gaz fluor et hydrogène ?

Pour répondre à cette objection, nous avons toujours eu soin que l'extrémité des tiges de platine soit à une distance du fond de l'appareil plus faible que la distance de l'axe du tube à la paroi de platine. Cependant, même lorsque cette précaution n'est pas prise, l'électrolyse de l'acide fluorhydrique fournit toujours au pôle négatif de l'hydrogène pur et au pôle positif un autre gaz dont les propriétés sont entièrement différentes de celle de l'hydrogène.

Si l'on vient, pour se rendre compte de la marche de l'appareil, à électrolyser, dans le tube en U, de l'eau rendue conductrice du courant par de l'acide sulfurique, les résultats sont tout différents. On obtient alors à chaque pôle un mélange d'oxygène et d'hydrogène, non pas dans le rapport des volumes qui correspondent à la composition de l'eau, mais tel que, du côté positif, il y a excès d'oxygène, et, du côté négatif, excès d'hydrogène.

Cette différence entre les deux expériences électrolytiques tient, selon nous, à deux causes. Lorsque l'on électrolyse de l'eau, le mélange d'hydrogène et d'oxygène, formé à chaque pôle, ne se combine pas et se dégage tel quel. Nous verrons plus loin que le gaz actif produit au pôle positif possède la propriété de se combiner à l'hydrogène à froid et à l'obscurité. Par conséquent, dans un semblable mélange, il ne pourra être mis en liberté que l'excès de l'un des deux gaz. Si, du côté négatif, en même temps que de l'hydrogène, il se dégage un peu de fluor, ce dernier prendra aussitôt ce qu'il lui faut d'hydrogène pour régénérer de l'acide fluorhydrique, et il ne sortira par le tube abducteur que l'excès d'hydrogène. Cette action secondaire diminuera alors le rendement, mais permettra d'obtenir des gaz purs à chaque pôle.

La seconde cause qui rend l'électrolyse possible est la suivante.

Quand on a soin d'ajouter dans l'acide fluorhydrique à électrolyser plusieurs grammes de fluorhydrate de fluorure de potassium, qui s'y dissolvent très bien, il se produit sur la paroi de platine, qui se trouve à  $-23^{\circ}$ , un dépôt cristallin d'une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorhydrate de fluorure, dépôt qui forme une gaine solide, à l'intérieur de laquelle l'électrolyse se produit. C'est ce qui explique que dans une seule expérience la tige de platine du pôle positif soit complètement corrodée, tandis que le tube de platine ne perd de son poids qu'une quantité inappréciable. Si, à la place de 6<sup>gr</sup> à 7<sup>gr</sup> de fluorhydrate, nous n'ajoutons dans l'acide à électrolyser que 0<sup>gr,1</sup> de ce sel, la décomposition se produit encore, mais de petites détonations indiquent pendant toute la durée de l'expérience que le fluor et l'hydrogène se recombinent dans l'appareil, et les rendements, dans ce cas, sont excessivement faibles.

On se rend compte de l'existence de cette couche solide, déposée sur la paroi de platine, en démontant l'appareil au milieu d'une expérience, lorsqu'il est encore plongé dans le chlorure de méthyle.

A la suite de ces premières expériences, nous avons fait creuser un tube en forme de V dans un bloc de fluorine, et nous l'avons fermé, comme le petit tube en U de platine, au moyen de bouchons à vis portant les électrodes. Des tubes latéraux servaient aussi au dégagement des gaz. En électrolysant dans cet appareil, à la température de  $+15^{\circ}$ , de l'acide fluorhydrique contenant du fluorure de potassium, les gaz produits à chaque pôle étaient mélangés d'une telle quantité de vapeurs d'acide qu'aucune expérience nette n'était possible. Nous avons essayé alors l'électrolyse du fluorhydrate de fluorure de potassium maintenu liquide à  $+180^{\circ}$ , et en moins d'un quart d'heure la tige de platine du pôle positif était détruite et

l'appareil mis hors de service, seulement le dégagement de fluor était beaucoup plus abondant que dans nos premiers essais.

*Propriétés du gaz recueilli au pôle positif.* — Ainsi que nous venons de le voir précédemment, la décomposition de l'acide fluorhydrique renfermant du fluorhydrate de fluorure de potassium se produit d'une façon continue sous l'action d'un courant électrique. Il se dégage alors : au pôle négatif, un gaz brûlant avec une flamme incolore, et présentant tous les caractères de l'hydrogène ; au pôle positif, un gaz semblant incolore, d'une odeur pénétrante, très désagréable, se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux et irritant rapidement la muqueuse de la gorge et les yeux.

Ce gaz est doué de propriétés très actives.

Pour étudier son action sur les corps solides, il suffit de placer ceux-ci dans un petit tube de verre et de les approcher de l'extrémité du tube de platine voisin de l'électrode positive. On peut aussi répéter ces expériences en mettant de petits fragments des corps à étudier sur le couvercle d'un creuset de platine maintenu auprès de l'orifice du tube abducteur.

Le soufre fond et s'enflamme de suite au contact de ce gaz. Il en est de même du sélénium. Le tellure s'y combine avec incandescence, en produisant d'abondantes fumées. En même temps, ce dernier métalloïde se recouvre d'une couche de fluorure solide qui modère la réaction. Ce fluorure est volatil et très hygroscopique.

Le phosphore prend feu et le tube dans lequel se fait l'expérience, fermé avec le doigt, puis retourné sur le mercure, fournit un gaz absorbable par l'eau, oxyfluorure ou pentafluorure, et un gaz absorbable par la potasse seulement, trifluorure de phosphore.

L'arsenic et l'antimoine en poudre se combinent à ce corps gazeux avec incandescence. Dans le cas de l'arsenic, en prolongeant l'expérience quelques minutes, il se condense sur la partie froide du tube un liquide fumant, incolore, présentant les propriétés du trifluorure d'arsenic. Ce liquide dissout l'iode, attaque le verre à chaud, est décomposé par l'eau et l'on peut ensuite précipiter l'arsenic de cette dissolution par l'hydrogène sulfuré.

Un fragment d'iode mis en présence du gaz s'y combine avec une flamme pâle en perdant sa couleur. Dans une atmosphère de vapeurs d'iode, le gaz brûle avec flamme. La vapeur de brome perd aussi sa couleur foncée, et la combinaison se produit parfois avec détonation.

Le carbone amorphe non calciné prend feu à son contact, dès la température ordinaire.

Le silicium cristallisé, à froid, devient incandescent au contact de ce gaz; il brûle alors avec beaucoup d'éclat, parfois avec étincelles. Le tube bouché avec le doigt et porté sur la cuve à eau indique la formation d'un gaz absorbable par l'eau avec dépôt de silice. L'expérience peut être faite différemment. On adapte à l'extrémité du tube abducteur un petit tube de platine deux fois recourbé à angle droit et rempli de cristaux de silicium, puis on recueille le gaz sur le mercure; il fournit tous les caractères du fluorure de silicium. Si l'on arrête la réaction avant la disparition totale du silicium, on voit que les fragments qui restent sur la lame de platine ont été fondus.

Le bore pur préparé par l'acide borique et le magnésium devient rapidement incandescent, et le gaz produit fume fortement à l'air.

Nous avons vu précédemment que, lorsque l'acide fluorhydrique n'était pas en assez grande quantité dans l'appareil en

platine, les gaz isolés dans chaque branche, hydrogène et gaz actif, se recombinaient aussitôt en produisant une violente détonation. L'expérience étant en marche, il suffit, du reste, d'intervertir le sens du courant pour amener de suite cette détonation. Aussitôt que l'hydrogène se trouve au contact du gaz actif, la combinaison s'effectue. Comme, dans cette expérience, on pouvait craindre que la réaction ne fût due à la présence du platine, nous l'avons répétée en opérant de la façon suivante : un tube à entonnoir, tel que ceux que l'on emploie pour la tubulure médiane d'un flacon de Woolf, était retourné et laissait échapper un courant continu d'hydrogène. La vitesse du courant dans la partie évasée du tube était donc assez faible. On approche, à la température ordinaire, l'orifice de ce tube à entonnoir, toujours retourné, de l'extrémité de l'ajutage en platine du pôle positif. Aussitôt une légère détonation a lieu et l'hydrogène s'enflamme. Il faut avoir soin, à ce moment, de bien refroidir le tube en U de façon que le gaz actif n'entraîne pas un excès de vapeurs acides. On peut encore, un instant avant de faire l'expérience, chauffer légèrement avec une flamme l'extrémité du petit tube de platine pour chasser l'acide fluorhydrique qui a pu s'y condenser.

Les métaux sont, en général, attaqués avec beaucoup moins d'énergie que les métalloïdes; cela tient à la non-volatilité des combinaisons formées, la petite quantité de fluorure métallique produit empêchant l'attaque d'être plus profonde.

Le potassium et le sodium froids deviennent incandescents et fournissent les fluorures correspondants. Il en est de même du calcium pur qui s'entoure de suite d'une gaine blanche de fluorure insoluble.

Le magnésium et l'aluminium sont attaqués superficiellement, mais l'attaque ne paraît pas être énergique. Si l'alumi-

niium est maintenu au rouge sombre, la combinaison se produit avec une vive incandescence. Le résidu examiné ensuite au microscope est formé de petits globules métalliques fondus recouverts d'une couche transparente de fluorure d'aluminium.

Le fer et le manganèse, réduits en poudre et légèrement chauffés, brûlent avec étincelles.

Le plomb est attaqué à froid avec formation de fluorure blanc. Il en est de même de l'étain bien décapé dont l'attaque est activée par une faible élévation de température.

En présence du mercure, absorption complète, à la température ordinaire, avec formation de protofluorure de mercure, de couleur jaune clair. Cette substance recueillie et chauffée dans un petit tube de verre fournit du mercure et du fluorure de silicium.

L'argent légèrement chauffé se recouvre d'une couche de fluorure, de couleur brune et d'aspect satiné, soluble dans l'eau.

A froid, l'or et le platine ne sont pas attaqués. Chauffé à une température de 300° à 400°, le platine se recouvre, en présence de ce gaz, d'une poussière de couleur marron. Ce composé, porté au rouge sombre, se détruit en laissant du noir de platine et régénérant un gaz capable de se combiner au silicium froid avec incandescence. L'or produit une réaction identique.

L'iodure de potassium solide, mis au contact de ce gaz, noircit aussitôt. L'iode mis en liberté peut être dissous par le chloroforme ou le sulfure de carbone, qui prennent de suite une coloration foncée. L'iodure de plomb et l'iodure de mercure sont décomposés avec incandescence. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'iode, qui sont aussitôt transformées en fluorure, en même temps qu'il se produit du fluorure de plomb blanc dans le premier cas, et du fluorure de mercure jaune dans le second.

Un morceau de chlorure de potassium fondu est attaqué à froid avec dégagement de chlore. L'odeur de ce dernier gaz est très nette. On peut démontrer sa présence de la façon suivante : on enlève avec précaution le fragment de chlorure solide, puis on décante lentement le gaz dans un tube à essai plus grand. Quelques centimètres cubes d'eau distillée sont agités dans ce second tube et le liquide obtenu décolore une solution étendue de sulfate d'indigo, dissout de minces lames d'or et donne, en présence d'azotate d'argent acide, un précipité blanc, cailleboté, noircissant à la lumière, soluble dans l'ammoniaque, les cyanures et les hyposulfites alcalins. On sait que le fluorure d'argent est très soluble dans l'eau et les acides.

Le chlorure d'argent sec jaunit au contact de ce gaz.

Le bromure de potassium est décomposé, avec dégagement abondant de vapeurs de brome.

Le pentachlorure de phosphore est décomposé avec flamme ; il se produit d'épaisses fumées blanches.

Un cristal d'iodoforme prend feu au contact du gaz ; dégagement de vapeurs d'iode.

Le sulfure de carbone en présence de ce corps gazeux s'enflamme aussitôt.

Tous les composés organiques hydrogénés sont violemment attaqués. Un morceau de liège, placé auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonise aussitôt et s'enflamme. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole prennent feu à son contact.

L'eau est décomposée à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone. Pour faire cette expérience, on place l'extrémité de chaque tube abducteur de notre appareil dans une capsule de platine à moitié remplie d'eau. Des tubes à essais retournés et contenant de l'eau permettent de recueillir les gaz

qui se dégagent à chaque électrode. Il est très important que les deux petits tubes de platine plongent dans le liquide de quantités égales ; sans quoi les niveaux de l'acide fluorhydrique dans l'appareil ne sont plus sur un même plan horizontal, et les gaz produits à chaque pôle se recombinent avec explosion. Cette explosion, souvent assez forte, peut projeter de l'acide fluorhydrique sur l'opérateur, et, d'une façon invariable, elle réduisait en petits éclats les tubes à essais que souvent nous tenions entre les doigts.

Lorsque cette expérience est bien conduite, il se dégage au pôle négatif, comme nous l'avons dit plus haut, de l'hydrogène ne renfermant que des traces d'acide fluorhydrique. Au pôle positif, on recueille un gaz n'ayant pas d'action bien sensible sur le verre, n'agissant pas sur le silicium, enflammant une allumette qui ne présente plus qu'un point en ignition, absorbable entièrement par le pyrogallate de potasse, brunissant le papier à l'oxyde de thallium et colorant en bleu la solution d'iodure de potassium amidonné. Ce gaz est de l'ozone. Nous sommes en présence d'une nouvelle réaction qui produit l'oxygène à froid, et, comme dans les décompositions faites à basse température (permanganate de potassium et bioxyde de baryum), cet oxygène est ozonisé. En même temps, si l'on examine l'eau de la capsule de platine, on reconnaît facilement qu'elle renferme de l'acide fluorhydrique.

Ainsi, sous l'action de ce nouveau corps gazeux, l'eau froide a été décomposée ; il s'est formé de l'acide fluorhydrique et il s'est dégagé de l'oxygène ozonisé.

Si nous répétons la même expérience en remplaçant l'eau de la capsule de platine voisine du pôle positif par du tétrachlorure de carbone, et le tube de verre par une petite éprouvette en fluorine, nous obtenons un dégagement régulier d'un gaz se com-

binant au mercure, lentement absorbable par l'eau, et qui présente tous les caractères du chlore. Le chlorure de carbone nous présente donc un intéressant phénomène de substitution, le gaz produit au pôle positif déplaçant le chlore de ce composé.

*Discussion de l'expérience.* — Voyons maintenant quelles sont les conclusions que nous pouvons tirer de cette action du courant sur l'acide fluorhydrique additionné de fluorure de potassium.

On peut faire, en effet, diverses hypothèses sur la nature du gaz dégagé au pôle positif ; la plus simple serait que l'on se trouve en présence du fluor ; mais il serait possible, par exemple, que ce fût un perfluorure d'hydrogène ou même un mélange d'acide fluorhydrique et d'ozone assez actif pour expliquer l'action si énergique que ce gaz exerce sur le silicium cristallisé.

Nous nous étions assuré, dès nos premières expériences sur l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, que le fluorhydrate de fluorure employé ne renfermait ni acide azotique, ni chlore. D'ailleurs, une petite quantité de chlorure eût-elle été mélangée au fluorure de potassium, qu'on aurait encore obtenu de l'acide fluorhydrique pur. La différence entre le point d'ébullition de l'acide chlorhydrique — 80° et celui de l'acide fluorhydrique + 19°,5 est trop grande pour qu'il puisse rester une trace d'acide chlorhydrique en présence d'un grand excès d'acide fluorhydrique liquide.

Pour démontrer que le gaz recueilli dans nos expériences n'est pas un mélange d'ozone formé à basse température et de vapeurs d'acide fluorhydrique, on a préparé de l'oxygène ozonisé dans l'appareil de M. Berthelot, à une température de — 18°. L'effluve était produite au moyen d'une forte bobine, actionnée par 4 éléments Bunsen. L'ozone était amené ensuite dans un

petit récipient de platine contenant de l'acide fluorhydrique liquide à  $-20^{\circ}$ . Le mélange gazeux que l'on obtient dans ces conditions n'agit pas sur l'iode, le soufre, le chlorure de potassium fondu ni sur le silicium cristallisé.

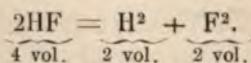
Ainsi un mélange d'ozone préparé à  $-18^{\circ}$  et de vapeurs d'acide fluorhydrique ne donne aucune des réactions indiquées plus haut.

Du reste, dans notre électrolyse de l'acide fluorhydrique, nous avons produit souvent un semblable mélange d'ozone et de vapeurs acides lorsque l'acide employé renfermait encore une petite quantité d'eau. Dans ce cas, au début de la décomposition, lorsque, au pôle positif, il se dégagait de l'ozone (ozone obtenu parfois à  $-50^{\circ}$ ), jamais le silicium n'a été attaqué.

Dans une de nos expériences, nous avons ajouté une très petite quantité d'eau à l'acide; aussitôt nous avons eu au pôle positif, à une température de  $-45^{\circ}$ , un abondant dégagement d'ozone, ne ternissant pas le silicium, n'agissant à froid ni sur l'iode, ni sur le soufre, ni sur le chlorure de potassium fondu.

L'hypothèse que le gaz actif serait un mélange d'ozone et de vapeurs d'acide fluorhydrique doit donc être écartée.

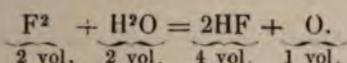
Ce gaz pourrait être une combinaison d'hydrogène et de fluor plus fluorée que l'acide fluorhydrique. En un mot, ne se trouverait-on pas en présence d'un perfluorure d'hydrogène. On peut démontrer que le gaz obtenu dans nos expériences n'est pas une combinaison d'hydrogène et de fluor de la façon suivante. Admettons pour un instant que, sous l'action du courant, l'acide fluorhydrique se dédouble en hydrogène et en fluor.



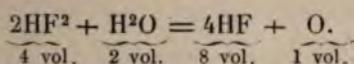
Si nous recueillons dans de l'eau le gaz produit à chaque pôle,

nous pourrions mesurer l'hydrogène formé au pôle négatif. Nous n'obtiendrions pas le gaz actif au pôle positif ; mais, comme nous l'avons vu précédemment, l'eau sera décomposée et il se dégagera de l'oxygène. Or, la décomposition sera différente suivant que nous ferons agir sur l'eau le fluor ou un perfluorure de formule  $\text{HF}^2$  par exemple.

Dans le cas du fluor, nous aurons :



Dans l'hypothèse d'un perfluorure :



Le volume d'oxygène mis en liberté doit être le même dans les deux réactions, mais la quantité d'acide fluorhydrique produite est double dans la seconde, de telle sorte que si nous pouvions titrer cet acide fluorhydrique qui se dissout dans l'eau, au moment de la décomposition de ce liquide, la proportion varierait du simple au double, suivant que nous serions en présence du fluor ou d'un bifluorure d'hydrogène.

Cette expérience était assez délicate à réaliser. Nous avons vu plus haut, à propos de la décomposition de l'eau par le gaz produit au pôle positif quelles étaient les précautions à prendre pour maintenir les niveaux de l'acide fluorhydrique sur un même plan horizontal dans les deux branches du tube en U.

On commençait par laisser fatiguer la pile, de façon à avoir un courant bien constant et ne dépassant pas 16 ampères. Lorsque l'appareil avait marché pendant environ une heure, on remplissait complètement le cylindre de verre de chlorure de méthyle, et l'on amenait la température à environ  $-40^\circ$ , en activant son évaporation.

Deux tubes en verre, gradués en dixièmes de centimètre cube, avaient été, la veille, recouverts d'une couche de vernis, à l'intérieur et à l'extérieur, au moyen d'une solution alcoolique de gomme laque. Un courant d'air sec avait entraîné toute la vapeur d'alcool.

Ces tubes étaient remplis d'eau distillée et chacun d'eux retourné sur une capsule de platine contenant de l'eau. A un moment donné, les deux tubes étaient disposés en même temps au-dessus des ajutages de platine. On recueillait les gaz se dégageant à chaque pôle ; puis, sans arrêter le courant, on enlevait simultanément les tubes gradués maintenus verticaux dans les capsules de platine.

On lisait le volume gazeux recueilli à chaque pôle, on levait les tubes de façon à laisser couler le liquide qu'ils contenaient ; on rinçait chacun d'eux avec quelques centimètres cubes d'eau distillée et, après addition d'une goutte de phtaléine du phénol, l'acide fluorhydrique était titré dans chaque capsule de platine. Il n'y avait pas eu de contact entre le verre et l'acide fluorhydrique, car après lavage à l'alcool, les tubes n'étaient pas dépolis.

L'hydrogène qui s'était dégagé au pôle négatif s'était chargé d'une certaine quantité de vapeurs d'acide fluorhydrique ; on peut admettre, la température de l'appareil étant uniforme, que la quantité d'acide ainsi entraînée est la même à chaque pôle, de sorte que, si nous retranchons le poids de l'acide entraîné par l'hydrogène de celui formé au pôle positif, nous aurons très approximativement l'acide fluorhydrique produit par la décomposition de l'eau.

Voici les résultats de cette expérience :

Au pôle +, gaz ramené à 0° et à 760 <sup>mm</sup> .....	9,6
Au pôle —, gaz ramené à 0° et à 760 <sup>mm</sup> .....	23,0

	Divisions.
Au pôle +, le liquide titrait.....	153
Au pôle —, le liquide titrait.....	33

Or 107 divisions de la liqueur alcaline correspondent à 0<sup>sr</sup>,1 d'acide sulfurique, c'est-à-dire à 0<sup>sr</sup>,040816 d'acide fluorhydrique; par suite, si nous cherchons quelle a été la quantité d'acide fluorhydrique produite au pôle positif par la décomposition de l'eau, nous voyons qu'à

$$153 - 33 = 120 \text{ divisions,}$$

correspondent

$$\frac{120 \times 0,040816}{107} = 0,0467 \text{ d'acide fluorhydrique.}$$

Comparons maintenant les volumes gazeux recueillis à chaque pôle. Nous voyons que les chiffres 9<sup>cc</sup>,6 et 23<sup>cc</sup> ne varient pas du simple au double. La moitié de 23 est de 11,5; nous avons donc une différence de 11,5 — 9,6 = 1,9. Cela tient à ce que, ainsi que nous l'avons démontré précédemment, le gaz recueilli au pôle positif est de l'oxygène ozonisé, de l'oxygène condensé. Si nous prenons en effet le volume 23<sup>cc</sup> comme étant celui du fluor produit au pôle positif, volume qui sera alors égal à celui de l'hydrogène, nous allons pouvoir calculer la quantité d'acide fluorhydrique formé et voir si elle correspond à la quantité trouvée expérimentalement :

$$23^{\text{cc}} \text{ de fluor pèseraient } 0^{\text{sr}},03948,$$

ce qui correspondrait à

$$0^{\text{sr}},0415 \text{ d'acide fluorhydrique.}$$

Dans le cas où le gaz dégagé au pôle positif aurait pour formule HF<sup>2</sup>, 23<sup>cc</sup> de ce gaz produiraient

$$0,0830 \text{ d'acide fluorhydrique.}$$

En titrant la solution du pôle positif, nous avons trouvé qu'elle contenait 0,0467 d'acide fluorhydrique, ce qui se rapproche beaucoup plus du premier chiffre que du second. D'après cette expérience, le gaz actif serait bien le fluor et non un bifluorure d'hydrogène.

D'ailleurs, nous pouvons démontrer d'une autre façon que le gaz obtenu ne renferme pas d'hydrogène. Faisons passer ce corps gazeux sur du fer maintenu au rouge. Dans le cas du

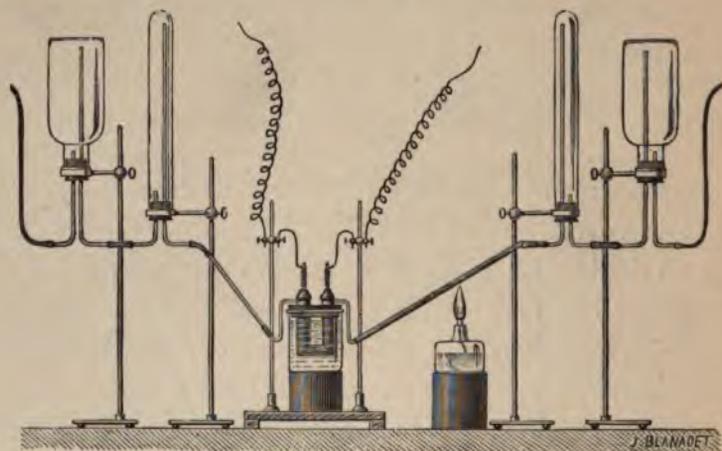


FIG. 8.

fluor, le gaz doit s'absorber entièrement ; si nous avons préparé, au contraire, une combinaison de fluor et d'hydrogène, ce dernier gaz sera mis en liberté et pourra être recueilli dans une atmosphère d'anhydride carbonique dont on se débarrassera toujours facilement au moyen d'une solution de potasse.

Voici comment, sur le conseil de M. Berthelot, l'expérience a été disposée. A la suite du tube de platine (*fig. 8*), par lequel le gaz actif se dégage, on place un tube de même métal de 0<sup>m</sup>,20 de longueur, réuni au précédent par un pas de vis, et rempli de

petits fragments de fluorure de potassium absolument sec. Ce composé retient très bien les vapeurs d'acide fluorhydrique, qui produisent avec lui du fluorhydrate de fluorure de potassium. Un autre tube de platine de même longueur, s'ajustant à frottement doux sur le précédent et renfermant un faisceau de fils de fer, a été taré avant l'expérience. A ce dernier tube métallique se trouve réuni, au moyen d'une jointure en caoutchouc, un grand tube à essai en verre, puis un flacon, tous deux retournés et remplis d'anhydride carbonique pur. Cette partie de l'appareil a été traversée pendant cinq à six heures par un courant rapide d'anhydride carbonique pur et sec. Le gaz sortant a été analysé : 100<sup>cc</sup> ne donnaient, après absorption par une solution de potasse, qu'une très petite bulle d'air dont le volume était négligeable.

Du côté de l'hydrogène, on a disposé un tube à essai et un flacon de 1<sup>m</sup>, réunis par des tubes de verre retournés et également pleins d'anhydride carbonique pur. Chaque extrémité de l'appareil est en communication avec l'air par un tube de caoutchouc de 2<sup>m</sup> dont l'ouverture est relevée et placée au-dessus du niveau de l'anhydride carbonique dans les flacons. Grâce à ce dispositif, il est possible de recueillir sans pression et séparément les gaz qui se dégagent de l'appareil en platine, tant au pôle négatif qu'au pôle positif.

Lorsque toutes ces précautions sont prises, on fait passer le courant de 20 éléments Bunsen dans l'acide fluorhydrique entouré de chlorure de méthyle et refroidi à  $-50^{\circ}$  par un rapide courant d'air. Le tube de platine contenant le fer est chauffé aussitôt au rouge sombre, et l'on remarque, au travers du platine, par l'incandescence qui se produit à l'intérieur, la forme des fils de fer brûlant dans le gaz. On laisse la décomposition électrolytique se produire pendant dix minutes, en remplaçant le chlo-

rure de méthyle s'il y a besoin. L'expérience est ensuite arrêtée; on démonte l'appareil et l'on pèse le tube de platine renfermant le fluorure de fer. Ce dernier se trouve à l'état de fluorure cristallisé d'un blanc légèrement verdâtre à la surface des fils métalliques; il s'est produit aussi une petite quantité de fluorure de platine. On transporte alors sur la cuve à eau les deux parties de l'appareil remplies d'anhydride carbonique et l'on absorbe ce gaz par une solution de potasse. Le gaz restant est mesuré et analysé.

*Première expérience.*

Dans notre première expérience, le poids du fer avait augmenté de  $0^{\text{gr}},130$ ; le gaz venant du pôle négatif renfermait (ramené à  $0^{\circ}$  et à  $760^{\text{mm}}$ )  $78^{\text{cc}}$  d'hydrogène, brûlant avec une flamme pâle sans détonation.

L'appareil rempli d'anhydride carbonique placé au pôle positif n'a laissé comme résidu, après action de la potasse, que  $10^{\text{cc}},2$  d'un gaz incombustible renfermant environ un cinquième d'oxygène. Ce volume d'air représente à peu près le volume intérieur des deux tubes de platine employés qui ont été adaptés, remplis d'air, à l'appareil producteur de fluor.

L'analyse de ce gaz a donné :

Sur la cuve à eau.....	<sup>cc</sup> 10, 2
Après action de la potasse.....	10, 2
Après action du pyrogallate de potasse.....	8, 0

D'autre part,  $78^{\text{cc}}$  d'hydrogène pèsent  $0^{\text{gr}},006942$ , ce qui, multiplié par le poids atomique du fluor 19, donnerait comme poids du fluor mis en liberté  $0^{\text{gr}},132$ .

L'expérience nous a donné  $0,130$ .

Le tube à essai retourné qui se trouvait du côté du pôle positif ne présentait pas trace d'humidité et n'a pas été attaqué.

En résumé, le gaz actif privé d'acide fluorhydrique par le

fluorure de potassium a été entièrement absorbé par le fer porté au rouge sombre, sans dégagement d'hydrogène, et il a fourni un poids de fluorure de fer correspondant très sensiblement au poids du fluor, d'après le volume d'hydrogène dégagé.

*Seconde expérience.*

Poids du tube de platine + faisceaux fils de fer..	29,339 <sup>gr.</sup>
Poids du tube après l'expérience.....	29,477
	<hr/>
	0,138

Après absorption de l'acide carbonique par la potasse, on a recueilli :

Au pôle négatif :

Hydrogène ramené à 0° et à 760 <sup>mm</sup> .....	80,01 <sup>cc</sup>
--	---------------------

Au pôle positif :

Gaz mesuré sur la cuve à eau.....	11,40
Après action de l'acide pyrogallique.....	9,10

80<sup>cc</sup>,01 d'hydrogène pèsent 0<sup>gr</sup>,00712, ce qui, multiplié par 19, poids atomique du fluor, nous fournit 0,134.

Comme dans l'expérience précédente, le poids du fluorure de fer obtenu correspond à celui de fluor calculé d'après le volume de l'hydrogène produit et après passage du gaz sur le fer maintenu au rouge on n'a pas recueilli d'hydrogène.

*Le gaz que nous avons produit au pôle positif de notre appareil est donc bien le fluor.*

En résumé, le fluor est un corps gazeux, possédant une activité chimique supérieure à celle de tous les autres corps simples connus. A cause de ses puissantes affinités, il permettra évidemment d'importantes réactions. S'il n'avait pas encore été isolé, il est assez curieux de reconnaître que, grâce à l'étude de ses composés, sa place était marquée depuis longtemps

dans la classification naturelle des métalloïdes. Les essais tentés jusqu'ici pour l'obtenir avaient fait prévoir quelques-unes de ses principales propriétés. Le jour où, par l'expérience, nous arrivons enfin à le retirer d'une de ses combinaisons, on s'aperçoit qu'il ne peut occuper que la place indiquée, en tête de la famille du chlore, et la classification des métalloïdes, établie par Dumas, se trouve encore une fois complètement justifiée.

---

## CHAPITRE II.

### NOUVEAUX APPAREILS PRODUCTEURS DE FLUOR.

---

Dans de nouvelles recherches, nous avons tenu à étudier avec plus de détails l'action du fluor sur un certain nombre de corps simples et de corps composés. Pour cela, nous avons dû modifier notre premier appareil, lui donner des dimensions beaucoup plus grandes, et faire tous nos efforts pour préparer le fluor à l'état de pureté.

Cette préparation s'est toujours faite par voie électrolytique; tous nos essais entrepris pour obtenir le fluor par un procédé chimique ont échoué. Nous estimons cependant que l'on pourrait y arriver, soit par la décomposition d'un fluorure d'or ou de platine, le jour où l'on saura préparer ces composés par voie détournée, soit par la dissociation d'un perfluorure susceptible d'être produit à basse température. L'étude complète des fluorures de manganèse, de plomb, de cuivre, de cérium, celle des fluorures doubles de platine et de phosphore, analogues aux composés découverts par Schützenberger <sup>(1)</sup>, mériteraient d'être reprises à ce point de vue et fourniraient peut-être d'importants résultats. Nous ajouterons aussi, à ce propos, qu'il serait facile d'électrolyser, dans un vase de fluorine, le fluorure d'argent

(1) SCHUTZENBERGER. Sur une nouvelle classe de composés platiniques, *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XXI, p. 350; 1870.

qui fond, d'après nos recherches, à la température de  $435^{\circ}$ , et qui conduit très bien le courant électrique.

Nous tenions à modifier notre premier appareil afin d'obtenir des rendements plus élevés, dans le but de déterminer d'abord les constantes physiques du fluor : densité, couleur, spectre, point d'ébullition, etc., et nous donnerons, dans un autre chapitre, les résultats obtenus.

De plus, dans de nouvelles expériences que nous exposerons plus loin, nous avons surtout cherché à obtenir des combinaisons par voie directe, c'est-à-dire en fixant le fluor sur les corps simples et sur les corps composés, substances qu'il avait été impossible de préparer jusqu'ici.

Nous nous sommes astreint à répéter souvent la même expérience; aussi avons-nous eu l'occasion de manier, dans ces recherches, plusieurs centaines de litres de gaz fluor. Lorsque l'on opère avec des corps gazeux et qu'il s'agit d'obtenir des liquides ou des corps condensés, les rendements sont très faibles, et, ainsi que nous le verrons plus loin, la préparation du fluor, comme la plupart des expériences de physique, est toujours délicate et demande beaucoup de soins.

Si cette deuxième série de recherches était peut-être moins entraînante que la première, nous avons pensé qu'elle était tout aussi utile, et nous estimons qu'il était indispensable de compléter l'étude de ce nouveau corps simple, le plus actif de tous ceux que nous possédons.

FLUORHYDRATES DE FLUORURE DE POTASSIUM. — Avant de reprendre cette étude, nous avons tenu à établir tout d'abord quels pouvaient être les composés que produisait le fluorure de potassium en présence de quantités variables d'acide fluorhydrique.

Lorsque, dans de l'acide fluorhydrique anhydre, on projette

du fluorhydrate de fluorure de potassium bien sec et en poudre, ce dernier disparaît avec rapidité et le liquide s'échauffe. En agitant le tout, on peut aisément dissoudre, en quelques instants, 5 à 6<sup>gr</sup> de fluorhydrate dans 10<sup>gr</sup> d'acide. Si l'on refroidit ensuite le mélange à  $-23^{\circ}$ , une partie cristallise. Les cristaux blancs, séparés de l'acide, sont essorés rapidement, entre des feuillets secs de papier à filtrer, et placés ensuite dans un tube de platine fermé par un bouchon de liège paraffiné. Un poids donné de ce composé, dissous dans l'eau distillée contenue dans une capsule de platine, fournit par titrage, en présence d'une goutte de phtaléine du phénol, la quantité d'acide que renferme la combinaison.

On voit ainsi que ces cristaux correspondent à la formule  $KF, 3HF$ . D'ailleurs, il est facile d'obtenir ce composé en prenant les poids de fluorhydrate et d'acide correspondant à la formule précédente. On les mélange avec précaution, de façon à éviter une élévation brusque de température, puis on porte le creuset de platine fermé dans un bain d'huile et l'on élève la température jusqu'à  $+85^{\circ}$ , c'est-à-dire bien au-dessus du point d'ébullition de l'acide fluorhydrique. Il ne se dégage pas de vapeurs acides et l'on obtient alors un liquide absolument limpide qui, par refroidissement, commence à cristalliser vers  $68^{\circ}$  et se prend à froid en une masse très dure de cristaux enchevêtrés.

L'analyse de ce produit de synthèse a conduit aussi à la formule  $KF, 3HF$ . Ces cristaux attirent l'humidité avec une grande énergie et émettent d'une façon constante des vapeurs d'acide fluorhydrique dans l'air humide. Mis au contact de l'eau, ils se dissolvent rapidement et, d'après M. Guntz <sup>(1)</sup>, se décomposent

(1) GUNTZ. Sur les chaleurs de formation des fluorures de potassium, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 256; 1883.

alors en acide et fluorure; cette dissolution produit un froid assez intense. Chauffés, ils se dédoublent en acide fluorhydrique et fluorure de potassium.

Maintenu en fusion à la température de  $100^{\circ}$ , ce sel ne réagit pas sur le silicium cristallisé; mais chauffé brusquement, un semblable mélange devient incandescent et produit un violent dégagement de fluorure de silicium.

Le sel fondu attaque énergiquement la silice et décompose les carbonates.

A froid, ce trifluorhydrate est dédoublé instantanément par l'acide sulfurique monohydraté, avec dégagement tumultueux d'acide fluorhydrique. Une réaction très énergique se produit lorsqu'on laisse tomber des cristaux de ce composé dans une solution concentrée d'ammoniaque ou de potasse.

En variant les proportions de fluorhydrate et d'acide on peut obtenir, de même, le composé  $\text{KF}, 2\text{HF}$ , qui est liquide à la température de  $+105^{\circ}$  et qui donne à froid une masse cristalline dont les propriétés sont analogues à celles du composé précédent.

On a vérifié, au moyen de titrages, la formule énoncée ci-dessus.

Nous estimons que ces combinaisons riches en acide fluorhydrique, pouvant être maintenues liquides aux températures de  $+65^{\circ}$  et  $+105^{\circ}$ , permettront, dans certains cas, de faire réagir l'acide fluorhydrique avec facilité sur un certain nombre de composés minéraux et organiques.

Ces différents composés doivent être considérés comme analogues aux chlorhydrates de chlorures alcalins de M. Berthelot ou aux sels ammoniacaux à plusieurs molécules d'ammoniaque étudiés par M. Troost. Cependant nous ferons remarquer que le trifluorhydrate possède une certaine stabilité. L'expérience suivante le démontre suffisamment. Si l'on vient à maintenir

dans le vide le composé KF, 3HF, le manomètre, dans l'espace de douze heures, ne baisse que de  $0^m,01$ . Dans l'air sec à la température de  $15^{\circ}$ , la décomposition est donc plus lente encore. Il n'en est plus de même en présence de l'humidité, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Le fluorure de potassium se combine donc à l'acide fluorhydrique en différentes proportions. On connaît maintenant les composés suivants :

KF, HF

KF, 2HF

KF, 3HF

L'existence de ces deux derniers composés solides à  $-23^{\circ}$ , en présence d'un excès d'acide fluorhydrique, nous explique pourquoi les tiges de platine servant d'électrodes sont usées beaucoup plus vite que les cylindres verticaux qui forment l'appareil. Ces composés, très peu solubles dans l'acide fluorhydrique anhydre, se déposent sur le métal et forment une gaine au milieu de laquelle se trouve une solution liquide de fluorure dans l'acide fluorhydrique. Cette dernière solution est seule électrisée. Au contraire, la tige de platine positive s'échauffe par le passage du courant et s'attaque au contact du fluor en fournissant du fluorure de platine qui est ensuite décomposé.

#### NOUVEL APPAREIL EN PLATINE.

Ayant eu besoin, dans nos nouvelles recherches, de produire une quantité assez considérable de fluor, nous avons donné à notre ancien appareil des dimensions beaucoup plus grandes. Le tube en U en platine, dans lequel se produit l'électrolyse, a une capacité de  $160^{\text{cc}}$ , et peut contenir pendant la préparation

environ 100<sup>cc</sup> d'acide fluorhydrique. La disposition des bouchons (*fig. 9*) restait à peu près la même que dans l'appareil employé dans nos précédentes recherches. Ils étaient formés d'un cylindre de fluorine entouré d'une feuille épaisse de platine portant le pas de vis qui devait les fixer à l'intérieur du tube. Les tiges de platine servant d'électrodes traversaient les

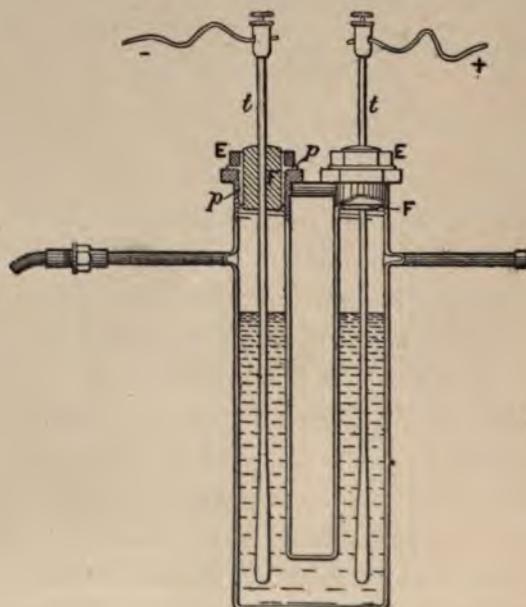


FIG. 9.

cylindres de fluorine qui les isolaient complètement de l'appareil. Le haut de chaque branche du tube en U, ainsi que la partie supérieure des bouchons en fluorine, étaient munis d'écrous en laiton, au moyen desquels on pouvait ouvrir ou fermer l'appareil. Une fermeture hermétique était obtenue en écrasant une bague de plomb entre les deux rebords métalliques supportés, l'un par le bouchon et l'autre par le tube. Les électrodes étaient

en platine pur, bien que ce métal s'attaque un peu plus vite que l'alliage platine et iridium employé précédemment (1). L'extrémité de chaque tige avait la forme d'une massue pour résister plus longtemps à l'action du fluor.

Comme ce nouvel appareil renferme une quantité assez notable d'acide fluorhydrique, on ne pouvait songer à utiliser tout cet acide dans une journée. Pour le conserver, on fermait chaque tube abducteur latéral au moyen d'un bouchon métallique à vis, et l'appareil était placé ensuite dans un grand vase de verre rempli d'air sec et conservé la nuit dans une cave ou dans une glacière à une température inférieure à  $19^{\circ},5$ , point d'ébullition de l'acide fluorhydrique (2). Il a été possible de garder ainsi pendant plusieurs semaines l'appareil rempli d'acide et prêt à fonctionner.

L'appareil à électrolyse était placé, comme précédemment, dans du chlorure de méthyle (3), maintenu en ébullition tranquille à  $-23^{\circ}$ . Les vases contenant le chlorure de méthyle étaient disposés dans des cylindres de verre renfermant quelques fragments de chlorure de calcium, afin de les entourer d'une couche d'air sec, mauvaise conductrice de la chaleur.

Si l'on veut éviter qu'il ne se produise des détonations à l'intérieur de l'appareil, il faut avoir grand soin d'empêcher

(1) Dans une de nos expériences, nous avons terminé la tige par un petit cylindre d'iridium soudé au platine au moyen du chalumeau oxyhydrique. Le fluor produit dans l'électrolyse attaque l'iridium pur (iridium de la maison Matthey, de Londres) beaucoup plus rapidement que le platine pur ou que l'alliage platine-iridium.

(2) Ce chiffre de  $19^{\circ},5$  a été déterminé avec un thermomètre Baudin parfaitement vérifié. Il est très voisin de celui indiqué par M. Gore ( $19^{\circ},4$ ) dans ses recherches sur l'acide fluorhydrique.

(3) Nous avons pu, dans un certain nombre de nos expériences, remplacer le chlorure de méthyle par un mélange, fait avec soin, de glace pilée et de sel marin en poudre fine bien refroidi. On obtient ainsi facilement une température de  $-25^{\circ}$ . Il faut avoir soin de maintenir l'appareil de platine dans une grande quantité de ce mélange réfrigérant et de le remplacer de temps en temps. On évite ainsi l'action des vapeurs de chlorure de méthyle, action toxique qui produit, à la longue, des céphalalgies intenses.

la rentrée des vapeurs de chlorure de méthyle. Au moment où l'on fait arriver ce liquide dans le cylindre en verre, il se répand une couche gazeuse de ce corps tout autour de l'appareil, et comme, en même temps, le tube de platine est refroidi, il rentre des vapeurs de chlorure de méthyle par les tubes abducteurs. Aussitôt que l'appareil est remis en marche, une détonation se produit. Pour éviter cet accident, dès que l'on arrête le courant électrique, au moment de renouveler le chlorure de méthyle, on fait pénétrer les tubes à hydrogène et à fluor dans des tubes de caoutchouc très longs. Ces tubes portent sur leur trajet un petit appareil à chlorure de calcium et amènent ainsi de l'air sec pris à un mètre au-dessus de l'appareil, en dehors de la cage à tirage, et ne contenant pas de vapeurs de chlorure de méthyle.

Il était indispensable, dans nos nouvelles expériences, d'avoir du fluor absolument pur, c'est-à-dire débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique qu'il entraîne au moment de sa formation.

Pour obtenir ce résultat, nous avons disposé à la suite de l'appareil à électrolyse un petit serpent in de platine d'un volume de 40<sup>cc</sup>, servant de condensateur et maintenu dans du chlorure de méthyle à aussi basse température que possible, environ — 50°. Comme l'acide fluorhydrique bout à 19°,5, la presque totalité de ce composé sera retenue à l'état liquide au fond du serpent in. Le gaz fluor n'entraînera que la faible quantité d'acide correspondant à la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique à — 50°, c'est-à-dire à une température inférieure de 70° à son point d'ébullition.

A la suite de ce petit serpent in on plaçait deux tubes de platine remplis de fragments de fluorure de sodium fondu, sel qui n'attire pas l'humidité et qui doit être préféré au fluorure de potassium. Ce composé s'empare de l'acide fluorhydrique, à la

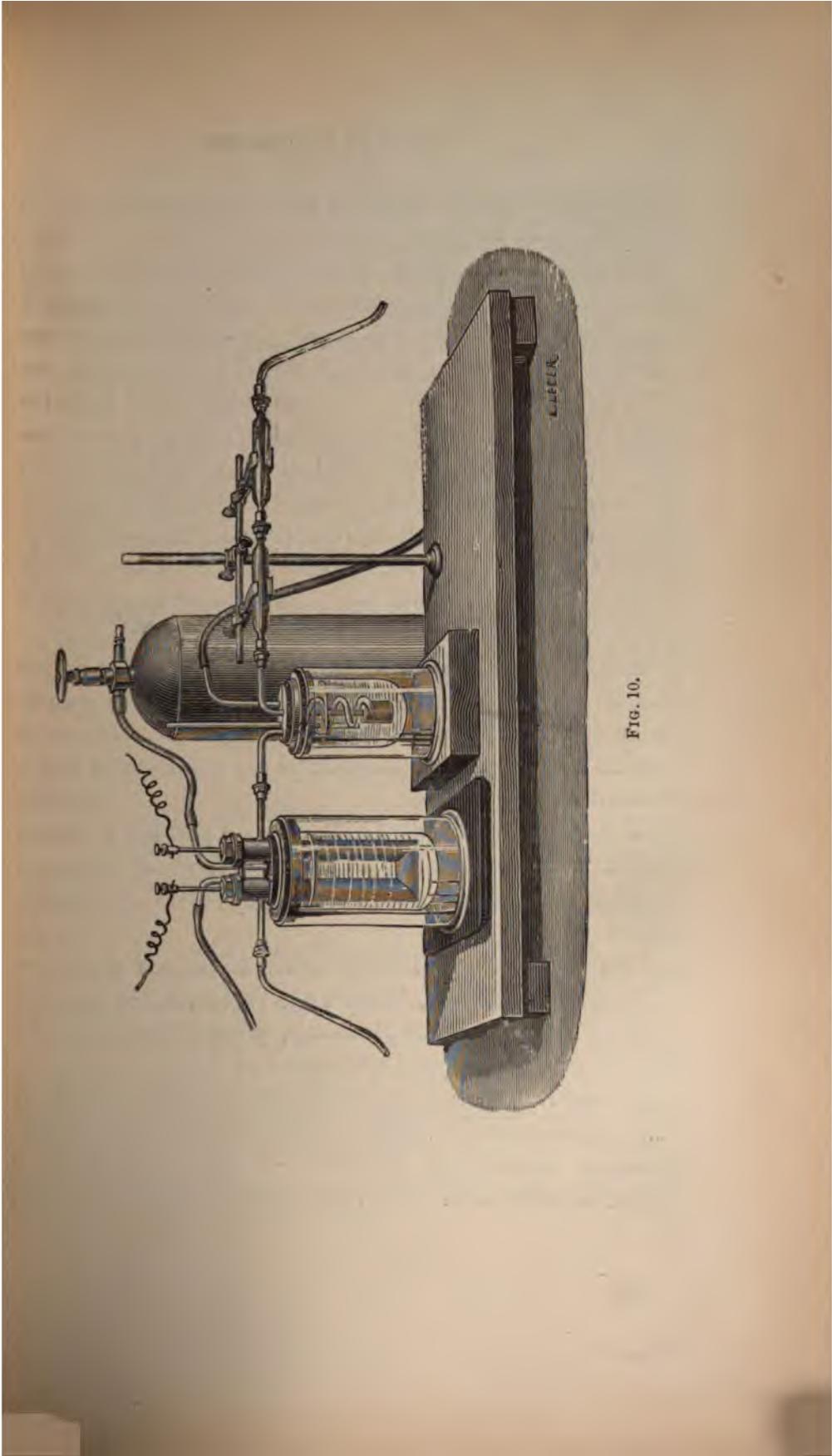


FIG. 10.

L. LITTLE

température ordinaire, avec une grande énergie en formant un fluorhydrate de fluorure.

Les différentes parties de l'appareil (*fig. 10*) sont réunies entre elles au moyen d'écrous et de vis de serrage, entre lesquelles sont écrasées des rondelles de plomb. Aussitôt que le fluor est en contact avec ce métal, l'attaque se produit à froid, et le plomb ne tarde pas à se recouvrir d'une couche blanche de fluorure de plomb. L'aspect de ce fluorure de plomb rappelle celui de la céruse préparée par le procédé hollandais. Et comme la rondelle augmente beaucoup de volume en se transformant en fluorure, on arrive facilement, surtout pour des tubes de petit diamètre, à avoir des fermetures hermétiques.

Ce procédé ne pouvait plus être employé lorsqu'il s'agissait d'un appareil que l'on devait fermer et peser ensuite, ou lorsque le platine pouvait s'échauffer, comme dans la préparation du fluorure de carbone. On utilisait alors des rondelles en mousse d'or agglomérée, mousse poreuse, obtenue par l'action ménagée de l'acide sulfureux sur une solution de chlorure d'or.

La pile employée était la pile Bunsen ; 26 à 28 éléments étaient montés en série, et le courant, avant d'arriver à l'appareil, traversait un ampèremètre et un commutateur Bertin.

Le courant électrique indiquait, dans une de nos expériences, 25 ampères et 52 volts. Aussitôt que l'appareil était placé dans le circuit, l'électrolyse se produisait, et nous n'avions plus aux appareils de mesure que 4 ampères et 38 volts.

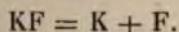
Nous ne reviendrons pas sur les précautions à prendre pour la mise en marche de l'appareil. Nous avons indiqué, précédemment, comment il convenait de préparer et de manier l'acide fluorhydrique pur, qui a toujours été obtenu par la

décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium (1).

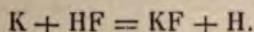
La quantité d'acide employée chaque fois, dans ces nouvelles expériences, était de 90<sup>gr</sup> à 100<sup>gr</sup>; on l'additionnait de 20<sup>gr</sup> à 25<sup>gr</sup> de fluorhydrate de fluorure. Ce mélange était versé dans l'appareil refroidi, puis l'on vissait les bouchons de fluorine et l'on recouvrait leur surface extérieure d'une couche de gomme laque fondue.

Dans nos premières recherches, nous avons établi quelles étaient les conditions physiques dans lesquelles se faisait cette expérience. Cherchons maintenant à nous rendre compte de la façon dont se produit cette électrolyse au point de vue chimique.

Nous avons pensé au début de ces recherches que, sous l'action du courant, le fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique se dédoublait en donnant, au pôle positif du fluor gazeux, et au pôle négatif du potassium.



En vertu d'une réaction secondaire, le potassium, mis en liberté au pôle négatif, décomposait l'acide fluorhydrique et dégageait un volume d'hydrogène correspondant à celui du fluor.



Mais il suffit de suivre attentivement la décomposition, au moyen d'un voltmètre et d'un ampèremètre placés dans le circuit, pour voir que cette réaction n'est pas aussi régulière que la formule précédente semble l'indiquer. En effet, avec notre nouvel appareil, au début de l'électrolyse, la décomposition est

(1) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 13; 1856.

saccadée et elle n'acquiert une régularité relative qu'après une ou deux heures de marche.

Si l'on démonte alors l'appareil, on voit très nettement que la tige de platine sur laquelle le fluor se dégage est fortement corrodée. On trouve aussi au fond du liquide une boue noire, que nous avons d'abord prise pour du platine métallique, mais qui est un composé complexe renfermant, d'après l'analyse, un atome de potassium pour un atome de platine et une notable proportion de fluor ou d'acide fluorhydrique.

De plus, il est facile de s'assurer que l'acide fluorhydrique contient, en solution, une petite quantité de fluorure de platine.

En réalité, l'électrolyse est plus compliquée que nous ne le jugions au début. Le mélange d'acide et de fluorure alcalin fournit bien, tout d'abord, au pôle positif du fluor ; mais ce corps gazeux attaque le platine et produit du fluorure de platine. Ce dernier composé s'unit vraisemblablement aux fluorures alcalins, et ce n'est que quand la solution renferme ce sel double que l'électrolyse prend une certaine régularité.

Ainsi, l'acide fluorhydrique contient, après un certain temps, du fluorure de potassium et du fluorure de platine ; l'électrolyse de ce mélange salin, ou de cette combinaison, donne alors au pôle négatif de l'hydrogène et le composé complexe, dont nous avons parlé plus haut, renfermant tout à la fois du platine, du potassium et du fluor.

On comprend que ces différentes actions secondaires retirent à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique une constance et une régularité qui se présentent dans d'autres décompositions électrolytiques.

Dans les conditions que nous venons d'indiquer, le rendement était d'environ 2<sup>lit</sup> à 3<sup>lit</sup> de fluor par heure.

Le fluor, obtenu au moyen de ce nouvel appareil, possède

toutes les réactions indiquées précédemment. Il ne produit pas de fumées au contact de l'air sec, et il peut être conduit, au moyen de petits tubes flexibles en platine, dans les appareils destinés à le recevoir.

PRÉPARATION DU FLUOR PAR ÉLECTROLYSE  
DANS UN APPAREIL DE CUIVRE.

Nous avons obtenu jusqu'ici le fluor par électrolyse d'une solution fluorhydrique de fluorure de potassium dans un appareil en platine. Dès le début de nos recherches, nous avons indiqué que le platine des électrodes et de l'appareil était attaqué, qu'une certaine quantité de ce métal entraînait en dissolution, et qu'à partir de ce moment l'électrolyse devenait plus régulière.

L'emploi du platine ainsi que l'usure des électrodes et du récipient, qui était assez rapide, rendaient donc cet appareil très coûteux.

Pour étudier s'il était possible de remplacer le platine par un autre métal, nous avons disposé divers échantillons de fils métalliques au fond de l'appareil à électrolyse, et la préparation du fluor a été effectuée ainsi que nous en avons l'habitude. Nous avons remarqué que, des différents métaux employés dans ces expériences, le cuivre était celui qui s'attaquait le moins, à la condition toutefois que l'acide fût bien exempt d'eau. Ce fait répond bien d'ailleurs aux propriétés du fluorure de cuivre étudié dans notre laboratoire par M. Poulenc <sup>(1)</sup>.

Partant de ces expériences préliminaires, nous avons fait construire un tube en U, en cuivre, ayant à peu près la même forme (*fig. 11*) que celle de notre électrolyseur en platine. Son

(1) POULENC. Recherches sur les fluorures métalliques, *Annales de Chimie et de Physique*, 7<sup>e</sup> série, t. ~~XI~~, p. ~~66~~, 1897.

*II p. 5; 1894.*

volume était plus grand; il contenait environ 300<sup>cc</sup> et permettait facilement d'électrolyser 200<sup>cc</sup> d'acide fluorhydrique rendu conducteur par 50<sup>gr</sup> de fluorhydrate de fluorure de potassium. La fermeture de l'appareil restait la même; l'isolement se faisait encore au moyen de bouchons en fluorine, seulement la disposition des électrodes était changée. Dans nos expériences précédentes, nous nous étions servi de tiges cylindriques de platine dont l'extrémité avait la forme d'une massue. Voulant avoir une

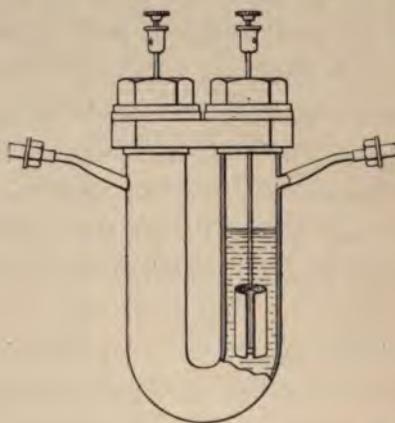


FIG. 11.

surface plus grande, nous avons pris comme électrodes des cylindres creux, ouverts suivant une de leurs génératrices; nous avons augmenté la surface pour avoir un rendement supérieur.

Les électrodes étaient toujours en platine; nous n'avons pu, pour cette partie de l'appareil, employer du cuivre. C'est qu'en effet, dans les expériences faites avec des électrodes de cuivre, ce métal entre en dissolution dès le début de l'électrolyse et il se dépose bientôt, sur l'électrode positive, une couche de fluorure de cuivre, mauvais conducteur, qui arrête le courant. Si le mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure de potassium est

privé d'eau, l'électrolyse se produira très bien avec des électrodes de platine dans un vase de cuivre; ce dernier, dans ces conditions, ne sera pas attaqué. Il est vraisemblable que le fluor, qui se trouve bientôt en solution dans l'acide fluorhydrique, produit à la surface du cuivre une petite couche de ce fluorure isolant, insoluble dans l'acide fluorhydrique, dont nous avons parlé précédemment.

Le rendement de ce nouvel appareil a été établi en mesurant le volume d'hydrogène dégagé au pôle négatif dans un temps déterminé. Dans une série d'expériences préliminaires, nous nous sommes assuré que le volume d'oxygène produit par l'action du fluor sur l'eau répondait bien au volume d'hydrogène mis en liberté au pôle positif, si l'on tenait compte toutefois de la proportion d'ozone formé.

Avec un courant de 50 volts et 15 ampères, nous avons obtenu un rendement qui peut aller jusqu'à 5<sup>lit</sup> environ par heure lorsque l'expérience ne dure que six à dix minutes. En employant un courant de 20 ampères sous le même voltage, le rendement peut s'élever jusqu'à 8<sup>lit</sup>; mais, dans ce second cas, l'expérience ne saurait durer longtemps, car le liquide s'échauffe trop et malgré un refroidissement énergique, à  $-50^{\circ}$ , le gaz fluor entraîne des vapeurs abondantes d'acide fluorhydrique.

Il est important aussi de ne pas trop abaisser la température, sans quoi la combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure alcalin se prend en masse.

Dans ces dernières recherches, nous avons utilisé, comme mélange réfrigérant, de l'acétone tenant en suspension de l'anhydride carbonique solide. Ce mélange se manie avec beaucoup de facilité; il permet de descendre à  $-80^{\circ}$  et fournit de meilleurs résultats que le chlorure de méthyle.

Ce nouvel appareil en cuivre nous a donné de très bons rende-

ments dans des expériences qui ont duré plusieurs heures ; il nous a permis d'aborder l'étude de quelques questions nouvelles dans lesquelles nous avons besoin d'un courant continu de fluor.

#### DISPOSITION DES EXPÉRIENCES.

Pour éviter des répétitions, qui s'étendraient sur plusieurs chapitres, nous croyons devoir indiquer dès maintenant le dispositif général que nous avons adopté dans nos expériences.

Les corps sur lesquels nous voulions faire réagir le fluor peuvent se diviser en corps solides, liquides et gazeux.

Si l'on veut voir quelle est l'action du fluor sur un corps solide, on peut mettre un fragment de ce corps devant l'extrémité du tube abducteur de l'appareil à électrolyse. Le plus souvent le corps solide est placé sur un couvercle de creuset de platine, que l'on tient avec une pince et qui est approché ensuite du tube à fluor.

Mais, s'il s'agit de recueillir le corps liquide ou gazeux qui s'est formé, on doit employer un autre dispositif.

Le corps solide, en menus fragments bien desséchés, est placé dans un tube de platine, semblable à ceux que nous avons représentés (*fig. 10, p. 75*), et qui, remplis de fluorure de sodium, servent à retenir les dernières traces de vapeur d'acide fluorhydrique. Le fluor pur arrive alors au contact de la matière solide ; la réaction se produit et l'on peut recueillir les corps gazeux sur l'eau ou le mercure, ou bien condenser les corps liquides dans un petit cylindre de platine refroidi. Il est facile, dans ces conditions, de faire réagir le fluor, soit sur une petite quantité de corps solide, pour que le fluor se trouve en excès, soit, au contraire, en présence d'un grand excès de corps solide.

C'est ainsi que nous avons étudié l'action du fluor sur l'iode, sur le soufre et sur le carbone, par exemple.

Mais il peut arriver que le corps solide (le phosphore par exemple) attaque le platine, ou que la température de la réaction soit assez élevée pour déterminer la combinaison du fluor et du platine, qui se produit vers 500°. Dans ce cas, on substitue au tube de platine un tube de fluorine bien homogène et ne contenant pas de silice. Chaque cylindre en fluorine, d'une longueur de 12<sup>cm</sup> à 14<sup>cm</sup>, est terminé à ses deux extrémités par deux ajutages de platine sertis dans l'ouverture du tube, et qui sont réunis aux autres parties de l'appareil par des vis de pression, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Ce dispositif a été employé pour étudier l'action du fluor sur l'or, le platine, le phosphore et sur un certain nombre de composés solides.

Quand il s'agit de corps liquides, on peut simplement faire arriver le fluor dans un petit tube de verre contenant le corps liquide. C'est d'ailleurs le premier essai à faire pour voir si la réaction n'est pas trop énergique et ne se produit pas avec explosion.

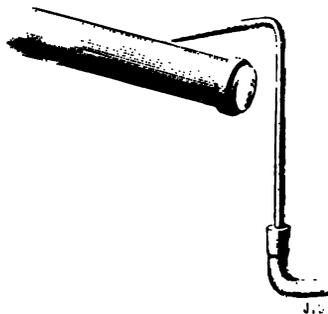
Lorsque les parois du tube ont été mouillées par le liquide, et que l'action du fluor est faible ou nulle, il nous est arrivé plusieurs fois d'emplir des tubes de verre de gaz fluor. Le fluor, plus lourd que l'air, restait alors dans le tube et, dans ces conditions, le fluor n'attaquait le verre que très peu; la surface était très légèrement dépolie. Ainsi, lorsque le verre est sec, l'attaque, ou bien est très lente, ou bien détermine à la surface la production d'une faible couche de fluorure alcalin qui empêche une action plus profonde.

Nous avons pu dans quelques cas, et en particulier quand il s'agit de composés organiques, saturer de fluor quelques corps liquides placés dans des tubes à essai en verre.

Lorsque le liquide contient de l'eau, ou lorsqu'il se fait dans

remplacer les tubes  
par des vases en fluo-  
peut aussi placer les  
de platine, tels que  
solides. Le fluor  
moins lentement, se  
avec ce dispositif, de  
cuit.

gaz quand il s'agit de



le gaz, s'il est plus lourd que  
à l'intérieur le tube abduc-  
notablement plus léger que  
hydrogène, on retourne le  
au-dessus de lui rapi-  
du gaz à étudier.

plus complète l'action du  
a alors l'appareil suivant.  
tube de platine de 15<sup>cm</sup> de

longueur, fermé par deux plaques de fluorine bien transparente et portant latéralement trois petits tubes de platine. Deux de ces tubes, de petit diamètre, arrivent au milieu de l'appareil l'un en face de l'autre. L'un d'eux amène le fluor, l'autre le gaz à étudier. Le troisième petit tube de platine, d'un diamètre un peu plus grand, permet la sortie du mélange gazeux et peut se rendre soit sur la cuve à eau, soit sur la cuve à mercure. On commence par remplir tout l'appareil du gaz, sur lequel on expérimente, puis l'on fait arriver le fluor. On voit s'il y a inflammation, s'il se forme un corps solide ou liquide, et, après quelques instants de réaction, on peut recueillir les gaz sur l'eau ou sur le mercure.

Chaque fois que, dans ces expériences, il s'agira de recueillir des corps gazeux sur le mercure, on devra apporter la plus grande attention à ce que le tube abducteur de platine ne plonge que de quelques millimètres (2 ou 3) dans le mercure. On ne doit pas oublier en effet que la pression produite par le mercure est équilibrée par l'acide fluorhydrique du tube en U dans lequel se fait l'électrolyse; de telle sorte que, si la pression devenait un peu plus grande, le fluor pourrait se mélanger à l'hydrogène dans les deux branches du tube en U et une violente détonation en résulterait.

---

### CHAPITRE III.

#### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU FLUOR.

Les appareils qui nous ont servi à la détermination des constantes physiques du fluor étant construits entièrement en platine, nous avons dû tout d'abord déterminer dans quelles conditions de température l'attaque du platine pouvait se produire.

Lorsque le fluor est bien exempt d'acide fluorhydrique, le platine, sous forme de fils ou de lames, ne s'attaque pas à la température de  $100^{\circ}$ . Un fil de platine contourné sur lui-même, et pesant  $1^{\text{gr}},022$ , n'a ni augmenté ni diminué de poids après lavage à l'eau distillée et calcination. Ce fil avait cependant séjourné pendant vingt-cinq minutes dans une atmosphère de fluor maintenue à  $100^{\circ}$ . Pour que la combinaison se forme avec netteté, la température doit être supérieure à  $400^{\circ}$ . Au rouge sombre, c'est-à-dire aux environs de  $600^{\circ}$ , elle se produit rapidement.

Si le platine se trouve en présence d'un mélange gazeux de fluor et d'acide fluorhydrique, l'attaque se fait avec plus de facilité. Il en est de même lorsque le platine reste au contact d'acide fluorhydrique liquide saturé de fluor, comme dans nos appareils à électrolyse ; dans ce cas, la tige de platine qui sert d'électrode positive est très rapidement corrodée, même à une température voisine de  $0^{\circ}$ .

Il résulte donc de ces expériences, qu'il est possible de manier et de conserver le gaz fluor dans des appareils de platine.

## DENSITÉ DU FLUOR.

Pour prendre la densité du fluor nous avons essayé, dans une première série de recherches, d'employer des vases de verre dorés ou platinés à l'intérieur; mais les différents essais tentés dans cette voie ne nous ont pas fourni de bons résultats. Nous avons fait façonner ensuite de petits flacons en platine, aussi

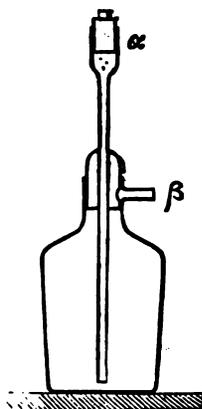


FIG. 13.

légers que possible. Ces appareils étaient analogues à ceux que M. Berthelot a employés pour la détermination des chaleurs spécifiques des liquides <sup>(1)</sup> et leur forme rappelait celle de l'appareil à densité de Chancel <sup>(2)</sup>.

Ce flacon cylindrique en platine (*fig. 13*) porte à la partie supérieure un petit ajustage  $\beta$  qui le fait communiquer directement avec l'air extérieur. L'appareil est fermé par un bouchon

(1) BERTHELOT. Appareil pour mesurer la chaleur spécifique des liquides, *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. XII, p. 559; 1877.

(2) CHANCEL. Détermination de la densité des gaz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 626; 1882.

légèrement conique, portant une petite ouverture qui correspond à la tubulure latérale  $\beta$ . Par un simple mouvement de rotation du bouchon, il est donc facile de faire communiquer le gaz du flacon avec l'atmosphère. Enfin un petit tube, soudé au bouchon et le traversant, plonge jusqu'au fond de l'appareil et est fermé à sa partie supérieure par un cylindre de platine mobile. Le bouchon de platine, qui tourne sur lui-même et qui forme robinet, ainsi que le petit cylindre supérieur, avaient été ajustés et polis avec beaucoup de soin.

Lorsque les surfaces ont été suffisamment polies, on peut conserver le gaz dans cet appareil pendant quelques instants sans qu'il y ait de perte notable; mais le plus souvent nous préférons laisser entre le bouchon et le goulot du flacon une petite quantité du colcothar qui a servi à donner le dernier poli et qui empêche la diffusion du gaz. Nous nous sommes assuré que l'appareil bien disposé pouvait, dans ces conditions, supporter un vide partiel de 30<sup>cm</sup> d'eau pendant un temps très long.

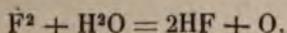
Après chaque expérience, il était indispensable de remettre le flacon sur un tour et de polir à nouveau les surfaces des bouchons.

Ce petit appareil contient environ 100<sup>cc</sup> et son poids est voisin de 70<sup>gr</sup>. On voit donc qu'il nous était facile, dans ces conditions, d'obtenir des pesées très exactes.

Le principe de l'expérience était très simple. Il suffisait, pour déterminer la densité, dans les conditions données de température et de pression, de peser le flacon plein d'air, de le peser plein de fluor, puis de connaître le volume exact du fluor. Comme il était impossible d'emplir notre appareil de mercure, puisque le fluor attaque ce métal, nous ne pouvions songer qu'à un déplacement gazeux.

Pour déterminer directement la densité du fluor, nous avons

empli notre flacon à densité de gaz azote ; puis, nous avons chassé cet azote par déplacement, au moyen d'un courant de fluor pur. On a pris le poids du flacon et aussitôt il a été retourné sur l'eau en le maintenant vertical. La décomposition de l'eau se produit de suite : il se forme de l'acide fluorhydrique et il se dégage de l'oxygène.



Le gaz est recueilli avec soin ; on absorbe l'oxygène par le pyrogallate de potasse et le volume d'azote restant est celui que le fluor n'a pas pu déplacer. On diminue alors le volume du flacon du nombre de centimètres cubes correspondant à cet azote.

Avec les chiffres ainsi obtenus, il est facile de calculer la densité du fluor.

Voici comment l'expérience était conduite. A la suite de l'appareil à fluor pur était vissé un tube bifurqué en platine, assez long et flexible ; l'une des branches de ce tube était mise en communication avec un appareil à azote pur et sec, et l'autre se terminait par un ajutage bien poli pouvant entrer, à frottement doux, dans l'entonnoir supérieur  $\alpha$  du petit flacon à densité. Des écrous, semblables à ceux que nous avons décrits à propos de la préparation du fluor, permettaient de réunir ces différentes parties de l'appareil. Enfin, un robinet à vis, placé sur le trajet du tube à azote, réglait la vitesse d'écoulement de ce gaz.

L'azote employé dans ces expériences était produit par le procédé de M. Berthelot (1). Un flacon laveur, contenant une notable quantité de protochlorure de chrome ; puis des tubes remplis de potasse fondue et d'anhydride phosphorique, permettaient d'avoir un courant de gaz pur et sec.

(1) BERTHELOT. Note sur la préparation de l'azote à froid, au moyen de l'air atmosphérique, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3<sup>e</sup> série, t. II, p. 643 ; 1889.

Les appareils producteurs de fluor et d'azote étant bien réglés, deux flacons à densité en platine, semblables, sont équilibrés sur la balance au moyen d'une tare. L'un d'eux est ensuite retiré de la balance et fixé à l'extrémité de l'appareil. On le remplit d'azote pur et sec en le faisant traverser pendant quinze à vingt minutes par un courant rapide de ce gaz. Sans toucher aux robinets du flacon, on ferme l'appareil à azote et l'on fait ensuite arriver le courant de fluor par l'orifice  $\alpha$ . Ce gaz, ayant une densité plus grande que celle de l'azote, tombe au fond du flacon, remplit progressivement l'appareil et sort bientôt par l'ouverture  $\beta$ . Lorsque le silicium froid, placé auprès du petit ajutage  $\beta$ , s'enflamme avec facilité, on laisse passer le courant gazeux pendant cinq minutes, pour balayer l'azote autant que possible ; puis l'on fait faire un demi-tour au bouchon de platine et l'on ferme  $\alpha$ .

Au moyen d'une pince en bois, le petit appareil est mis rapidement dans un dessiccateur pour le transporter de suite sur le plateau de la balance. Cette dernière était placée dans la pièce même où se préparait le fluor, de façon à obtenir une uniformité de température aussi grande que possible pendant toute la durée de l'expérience.

On note l'augmentation de poids, la pression et la température.

Pour déterminer le volume occupé par le fluor, on retourne le flacon au-dessus d'une grande capsule remplie d'eau distillée et l'on enlève le bouchon  $\alpha$ . Le fluor décomposant l'eau instantanément, il se fait de l'acide fluorhydrique qui entre de suite en solution, et il reste de l'oxygène mélangé de la petite quantité d'azote qui n'a pas été déplacée par le courant de fluor. Le volume restant est recueilli, mesuré, analysé par le pyrogallate de potasse et ramené par le calcul à la température de la balance. On détermine ainsi le volume de l'azote et, par différence, connaissant la capacité du flacon, le volume réel du fluor.

Le volume intérieur du flacon a été obtenu en pesant le flacon d'abord vide, puis plein d'eau distillée à la température de 0°.

Dans une première expérience nous avons obtenu les chiffres suivants :

Flacon de platine plein d'air.....	+ 1,780
Flacon de platine plein de fluor.....	+ 1,756
	0,024
Pression atmosphérique.....	748 <sup>mm</sup> ,5
Température extérieure.....	16°
Volume du flacon de platine à 16° (1).....	79 <sup>cc</sup> ,95
Volume de l'azote restant à 16°.....	5,06
	74,89
Volume du fluor à 16°.....	74,89

Le poids réel  $p$  du fluor, c'est-à-dire la différence 0<sup>cc</sup>,024 augmentée du poids d'un volume d'air égal à celui du fluor, pris à la température de 16° et à la pression de 748<sup>mm</sup>,5, sera

$$p = 0,024 + 74,89 \times 0,001293 \times \frac{748,5}{760} \times \frac{1}{1 + 16 \times 0,00367}$$

et la densité  $x$  du fluor sera donnée par la formule :

$$p = 74,89 \times 0,001293 x \times \frac{748,5}{760} \times \frac{1}{1 + 16 \times 0,00367};$$

d'où, en résolvant :

$$x = 1,264.$$

D'après cette première expérience, la densité du gaz fluor à 0° et à 760<sup>mm</sup> est donc 1,264.

Trois autres déterminations, faites par la méthode que nous venons d'exposer, nous ont fourni les chiffres 1,262, 1,265 et

(1) Ce volume a été déduit du volume à 0° en adoptant, pour le coefficient de dilatation cubique du platine, la valeur 0,000027.

Les cylindres de platine s'adaptaient à un pas de vis extérieur que portait chaque extrémité du tube de platine.

L'appareil est d'abord séché avec soin, puis légèrement incliné et rempli par déplacement de gaz fluor jusqu'à ce que le silicium froid prenne feu à l'extrémité de l'autre ajutage. Avec notre appareil à fluor le tube, d'une longueur de 1<sup>m</sup>, dont la capacité intérieure était d'environ 200<sup>cc</sup>, pouvait être rempli en quelques minutes.

Les deux petits tubes d'arrivée et de sortie sont alors fermés par des cylindres de platine ajustés à frottement doux.



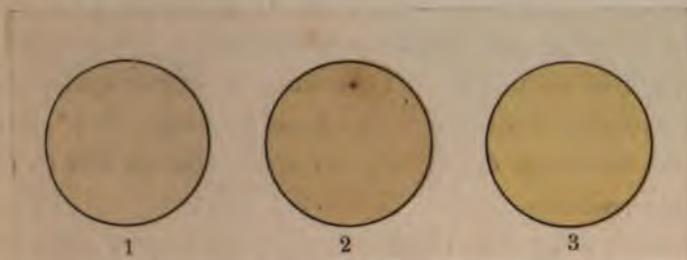
FIG. 14.

Il est bon de faire fondre un peu de fluorhydrate de fluorure de potassium sur le cercle de jonction du petit ajutage pour que la fermeture soit plus complète.

Pour se rendre compte de la couleur du gaz, il suffit ensuite de regarder une surface blanche, en comparant la teinte à celle fournie par un tube de verre rempli d'air, de même longueur et de même diamètre, entouré de papier noir et fermé par deux lames de verre à faces parallèles.

Sous une épaisseur de 0<sup>m</sup>,50, le fluor possède une couleur jaune verdâtre très nette, plus faible que celle du chlore, vu

sous la même épaisseur. La teinte diffère d'ailleurs de celle du chlore en ce qu'elle approche davantage du jaune.



Nous donnons ci-contre la teinte présentée : 1° par l'appareil rempli d'air ; 2° par le fluor examiné dans un tube de platine de 1<sup>m</sup> ; et 3° par le chlore vu sous la même épaisseur.

Enfin, examiné au spectroscopie, sous une épaisseur de 1<sup>m</sup>, le fluor ne nous a pas présenté de bandes d'absorption.

SPECTRE DU FLUOR.

Dans un Mémoire sur les spectres des métalloïdes, Salet, en comparant les spectres du chlorure et du fluorure de silicium, a déterminé un certain nombre de raies appartenant au fluor (1). Voici les résultats obtenus par ce savant :

*Spectre de lignes.*

F <sub>2</sub> {	1 .....	692	} environ.
	2 .....	686	
	3 .....	678	
F <sub>β</sub> .....		640	
F <sub>γ</sub> .....		623	

(1) G. SALET. Sur les spectres des métalloïdes, *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XXVIII, p. 34 ; 1873.

Nous avons cherché dans cette étude à déterminer les raies du fluor, en comparant le spectre fourni par l'étincelle éclatant dans une atmosphère de gaz fluor, ou au milieu de différents composés gazeux plus ou moins facilement dissociables par une forte élévation de température.

Lorsqu'il s'agissait du fluor, nous avons employé d'abord des électrodes de platine, puis des électrodes d'or, afin d'éliminer les raies appartenant au métal ou au fluorure métallique.

Enfin, comme nos recherches antérieures nous avaient permis de découvrir plusieurs composés fluorés gazeux, nous avons pu comparer le spectre précédent avec ceux que nous ont fournis successivement l'acide fluorhydrique, le fluorure de silicium, le tétrafluorure de carbone, le trifluorure de phosphore et le pentafluorure de phosphore.

Nous avons regardé comme appartenant au fluor les raies communes fournies par ces différents composés, lorsqu'elles s'identifiaient avec les raies produites par l'étincelle dans une atmosphère de fluor.

Le dispositif de ces expériences était très simple. Les gaz qui n'attaquaient pas les silicates étaient placés à la pression ordinaire dans des tubes excitateurs en verre munis de fils de platine, tels que ceux employés par Salet. On a étudié dans ces conditions le fluorure de silicium et le tétrafluorure de carbone. En opérant pendant un temps assez court on a même pu expérimenter sur les fluorures de phosphore dans cet appareil de verre.

Les gaz, tels que le fluor et l'acide fluorhydrique, étaient contenus dans un appareil en platine (*fig. 15*). Les tiges de platine très épaisses, qui servaient d'électrodes, étaient isolées au moyen de petits cylindres de fluorine. Un tube latéral très court, placé devant la partie où jaillissait l'étincelle, était fermé par une lame transparente de fluorine. Cette dernière, aussi

limpide qu'une glace, permettait de voir nettement l'étincelle dont l'éclat était encore augmenté par le brillant du tube de platine vertical qui formait miroir. Enfin deux petits tubes abducteurs, que l'on pouvait fermer par des bouchons à vis, permettaient l'entrée et la sortie du gaz. Le tube latéral, qui laissait voir l'étincelle, ainsi que les deux cylindres de fluorine,

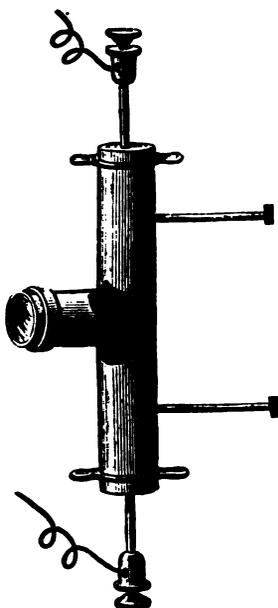


FIG. 15.

qui isolaient les électrodes, étaient mobiles, et des garnitures métalliques servaient à les visser sur l'appareil. Une petite couronne de plomb ou de mousse d'or, écrasée entre les rebords de l'écrou et de la vis, assurait une fermeture hermétique.

Cet appareil, entièrement en platine et en fluorine, était séché à l'étuve, puis rempli d'azote sec et l'on déplaçait ensuite ce dernier gaz par un courant de fluor ou de vapeurs de composés fluorés.

L'étincelle était fournie par une forte bobine de Ruhmkorff pouvant produire facilement dans l'air des étincelles de 10<sup>cm</sup>. Outre son condensateur, on ajoutait à cette bobine une bouteille de Leyde assez grande. Six éléments Bunsen fournissaient l'électricité nécessaire, et l'on avait bien soin de disposer les électrodes de façon à n'obtenir qu'une petite étincelle ne dépassant pas quelques millimètres.

Le spectroscope qui nous a servi dans ces recherches était à trois prismes très denses, afin d'obtenir un spectre assez étendu.

Nous donnons ci-dessous, exprimés en longueurs d'onde, les résultats obtenus sur l'azote, le fluor et les divers gaz fluorés que nous avons examinés.

#### Azote.

##### APPAREIL EN PLATINE.

Électrodes de platine.	Électrodes d'or.
$\lambda = 660,2$ azote	$\lambda = 660,2$ azote
656,2 hydrogène	656,2 hydrogène
	648 azote
	627,5 or
	596 or
	595,5 or
	595 azote
	594 azote
	593 azote
	583 or
	571 azote
	566 azote
	568 azote
	567,5 azote
	566 azote
	523 or

Les tiges d'or que l'on emploie comme électrodes dans cette

expérience doivent être très pures et bien exemptes de cuivre, de plomb et d'arsenic. Pour arriver à ce résultat, du chlorure d'or a été réduit par l'acide sulfureux; le métal obtenu a été traité à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique, puis lavé à grande eau, enfin repris par l'eau régale et précipité à nouveau par l'acide sulfureux. On a fondu cette mousse d'or et le lingot a été ensuite passé à la filière.

*Fluor.*

APPAREIL EN PLATINE.

Électrodes de platine.		Électrodes d'or.	
$\lambda = 744$	fluor	$\lambda = 734$	fluor
740	fluor	714	fluor
734	fluor	704	fluor
714	fluor	691	fluor
704	fluor	687,5	fluor
691	fluor	685,5	fluor
687,5	fluor	683,5	fluor
685,5	fluor	677	fluor
683,5	fluor		
677	fluor		
656,2	hydrogène		
640,5	fluor	640,5	fluor
634	fluor	634	fluor
623	fluor	623	fluor

L'expérience est très brillante, surtout avec les tiges de platine. Dans ce cas, les raies paraissent plus lumineuses qu'avec les électrodes d'or. Entre les longueurs d'onde 744 et 677, on n'obtient aucune autre raie que celles indiquées sur notre tableau. En deçà, il existe différentes raies qui ne se retrouvent pas avec les autres composés du fluor et qui peuvent appartenir au fluorure métallique.

*Acide fluorhydrique.*

Électrodes de platine.		APPAREIL EN PLATINE.	Électrodes de platine.	
$\lambda = 704$	fluor		$\lambda = 623$	fluor
	656,2 hydrogène			596,3 platine
	652,2 platine			585,5 platine
	640,0 fluor			583,7 platine
	634 fluor			580,6 platine

Pour cette expérience, nous faisons circuler autour de notre appareil de platine un courant d'air chaud, de façon à maintenir l'acide fluorhydrique à l'état gazeux, à une température de + 50° environ.

L'acide fluorhydrique se décompose difficilement sous l'action de l'étincelle : aussi les raies de l'extrême rouge font défaut. En plus des raies indiquées ci-dessus, il s'en présente un très grand nombre d'autres. On obtient, en effet, non seulement les raies de l'acide fluorhydrique, mais encore celles du fluor et de l'hydrogène, ainsi que celles du platine et du fluorure de platine.

Dans cette expérience comme dans la précédente, toutes les raies du fluor apparaissent très brillantes. Sous l'action de l'étincelle, l'acide fluorhydrique se dédouble en hydrogène et en fluor qui se recombinent aussitôt ; cependant une petite quantité du fluor attaque en même temps le métal des électrodes et fournit les raies brillantes du platine et celles du fluorure de platine, que nous ne connaissons pas.

J'ajouterai qu'avec l'acide fluorhydrique on obtient plusieurs bandes, dans le jaune et dans le violet ; mais ces bandes peu nettes et très larges, ne nous ont pas permis d'en déterminer exactement la position.

*Fluorure de silicium.*

APPAREIL EN VERRE.

*Électrodes de platine.*

d'après nos expériences.		d'après Salet.
$\lambda = 734$	fluor	
714	fluor	
691	fluor	$\lambda = 692$
687,5	fluor	
685,5	fluor	686
683,5	fluor	
677	fluor	678
656,2	hydrogène	
640,5	fluor	640
634	fluor	
623	fluor	623
598	fluorure de silicium d'après Troost et Hautefeuille.	

Le fluorure de silicium employé dans cette expérience était complètement exempt de vapeurs d'acide fluorhydrique ; il était absolument pur.

Le nombre des raies visibles dans l'extrême rouge est moindre que pour le spectre obtenu avec une atmosphère de fluor. C'est là un fait qui tient à la stabilité du fluorure de silicium, qui ne se dédouble que difficilement sous l'action de l'étincelle, ainsi que nous l'avons démontré dans le premier chapitre de cet ouvrage. Ceci explique pourquoi Salet n'a trouvé qu'un nombre assez faible de raies dans le rouge, en examinant le fluorure de silicium.

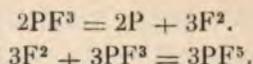
Lorsque le passage de l'étincelle dans les tubes excitateurs fermés, remplis de fluorure de silicium à la pression atmosphérique, a duré plusieurs heures, il se produit sur le verre un léger dépôt gris de silicium.

*Trifluorure de phosphore.*

APPAREIL EN VERRE.

Électrodes de platine.		Électrodes de platine.	
$\lambda = 740$	fluor	$\lambda = 634$	fluor
714	fluor	623	fluor
704	fluor	604,6	phosphore
691	fluor	603,5	phosphore
685,5	fluor	602,5	phosphore
677	fluor	549,8	phosphore
650,6	phosphore	546,1	phosphore
646,3	phosphore	545,2	platine
640,5	fluor		

Les raies du phosphore apparaissent avec beaucoup d'éclat, tandis qu'il nous manque les raies les plus faibles du fluor. Sous l'action de l'étincelle, le trifluorure de phosphore est en effet décomposé, comme nous l'avons démontré depuis longtemps, en phosphore, qui devient libre, et en fluor, qui se recombine aussitôt à l'excès de trifluorure pour produire du pentafluorure.

*Pentafluorure de phosphore.*

APPAREIL EN VERRE.

Électrodes de platine.		Électrodes de platine.	
$\lambda = 704$	fluor	$\lambda = 646,3$	phosphore
691	fluor	640,5	fluor
685,5	fluor	634	fluor
650,6	phosphore	623	fluor

Avec le pentafluorure de phosphore, on obtient beaucoup moins de raies qu'avec le trifluorure, ce qui démontre une fois

de plus que le pentafluorure possède une stabilité très grande. J'avais déjà insisté sur ce fait, que l'on ne pouvait dédoubler le pentafluorure qu'avec des étincelles d'induction très chaudes. Les raies  $\lambda = 604,6$  et  $\lambda = 602,5$ , qui sont très fortes pour le phosphore, ne se voient pas ou ne se voient que difficilement avec le pentafluorure. Dans cette décomposition il n'y a, en effet, qu'un dédoublement très faible en fluor et trifluorure.



Nous n'avons rencontré la raie de l'hydrogène  $\lambda = 656,2$  dans le spectre de l'un ni de l'autre des deux fluorures de phosphore.

*Tétrafluorure de carbone.*

APPAREIL EN VERRE.

Électrodes de platine.		Électrodes de platine.	
$\lambda = 744$	fluor	$\lambda = 685,5$	fluor
740	fluor	683,5	fluor
734	fluor	677	fluor
714	fluor	640,5	fluor
704	fluor	634	fluor
691	fluor	623	fluor
687,5	fluor	596,3	platine

Ce spectre est le plus beau de tous ceux que nous avons obtenus. Le nombre des raies est très grand et celles du fluor sont très brillantes. On obtient en même temps dans le spectre du carbone les raies

$\lambda = 569,4$	très faible	$\lambda = 515$	nette
566	très faible	514,4	nette
564,6	plus visible	513,3	très faible
537,9	très faible		

Enfin, à partir de la raie  $\lambda = 564,6$  le spectre est formé d'une multitude de petites raies vertes très fines et très voisines qui

occupent le spectre jusqu'à  $\lambda = 378$ . Parmi ces raies très fines, on rencontre un certain nombre de raies plus brillantes. Des bandes apparaissent aussi dans le violet.

En résumé, dans la première expérience, on a déterminé les raies fournies par notre appareil monté avec des tiges de platine et rempli d'azote. La deuxième nous a donné les raies de l'appareil plein de fluor avec tiges de platine. La troisième et la quatrième ont été faites avec des tiges d'or dans l'azote, puis dans le fluor. En comparant les résultats obtenus et en éliminant les raies appartenant au platine et à l'or, nous avons considéré les raies communes comme devant être attribuées au fluor.

Nous avons ensuite déterminé les raies produites par l'acide fluorhydrique, par le fluorure de silicium, le trifluorure de phosphore, le pentafluorure de phosphore et le tétrafluorure de carbone. Nous avons éliminé la raie rouge assez large appartenant à l'hydrogène, que nous avons retrouvée dans la plupart de nos expériences, et nous n'avons pris que les raies communes à la plupart de ces composés.

Dans ces conditions, nous avons obtenu en longueurs d'onde, pour le fluor, les chiffres suivants:

$\lambda = 744$	très faible	$\lambda = 685,5$	faible
740	très faible	683,5	faible
734	très faible	677	forte
714	faible	640,5	forte
704	faible	634	forte
691	faible	623	forte
687,5	faible		

Les distances de ces raies rouges ont été relevées plusieurs fois, et d'une façon très nette, d'abord sur l'échelle d'un micromètre éclairé et ensuite au moyen d'un réticule mobile. Pour

transformer ces distances en longueur d'onde, nous n'avons pu employer ni la formule de M. Cornu, ni celle de M. Gibbs, car, dans la partie du rouge où se rencontrent les raies du fluor, nous n'avons aucun point de repère entre la deuxième raie du potassium et la raie du lithium. Cette distance assez grande de  $99,2\lambda$ , placée entre les longueurs d'onde  $769,7$  et  $670,5$ , ne nous a permis que la construction d'une courbe sur laquelle ont été relevés les résultats indiqués plus haut.

On pourrait, à la vérité, repérer des points intermédiaires, grâce au spectre solaire; mais l'installation de notre laboratoire ne nous permettait pas une semblable mesure.

Nous ajouterons que nous le regrettons beaucoup, car il est bien probable que le spectre du fluor ne comporte pas seulement les raies rouges que nous venons d'indiquer. D'après nos expériences, faites avec le fluor et le fluorure de carbone, nous pensons que ce spectre est plus étendu et en partie comparable à celui du chlore.

En résumé, les raies du fluor, connues jusqu'ici, s'élèvent au nombre de treize et se trouvent dans la partie rouge du spectre.

#### LIQUÉFACTION DU FLUOR.

Les recherches sur la liquéfaction du fluor ont été faites en collaboration avec M. Dewar.

Les propriétés physiques d'un grand nombre de composés fluorés minéraux et organiques faisaient prévoir que la liquéfaction du fluor ne serait susceptible de se produire qu'à très basse température.

Tandis que les chlorures de bore et de silicium sont liquides à la température ordinaire, les fluorures sont gazeux et très éloignés de leur point de liquéfaction. La différence est la même

pour les composés organiques : le chlorure d'éthyle bout à  $+ 12^{\circ}$ , et le fluorure d'éthyle à  $- 32^{\circ}$  ; d'après nos expériences, le chlorure de propyle bout à  $+ 45^{\circ}$  et le fluorure de propyle à  $- 2^{\circ}$  (1). Des remarques semblables avaient été indiquées antérieurement par Paterno et Oliveri (2), et par Wallach et Heusler (3). On peut rapprocher de ces faits les expériences de Gladstone sur la réfraction atomique.

Enfin par certaines de ses propriétés, bien que le fluor reste nettement en tête de la famille du chlore, il se rapproche aussi de l'oxygène.

L'ensemble de ces observations paraissait bien établir que le fluor ne pourrait que difficilement être amené à l'état liquide.

L'un de nous avait démontré déjà qu'à  $- 95^{\circ}$ , à la pression ordinaire, il ne changeait pas d'état.

Dans les nouvelles expériences entreprises en collaboration avec M. Dewar, le fluor a été préparé par électrolyse du fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre. Le gaz fluor était débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique par son passage dans un petit serpentin de platine refroidi par un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool. Deux tubes de platine remplis de fluorure de sodium bien sec permettaient d'achever cette purification.

Le premier appareil à liquéfaction que nous avons employé se composait d'un petit cylindre de verre mince, à la partie supérieure duquel était soudé un tube de platine. Ce dernier contenait, suivant son axe, un autre tube plus petit, de même

(1) MESLANS. Préparation et propriétés du fluorure de propyle, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 352 ; 1889.

(2) PATERNO e OLIVERI. Ricerche sui tre acidi fluobenzoici e sugli acidi fluotoluico e fluoanisico, *Gazzetta chimica italiana*, t. XII, p. 85, 1882 ; et t. XIII, p. 593 ; 1883.

(3) WALLACH und HEUSLER. Ueber organische Fluorverbindungen, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXLIII, p. 219 ; 1887.

métal. Le gaz à liquéfier arrivait par l'espace annulaire, passait dans l'ampoule de verre, et ressortait par le tube intérieur.

Cet appareil était réuni, par une soudure, au tube abducteur qui amenait le fluor.

Dans ces expériences, nous avons employé l'oxygène liquide comme substance réfrigérante. Cet oxygène était préparé par les procédés décrits par l'un de nous <sup>(1)</sup>, et ces recherches ont exigé la consommation de plusieurs litres de ce liquide.

L'appareil étant refroidi à la température d'ébullition tranquille de l'oxygène ( $-183^{\circ}$ ), le courant de gaz fluor passait dans l'ampoule de verre sans se liquéfier. Mais à cette basse température le fluor avait perdu son activité chimique, il n'attaquait plus le verre.

Si l'on vient alors à faire le vide au-dessus de l'oxygène liquide, on voit, aussitôt que l'ébullition rapide se produit, un liquide ruisseler à l'intérieur de la petite ampoule de verre, tandis qu'il ne sort plus de gaz de l'appareil. A ce moment, on bouche avec le doigt le tube de sortie du gaz pour éviter toute rentrée d'air. L'ampoule de verre ne tarde pas à se remplir d'un liquide jaune clair possédant une grande mobilité. La couleur de ce liquide rappelle bien la teinte du fluor vu sous une épaisseur d'un mètre. D'après cette première expérience, le fluor se liquéfie aux environs de  $-185^{\circ}$ .

Aussitôt que le petit appareil de verre est retiré de l'oxygène liquide, la température s'élève et le liquide jaune entre en ébullition, en fournissant un abondant dégagement de gaz, présentant bien les réactions énergiques du fluor.

De nouveaux essais de liquéfaction ont été poursuivis au

(1) J. DEWAR. The liquefaction of air and researches at low temperatures, *Proceedings of the Chemical Society of London*, t. XI, p. 231; 1895. — New researches on liquid air, *Proceedings of the Royal Society of London*, t. LX, p. 57, 283, 358, 425; 1896.

moyen d'un appareil semblable à celui que nous venons de décrire, c'est-à-dire formé d'un réservoir de verre soudé à un tube de platine et en contenant un autre plus petit à l'intérieur; seulement chacun de ces tubes de platine portait un robinet à vis, de telle sorte qu'il était facile, à un moment donné, d'éviter la communication soit avec l'air atmosphérique, soit avec le courant de fluor. Ce petit appareil était disposé dans un récipient de verre à double paroi, de forme cylindrique, et contenant l'air liquide. Ce récipient était en communication avec une pompe à vide, d'une part, et avec un manomètre, d'autre part.

Dans une série d'essais préliminaires, on avait déterminé exactement les températures d'ébullition de l'oxygène liquide, aux pressions indiquées par le tube manométrique.

Dans nos expériences précédentes, nous avons établi que le fluor ne se liquéfiait pas à la température d'ébullition de l'oxygène, à la pression atmosphérique.

Nous avons reconnu alors que, en reproduisant la même expérience avec de l'air liquide récemment préparé, le fluor se liquéfiait aussitôt que ce liquide entraînait en ébullition à la pression ordinaire.

Nous avons répété notre ancienne expérience, avec l'oxygène liquide comme réfrigérant, et en faisant le vide, nous avons constaté que la liquéfaction du fluor se produisait par l'évaporation de l'oxygène sous une pression de 43<sup>mm</sup>,5 de mercure.

Nous pouvons déduire de ces deux expériences que la température d'ébullition du fluor est très voisine de — 187°.

*Essais de solidification.* — Lorsque la petite ampoule de verre a été remplie aux trois quarts de fluor liquide, nous avons fermé les deux robinets à vis, et nous avons produit l'ébullition rapide de l'air liquide qui servait de réfrigérant sous une pression

de 3<sup>es</sup>,5. Dans ces conditions, on a atteint la température de  $-210^{\circ}$ . Le fluor n'a pas présenté trace de solidification; il a conservé une mobilité très grande.

Pour compléter cette expérience, il eût fallu produire l'ébullition rapide du fluor liquide ainsi obtenu; nous espérons y arriver dans des recherches ultérieures.

En répétant fréquemment cet essai, il est arrivé une fois un léger accident à l'un de nos petits appareils contenant le fluor: la vis ayant été faussée, l'air atmosphérique est rentré jusque dans l'ampoule de verre. Cet air s'est immédiatement liquéfié et, en peu d'instants, nous avons obtenu deux couches liquides superposées: la couche supérieure, incolore, était formée d'air liquide, et la couche inférieure, d'un jaune pâle, était du fluor.

Dans une autre expérience, afin d'être bien certain d'éviter toute rentrée d'air, le fluor a été amené, à l'état liquide, dans un tube de verre; puis l'extrémité du tube a été ensuite scellée à la lampe. Ce tube scellé, contenant le fluor liquide, maintenu longtemps à la température de  $-210^{\circ}$  (ébullition rapide d'une grande quantité d'air atmosphérique liquide) n'a pas donné trace de corps solide.

*Densité approchée du fluor liquide.* — Pour déterminer la densité du fluor liquide nous avons mis en contact avec ce corps un certain nombre de substances dont les densités étaient exactement connues. En choisissant des parcelles de matières dont les densités sont assez voisines les unes des autres, il est facile de voir celles qui surnagent ou qui tombent dans le liquide. Cette méthode détournée, connue depuis longtemps du reste, était la plus commode pour ces expériences délicates.

Nous avons tout d'abord commencé par nous assurer que le fluor liquide n'agissait pas sur les substances employées. Pour cela

nous avons placé un cristal de sulfocyanure d'ammonium (densité : 1,31) dans un tube de verre entouré d'air liquide en pleine ébullition. On a fait arriver ensuite un courant de gaz fluor au fond du tube, au moyen d'un ajutage de platine. Le fluor s'est liquéfié rapidement et le sulfocyanure d'ammonium n'a pas été attaqué.

On a répété la même expérience avec un fragment d'ébonite ( $D = 1,13$ ), de caoutchouc ( $D = 0,99$ ), de bois ( $D = 0,96$ ), d'ambre ( $D = 1,14$ ), et d'oxalate de méthyle ( $D = 1,15$ ). Il est important, dans ces expériences, que les diverses substances que nous venons d'indiquer soient maintenues un certain temps à la température de  $-200^{\circ}$  avant de les mettre au contact du fluor.

Dans un de nos essais un fragment de caoutchouc, ayant été insuffisamment refroidi, a pris feu à la surface liquide et a brûlé complètement avec un vif éclat, sans produire le moindre dépôt de carbone (1).

Voici comment l'expérience a été conduite : dans un tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités et dont la partie inférieure a été légèrement étirée, on a placé des fragments des cinq substances indiquées ci-dessus. Le tube a été plongé ensuite au tiers de sa hauteur dans l'air liquide en pleine ébullition. Lorsque le tout a été porté à une température voisine de  $-200^{\circ}$ , on a fait arriver lentement le courant de fluor gazeux. Ce dernier n'a pas tardé à se liquéfier, et l'on a vu le bois, le caoutchouc et l'ébonite nager nettement à la surface du liquide jaune pâle. Au contraire, l'oxalate de méthyle est resté constamment au fond, tandis que l'ambre montait et descendait au milieu du liquide, paraissant avoir la même densité que lui. L'appareil a été agité plusieurs

(1) Le morceau de caoutchouc se déplace à la surface du fluor liquide comme un morceau de sodium sur l'eau en produisant une lumière d'une grande vivacité.

fois, on a augmenté la quantité de fluor liquide, les résultats ont toujours été les mêmes.

Nous pouvons conclure de cette expérience que la densité du fluor liquide est voisine de 1,14.

Un autre point qui nous semble intéressant est le suivant :

Le petit fragment d'ambre qui nageait au milieu du fluor ne se distinguait plus qu'avec beaucoup de difficultés, ce qui semble indiquer pour le fluor liquide un indice de réfraction très voisin de celui de ce corps solide.

Dans une autre expérience, nous avons liquéfié du fluor dans un tube de verre gradué au préalable. On a alors scellé le tube qui avait été pesé avant l'expérience et on l'a abandonné à lui-même dans un vase rempli d'air liquide à la pression ordinaire. Une heure et demie après, le tube plongeant encore de 1<sup>cm</sup> dans l'air liquéfié, le fluor n'avait pas changé d'aspect. Mais, peu de temps après que l'air liquide se fut évaporé, une violente détonation s'est produite; le tube scellé et le récipient à double paroi qui le contenait ont été brisés et réduits en poussière. Ce tube scellé nous a démontré que le fluor liquide subissait, en passant de  $-187^{\circ}$  à  $-210^{\circ}$ , une diminution de volume de  $\frac{1}{14}$ .

*Spectre d'absorption.* — On a examiné, au spectroscopie, différents échantillons de fluor liquide, sous une épaisseur d'environ 1<sup>cm</sup>, soit au moyen de tubes scellés, soit au moyen de notre petit appareil à condensation. Nous n'avons jamais observé de bandes d'absorption.

*Magnétisme.* — Le fluor liquide, placé entre les pôles d'un électro-aimant puissant, ne présente aucun phénomène magnétique. Ces expériences, qui ont été répétées plusieurs fois, doivent être considérées comme d'autant plus probantes, que

nous avons placé un cristal de sulfocyanure d'ammonium (densité : 1,31) dans un tube de verre entouré d'air liquide en pleine ébullition. On a fait arriver ensuite un courant de gaz fluor au fond du tube, au moyen d'un ajutage de platine. Le fluor s'est liquéfié rapidement et le sulfocyanure d'ammonium n'a pas été attaqué.

On a répété la même expérience avec un fragment d'ébonite ( $D = 1,13$ ), de caoutchouc ( $D = 0,99$ ), de bois ( $D = 0,96$ ), d'ambre ( $D = 1,14$ ), et d'oxalate de méthyle ( $D = 1,15$ ). Il est important, dans ces expériences, que les diverses substances que nous venons d'indiquer soient maintenues un certain temps à la température de  $-200^{\circ}$  avant de les mettre au contact du fluor.

Dans un de nos essais un fragment de caoutchouc, ayant été insuffisamment refroidi, a pris feu à la surface liquide et a brûlé complètement avec un vif éclat, sans produire le moindre dépôt de carbone (1).

Voici comment l'expérience a été conduite : dans un tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités et dont la partie inférieure a été légèrement étirée, on a placé des fragments des cinq substances indiquées ci-dessus. Le tube a été plongé ensuite au tiers de sa hauteur dans l'air liquide en pleine ébullition. Lorsque le tout a été porté à une température voisine de  $-200^{\circ}$ , on a fait arriver lentement le courant de fluor gazeux. Ce dernier n'a pas tardé à se liquéfier, et l'on a vu le bois, le caoutchouc et l'ébonite nager nettement à la surface du liquide jaune pâle. Au contraire, l'oxalate de méthyle est resté constamment au fond, tandis que l'ambre montait et descendait au milieu du liquide, paraissant avoir la même densité que lui. L'appareil a été agité plusieurs

(1) Le morceau de caoutchouc se déplace à la surface du fluor liquide comme un morceau de sodium sur l'eau en produisant une lumière d'une grande vivacité.

nous les avons faites comparativement avec de l'oxygène liquide, sur lequel les phénomènes magnétiques se sont manifestés d'une manière très nette.

*Capillarité.* — La constante capillaire du fluor est plus faible que celle de l'oxygène liquide. Un tube capillaire, plongé successivement dans le fluor, dans l'oxygène, dans l'alcool et dans l'eau nous a donné les chiffres suivants :

	mm
Hauteur du fluor liquide.....	3,5
» de l'oxygène liquide.....	5,0
» de l'alcool.....	14,0
» de l'eau.....	22,0

**Action de quelques substances sur le fluor liquide.** — Nous avons profité de ces expériences pour étudier quelques réactions du fluor à très basse température.

*Hydrogène.* — Du fluor liquide, maintenu dans un tube de verre, a été fortement refroidi par de l'air liquide amené à l'ébullition sous une faible pression. On a fait arriver alors à la surface du liquide jaune, au moyen d'un ajutage en platine, un courant lent de gaz hydrogène. Il y a eu combinaison immédiate avec production d'une flamme qui a illuminé le tube. L'expérience a été répétée en faisant tremper l'ajutage de platine au milieu du fluor liquide. A cette température de  $-210^{\circ}$  la combinaison complète se produit encore, avec un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Dans un autre essai, l'appareil à hydrogène était terminé par un tube de verre effilé, trempant dans le fluor liquide. Lorsque la quantité de ce dernier corps a été suffisante, on a fait arriver lentement le courant d'hydrogène. La combinaison s'est produite instantanément et avec violence.

*Oxygène.* — L'action de l'oxygène liquide a été étudiée avec beaucoup de soins.

Si l'on fait arriver, dans un tube de verre, le courant de fluor à la surface de l'oxygène liquide, le fluor se dissout en toutes proportions en donnant une coloration jaune, formant une teinte dégradée de la partie supérieure du liquide à la partie inférieure. Le fond du tube est à peine coloré. Si, au contraire, on fait arriver le fluor gazeux au fond de l'oxygène liquide, la couche jaune se produit à la partie inférieure et se diffuse lentement dans le liquide supérieur.

Ce phénomène tient à ce que les densités du fluor et de l'oxygène liquides sont très voisines.

Lorsque l'on a obtenu un semblable mélange d'oxygène et de fluor liquides, si on laisse la température s'élever lentement, l'oxygène s'évapore le premier. Le liquide se concentre de plus en plus en fluor; puis, ce dernier entre en ébullition à son tour. En effet, au début de cette ébullition, le gaz qui se dégage rallume une allumette ne présentant plus qu'un point en ignition et ne porte pas le noir de fumée ou le silicium à l'incandescence. Au contraire, le gaz qui se dégage à la fin de l'expérience enflamme instantanément ces deux corps. Lorsque l'ampoule de verre est complètement vide et lorsque sa température continue à s'élever, on perçoit tout à coup un dégagement brusque de chaleur et le verre se dépolit intérieurement. Cette élévation de température provient de l'attaque du verre par le fluor gazeux et par l'acide fluorhydrique résultant de l'action de la vapeur d'eau atmosphérique.

*Eau.* — On a congelé et refroidi à  $-210^{\circ}$  une petite quantité d'eau au fond d'un tube de verre. Le fluor liquide a formé à la surface de la glace une couche mobile qui n'a pas réagi et qui a re-

pris l'état gazeux ensuite par simple élévation de température. Dès que l'appareil s'est échauffé, le fluor gazeux restant a attaqué la glace avec énergie et l'on a perçu une odeur très forte d'ozone.

*Mercure.* — On a solidifié, au fond d'un tube de verre, un globule de mercure dont la surface était très brillante. Le fluor a été ensuite liquéfié sur ce métal sans lui faire perdre son aspect et son brillant. En laissant la température remonter jusqu'à  $-187^{\circ}$  le fluor est entré en ébullition, le liquide a disparu et l'attaque du métal par le gaz fluor ne s'est produite que quand l'appareil est revenu à une température voisine de celle du laboratoire.

*Essence de térébenthine.* — L'essence de térébenthine congelée et refroidie à  $-210^{\circ}$  est attaquée par le fluor liquide.

Pour réaliser cette expérience, on a placé une petite quantité d'essence de térébenthine au fond d'un tube de verre entouré d'air liquide en pleine ébullition. Aussitôt qu'une petite quantité de fluor s'est liquéfiée à la surface du carbure d'hydrogène, la combinaison se produit avec un vif dégagement de lumière, explosion et dépôt de charbon.

Après chaque explosion, le courant de gaz fluor continuant à arriver lentement, une nouvelle quantité de fluor liquide se produisait, et les détonations se succédaient à des intervalles de six à sept minutes. Finalement, après un intervalle un peu plus long, de neuf minutes, la quantité de fluor liquéfiée a été suffisante pour produire, au moment de la réaction, l'explosion violente de l'appareil (1).

Le silicium, le bore, le carbone, le soufre, le phosphore et le fer réduit, refroidis dans l'oxygène liquide, puis projetés dans une atmosphère de fluor, ne deviennent pas incandescents.

(1) Dans plusieurs de nos expériences, nous avons laissé tomber par mégarde du fluor liquide sur le parquet ; le bois s'est enflammé aussitôt.

Acette basse température, le fluor ne déplace pas l'iode des iodures. Cependant, son énergie chimique est encore assez grande pour décomposer avec incandescence la benzine ou l'essence de térébenthine. Il semble que l'affinité puissante du fluor pour l'hydrogène soit la dernière à disparaître.

Ces expériences établissent donc qu'à très basse température l'affinité du fluor est considérablement diminuée. Ce nouvel exemple de la variation des propriétés chimiques en fonction de la température s'ajoute à ceux qui sont déjà connus.

*Conclusions.* — En résumé, les propriétés physiques du fluor sont les suivantes :

Le gaz fluor se liquéfie avec facilité à la température d'ébullition de l'air atmosphérique. Le point d'ébullition du fluor liquide est voisin de  $-187^{\circ}$ . Ce fluor liquide est soluble en toutes proportions dans l'oxygène et dans l'air liquides. Il n'est pas solidifié à  $-210^{\circ}$ . Sa densité est de 1,14; sa constante capillaire est moindre que celle de l'oxygène liquide; il ne présente pas de spectre d'absorption; il n'est point magnétique. Enfin, à  $-210^{\circ}$ , il n'a pas d'action sur l'oxygène sec, l'eau et le mercure; mais il réagit encore, avec incandescence, sur l'hydrogène et l'essence de térébenthine.

Le fluor est un gaz coloré qui, examiné sous une épaisseur de  $50^{\text{m}}$  ou de  $1^{\text{m}}$ , présente une teinte jaune verdâtre, un peu plus faible que celle du chlore vu sous la même épaisseur.

Le fluor gazeux a une densité de 1,265; la densité théorique, obtenue en multipliant la densité de l'hydrogène 0,06927 par le poids atomique du fluor 19, est de 1,316.

Enfin, lorsque l'étincelle éclate dans une atmosphère de fluor, elle fournit dans la partie rouge du spectre treize raies caractéristiques de ce corps simple.

## CHALEUR DE COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE.

Ce travail a été fait en collaboration avec M. Berthelot.

La chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène permet de déduire, des valeurs actuellement connues, la chaleur de formation des autres composés fluorés. Sa détermination était donc importante. Nous avons pu, en collaboration avec M. Berthelot, mesurer cette chaleur de combinaison au moyen de quelques réactions assez délicates, que nous décrivons ici.

Nous avons songé tout d'abord à déplacer, par le fluor, l'iode d'une solution d'iodure de potassium. En principe, l'iode devait être déplacé, avec formation de fluorure métallique, ainsi que cela se produit avec le chlore et avec le brome



Il suffirait donc, semble-t-il, de doser, par les procédés connus, l'iode mis en liberté pour en déduire le poids du fluor absorbé, la chaleur correspondante étant mesurée dans le calorimètre.

Malheureusement, la réaction est tout autre. Non seulement elle a fourni des résultats très irréguliers pour la chaleur dégagée par un même poids de fluor, évalué d'après ce même procédé de dosage ; mais le contrôle suivant a montré l'inexactitude de l'hypothèse. En effet, après la réaction, nous avons versé dans le calorimètre une solution titrée d'acide sulfureux, jusqu'à disparition de l'iode libre, en mesurant la chaleur dégagée ; cette quantité <sup>(1)</sup> devrait être égale environ à + 10<sup>cal</sup>,9 pour un atome d'iode transformé, par l'acide sulfureux, en

(1) BERTHELOT. Quelques-unes des données fondamentales de la thermochimie, *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 17; 1878.

acide iodhydrique. Or, nous avons trouvé, après la réaction du fluor :  $+ 22^{\text{Cal}},3$  et  $+ 24^{\text{Cal}},1$ .

Cela suffit pour prouver que, dans la première action, il ne s'était pas formé de l'iode libre, mais quelque combinaison non isolée encore, une combinaison de fluor et d'iode par exemple, ou tout autre. En outre, diverses circonstances nous ont paru indiquer qu'au moment de la réaction du fluor il se dégageait une certaine quantité d'oxygène produit par la décomposition de l'eau.

Nous avons donc renoncé à l'emploi de cette réaction.

L'action du fluor sur l'eau ne donne pas de meilleurs résultats, parce qu'il se forme de l'ozone, ainsi que nous l'avons démontré précédemment, ozone qui se dégage à l'état gazeux et dont la formation absorbe une notable quantité de chaleur.

Après divers tâtonnements, le seul procédé qui nous ait paru satisfaisant a consisté à faire absorber le fluor par une solution titrée de sulfite de potassium, renfermant un excès d'alcali. Dans ces conditions, il se forme du sulfate et du fluorure de potassium.

Pour estimer la quantité de fluor absorbé, après l'expérience, on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique, et l'on titre l'acide sulfureux par l'iode : la diminution de titre est proportionnelle au poids du fluor, et nous avons vérifié qu'il en était sensiblement de même de la chaleur dégagée.

La mesure calorimétrique n'offre aucune difficulté. Elle a eu lieu sur  $400^{\text{cc}}$  d'une liqueur aqueuse, contenant  $7^{\text{gr}},136$  d'acide sulfureux par litre, et un poids de potasse double de celui qui répondrait à la neutralisation chimique de cet acide. Le tout était renfermé dans un calorimètre de platine, où l'on faisait arriver le fluor, à l'aide d'un tube de platine. Le thermomètre était lui-même contenu dans un petit étui de platine, rempli de

pour les composés organiques : le chlorure d'éthyle bout à  $+ 12^{\circ}$ , et le fluorure d'éthyle à  $- 32^{\circ}$  ; d'après nos expériences, le chlorure de propyle bout à  $+ 45^{\circ}$  et le fluorure de propyle à  $- 2^{\circ}$  (1). Des remarques semblables avaient été indiquées antérieurement par Paterno et Oliveri (2), et par Wallach et Heusler (3). On peut rapprocher de ces faits les expériences de Gladstone sur la réfraction atomique.

Enfin par certaines de ses propriétés, bien que le fluor reste nettement en tête de la famille du chlore, il se rapproche aussi de l'oxygène.

L'ensemble de ces observations paraissait bien établir que le fluor ne pourrait que difficilement être amené à l'état liquide.

L'un de nous avait démontré déjà qu'à  $- 95^{\circ}$ , à la pression ordinaire, il ne changeait pas d'état.

Dans les nouvelles expériences entreprises en collaboration avec M. Dewar, le fluor a été préparé par électrolyse du fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre. Le gaz fluor était débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique par son passage dans un petit serpentin de platine refroidi par un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool. Deux tubes de platine remplis de fluorure de sodium bien sec permettaient d'achever cette purification.

Le premier appareil à liquéfaction que nous avons employé se composait d'un petit cylindre de verre mince, à la partie supérieure duquel était soudé un tube de platine. Ce dernier contenait, suivant son axe, un autre tube plus petit, de même

(1) MESLANS. Préparation et propriétés du fluorure de propyle, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 352 ; 1889.

(2) PATERNO e OLIVERI. Ricerche sui tre acidi fluobenzoici e sugli acidi fluotoluico e fluoanisico, *Gazzetta chimica italiana*, t. XII, p. 85, 1882 ; et t. XIII, p. 583 ; 1883.

(3) WALLACH und HEUSLER. Ueber organische Fluorverbindungen, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXLIII, p. 219 ; 1887.

nable et elle ne saurait modifier notablement le phénomène total. La valeur obtenue + 12,0, au lieu de + 10,9, peut donc être regardée comme une vérification calorimétrique suffisante de la réaction fondamentale.

Ceci étant admis, on déduit des nombres précédents :

*État initial.*

	Cal
S + O <sup>2</sup> + Aq. = SO <sup>2</sup> Aq. étendu.....	+ 77,2
2KOH étendue + SO <sup>2</sup> étendu = SO <sup>2</sup> , K <sup>2</sup> O dissous + H <sup>2</sup> O...	+ 31,8
H <sup>2</sup> + O = H <sup>2</sup> O.....	+ 69,0
2 KOH étendue, pour mémoire.....	»
	+ 178,0
Réaction × 2.....	+ 128,0
	+ 306,0

*État final.*

S + O <sup>2</sup> + Aq. = SO <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O étendu.....	+141,0
2 KOH étendue + SO <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O étendu = SO <sup>2</sup> , K <sup>2</sup> O dissous + H <sup>2</sup> O	+ 31,6
2 (H + F + Aq.) = 2 HF étendu.....	2 x
2 HF étendu + 2 KOH étendue = 2 KF dissous + H <sup>2</sup> O.	+ 32,6
	+205,2+2x

D'où l'on tire, en égalant ces deux quantités de chaleur,

$$x = + 50^{\text{cal}},4$$

**Pour la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique dissous à partir des éléments.**

Et en retranchant la chaleur de dissolution du gaz fluorhydrique, mesurée par M. Guntz, on obtient en définitive



Ces nombres l'emportent sur les chaleurs de formation de toutes les autres combinaisons hydrogénées, telles que l'eau et l'acide chlorhydrique. Ils nous font comprendre les puissantes affinités du fluor.

## CHAPITRE IV.

### COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LES METALLOÏDES.

#### ÉTUDE DE QUELQUES FLUORURES.

---

Nous avons exposé dans le premier chapitre les recherches qui nous ont amené à l'isolement du fluor et les propriétés les plus importantes de ce nouveau corps simple. Il nous a semblé qu'il était indispensable de reprendre la plupart de ces réactions et de les étudier avec plus de détails afin de compléter ce chapitre de la Chimie.

Dans ces nouvelles recherches, nous avons utilisé soit le fluor libre, soit les fluorures qui se prêtaient avec facilité à des doubles décompositions. Quelques-unes de ces études, telles que celle des fluorures de phosphore par exemple, ont été faites avant d'avoir préparé le fluor; mais nous les avons complétées par la suite, et nous avons cru bien faire en les réunissant dans ce chapitre.

En somme, l'ensemble de nos recherches comprend, outre l'isolement du fluor, un grand nombre d'études sur les composés fluorés soit minéraux, soit organiques. Nous savons qu'il reste encore beaucoup à faire sur ce sujet et qu'il y a bien des lacunes à combler. Sur ce point, comme partout dans les sciences, un progrès nouveau précise et fait mieux saisir l'étendue des découvertes qui restent à accomplir. En particulier l'étude des com-

posés oxygénés du fluor, des fluorures de soufre, d'iode, de brome, celle de nombreux fluorures et oxyfluorures métalliques mériteraient de nouvelles recherches. Maintenant que le fluor peut être préparé avec une facilité relative et que nous avons appelé l'attention sur les doubles réactions produites par le fluorure d'arsenic, ces recherches sont devenues plus faciles.

*Action du fluor sur l'hydrogène.* — L'hydrogène se combine à froid au fluor. C'est le premier exemple de deux corps simples gazeux, s'unissant directement, sans exiger l'intervention d'une énergie étrangère.

Aussitôt que l'on fait arriver le fluor dans une atmosphère d'hydrogène, une flamme très chaude se produit à l'extrémité du petit tube abducteur et il se dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique. Pour faire cette expérience on peut se servir de l'appareil que nous avons décrit précédemment (*fig. 12, p. 84*).

On peut encore réaliser cette expérience beaucoup plus simplement en relevant le tube abducteur de l'appareil à fluor, et en plaçant rapidement au-dessus une grande éprouvette de verre, retournée et remplie d'hydrogène. Tant que le fluor se dégage, une flamme bleue bordée de rouge se produit à l'extrémité du tube de platine ; en même temps, il se fait de l'acide fluorhydrique qui attaque lentement l'éprouvette de verre.

*Action sur l'oxygène et sur l'ozone.* — A la température ordinaire, le fluor est sans action sur l'oxygène. Si l'on fait passer un mélange de fluor et d'oxygène dans un tube de fluorine, chauffé vers 500°, les gaz à la sortie ne présentent aucune propriété nouvelle. Il n'y a donc pas eu de combinaison.

Il semble pourtant se produire une réaction lorsque l'on fait agir le fluor sur l'ozone très concentré. A ce propos nous citerons l'expérience suivante :

Nous avons indiqué précédemment que le fluor décomposait l'eau en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone (1). Lorsque l'on fait tomber dans un tube de platine horizontal, fermé par des plaquettes de fluorine transparentes (*fig. 14, p. 94*), quelques gouttes d'eau, de façon qu'il y ait un grand excès de fluor par rapport à cette eau, une décomposition instantanée se produit. On voit un nuage épais, de couleur foncée, se produire au-dessus de la goutte d'eau. Ce brouillard ne tarde pas à diminuer d'intensité et l'on voit apparaître une belle teinte bleue, indiquant l'existence d'ozone assez concentré, pour présenter la couleur bleue indiquée par MM. Hautefeuille et Chappuis. Cette expérience, répétée plusieurs fois, nous a toujours fourni les mêmes résultats. Aussitôt que ces fumées foncées se sont produites, si l'on vient à chasser le mélange gazeux contenu dans le tube, par un rapide courant d'azote, on perçoit de suite une odeur très forte, différente de celle du fluor ; elle ne tarde pas à se modifier en produisant une odeur d'ozone véritablement insupportable. Peut-être s'est-il tout d'abord formé un composé oxygéné instable se dédoublant facilement par une élévation de température, ou se décomposant par une trace d'humidité.

Nous verrons plus loin que l'action du fluor sur la potasse ne nous a pas fourni de meilleurs résultats.

*Action sur le soufre.* — Aussitôt que le fluor arrive au contact du soufre, ce dernier s'enflamme, il fond rapidement, et la température s'élève. Lorsque cette combinaison se fait dans un vase fermé, elle se produit encore avec flamme ; il se dégage, dès le début de la réaction, un corps gazeux à odeur pénétrante, rappelant celle du chlorure de soufre. On recueille

(1) Nous donnerons plus loin de nouveaux détails sur cette expérience.

ainsi un mélange de deux fluorures de soufre, dont l'un est absorbable à froid par une solution alcaline.

Additionné d'air ou d'oxygène, ce mélange des deux fluorures ne prend pas feu au contact d'une flamme. Chauffé dans une cloche courbe, il ne tarde pas à dépolir le verre en produisant une petite quantité de fluorure de silicium.

*Action sur le sélénium.* — Au contact du fluor, le sélénium s'attaque à froid; il se dégage d'abord des fumées blanches abondantes; enfin le sélénium fond et prend feu. Autour du sélénium il se condense un composé blanc, cristallin, décomposable par l'eau et soluble dans l'acide fluorhydrique.

*Action sur le tellure.* — Le tellure en poudre, mis en présence du fluor, s'y combine avec incandescence, en dégageant d'abondantes fumées blanches.

Toute la masse ne tarde pas à se recouvrir d'un fluorure solide cristallisé, facilement volatil et très hygroscopique, ayant l'aspect et les propriétés du fluorure de tellure décrit par Berzelius (1).

*Action sur le chlore.* — Lorsque l'on fait arriver du fluor dans une atmosphère de chlore, il n'y a pas de réaction sensible, soit qu'il n'existe pas de composé de chlore et de fluor, soit que la combinaison ne se produise pas, par union directe, à la température ordinaire.

*Action sur le brome.* — Le fluor se combine violemment à la vapeur de brome à froid avec une flamme éclairante. La réaction, bien que se produisant avec flamme, ne paraît pas dégager une grande quantité de chaleur. Si le gaz fluor arrive au milieu du

(1) BERZELIUS. Untersuchung über die Eigenschaften des Tellurs, *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXII, p. 623; 1834.

brome liquide bien sec, la combinaison est immédiate et se produit sans flamme visible.

*Action sur l'iode.* — Lorsque l'on fait arriver un courant de fluor sur un fragment d'iode bien sec, ce corps s'entoure d'une flamme pâle, et disparaît avec rapidité. Si l'iode est placé dans un tube de platine à l'abri de l'air, la combinaison se produit avec un dégagement de chaleur très grand; mais on ne recueille pas de corps gazeux.

Il se condense un liquide très dense, incolore quand il ne renferme pas d'iode en solution, et fumant abondamment à l'air. Ce liquide se décompose en présence de l'eau en produisant le bruissement d'un fer rouge.

Ces propriétés rapprochent ce composé du fluorure d'iode liquide, décrit par M. Gore et préparé, par ce savant, en traitant l'iode par le fluorure d'argent. Nous estimons que ce fluorure mériterait de nouvelles recherches.

En modifiant les conditions de l'expérience et en employant successivement, soit un excès d'iode, soit un excès de fluor, nous n'avons jamais obtenu de fluorure d'iode gazeux.

*Action sur l'azote.* — Le fluor n'a pas d'action sur l'azote à froid. Nous aurions été très désireux de soumettre un mélange de fluor et d'azote à l'action de l'étincelle d'induction; mais nous ne connaissons pas de corps pouvant fournir, sans s'attaquer, les électrodes nécessaires pour conduire le courant.

*Action sur l'argon.* — M. Ramsay ayant eu la complaisance de me confier une centaine de centimètres cubes d'argon, j'ai essayé de le combiner au fluor. A la température ordinaire ou sous l'action d'une étincelle d'induction, le fluor et l'argon ne réagissent pas l'un sur l'autre.

*Action sur le phosphore.* — Aussitôt que le phosphore est au contact du fluor, une incandescence très vive se produit. Si l'on dépose un fragment de phosphore sec dans un tube en fluorine, traversé par un courant rapide de fluor, il se dégage un gaz fumant fortement à l'air et qui, recueilli sur la cuve à mercure, abandonne son excès de fluor à ce métal. Ce gaz donne à l'analyse les chiffres suivants :

Sur le mercure.....	cc	12,1
Après action de l'eau .....		0,5
Après action de la potasse.....		0,5

Ce gaz, absorbable par l'eau, est le pentafluorure de phosphore  $PF_5$ .

Si, au contraire, le phosphore est en excès, il se dégage un mélange gazeux, dont une faible partie n'est pas décomposable par l'eau, mais est absorbable par une solution de potasse.

*Analyse du mélange gazeux.*

Sur le mercure.....	cc	8,2	cc	10,3
Après action de l'eau.....		4,1		1,4
Après action de la potasse .....		4,0		1,2

Ce dernier gaz est le trifluorure de phosphore  $PF_3$ , et ce composé ne se produit qu'en très petite quantité. L'action du fluor sur le phosphore n'est donc pas complètement comparable à celle du chlore. Nous verrons plus loin que le fluor réagit sur le trifluorure de phosphore, pour le transformer en pentafluorure, exactement comme le chlore transforme le trichlorure en pentachlorure. Cette transformation se produit avec un grand dégagement de chaleur, ce qui explique pourquoi il se fait si peu de trifluorure dans l'action du fluor sur le phosphore.

Le phosphore rouge est attaqué par le fluor, à la température ordinaire, avec la même énergie que le phosphore blanc.

*Action sur l'arsenic.* — L'arsenic se combine au fluor à la température ordinaire avec incandescence. Lorsque le courant de fluor est rapide, et que l'expérience dure quelques instants, il se condense sur la partie froide de l'appareil un liquide fumant, incolore, présentant toutes les propriétés du trifluorure d'arsenic. Ce liquide dissout l'iode, attaque le verre à chaud, est décomposable par l'eau, d'où l'on peut ensuite précipiter l'arsenic au moyen de l'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse de ce liquide présente à la fois les caractères de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux ; ceci semble indiquer que l'on se trouve en présence d'un mélange de trifluorure et de pentafluorure. Nous verrons en effet, plus loin, que le trifluorure d'arsenic peut se combiner à une nouvelle quantité de fluor, ce qui paraît indiquer l'existence d'un nouveau fluorure d'arsenic contenant 5 atomes de fluor.

*Action sur le carbone.* — Dans nos premières recherches sur le fluor, nous avons donné peu de détails relativement à l'action qu'exerce le fluor sur le carbone.

On sait, depuis longtemps, qu'il est impossible d'unir le chlore au carbone d'une façon directe. Même sous l'action d'un arc électrique puissant, Humphry Davy n'avait pu obtenir aucune combinaison. Le fluor, au contraire, peut s'unir au carbone directement, et je vais démontrer que cette réaction est une de celles qui différencient le plus nettement les différentes variétés de carbone.

Si l'on place, dans un courant assez rapide de gaz fluor pur, du noir de fumée sec et froid, il y a incandescence instantanée. La combinaison se produit avec énergie ; toute la masse est portée au rouge.

Cette variété de noir de fumée, qui s'attaque si facilement, a

été purifiée des carbures qu'elle peut contenir par l'éther de pétrole et par l'alcool absolu bouillant, puis séchée à 120° dans un courant d'air sec. On a évité dans cette purification toute élévation de température, afin d'obtenir une variété de carbone aussi attaquable que possible. Cependant le noir de fumée, traité par le chlore au rouge, puis refroidi dans un courant d'azote, se combine aussi directement au fluor à froid et avec incandescence; mais, pendant la purification, le carbone semble s'être déjà polymérisé et la réaction est moins vive.

Le charbon de bois léger, placé dans les mêmes conditions, peut aussi prendre feu spontanément. Ce carbone semble d'abord condenser du fluor; puis, tout d'un coup, l'incandescence se produit avec projection de brillantes étincelles. Si la densité du charbon est plus grande, et s'il n'y a pas de poussière à sa surface, il est nécessaire d'élever la température à 50° ou 60° pour que l'incandescence se produise. Une fois déterminée en un point, elle se propage alors avec rapidité.

Le graphite de la fonte a besoin, pour s'unir au fluor, d'être porté à une température voisine de celle du rouge sombre.

Le graphite de Ceylan, purifié par la potasse fondue, ne prend feu qu'à une température un peu supérieure.

Le charbon de cornue ne brûle que lorsqu'il est porté au rouge.

Enfin le diamant, maintenu au rouge quelques instants dans la flamme d'un bec Bunsen, ne change pas de poids dans un courant de gaz fluor. Il est vraisemblable qu'à une température plus élevée le carbone cristallisé serait attaqué à son tour.

Ces expériences établissent donc une démarcation bien nette entre quelques-uns des différents états de polymérisation en carbone.

Si l'on cherche maintenant à étudier les corps obtenus dans

cette combinaison du carbone et du fluor, on reconnaît rapidement que les différentes variétés de carbone brûlées dans le fluor fournissent un corps gazeux.

Suivant les conditions dans lesquelles on opère, les propriétés du gaz peuvent se modifier. En réalité on se trouve, le plus souvent, en présence d'un mélange de fluorures, de compositions différentes.

Ces composés présentent un ensemble de réactions parallèles : sous l'influence d'une température élevée, ils se décomposent et se polymérisent avec facilité. Ces propriétés rendent leur préparation difficile et nous verrons plus loin dans quelles conditions il est possible d'obtenir le tétrafluorure de carbone.

*Action sur le bore.* — Le bore amorphe pur s'enflamme immédiatement au contact du fluor. La réaction est excessivement violente ; il se produit une vive incandescence, de brillantes étincelles et il se dégage du fluorure de bore gazeux en grande abondance.

Lorsque l'on opère la combustion de ce bore par le fluor, à l'abri de l'air, dans un vase de fluorine, on recueille sur le mercure un gaz incolore fumant fortement à l'air et instantanément décomposable par l'eau.

*Action sur le silicium.* — Le silicium cristallisé de Deville devient de suite incandescent au contact du fluor. Cette combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur et le silicium brûle en projetant autour de lui de brillantes étincelles. Si l'on arrête la réaction avant la disparition totale du silicium, on voit que les fragments qui restent ont été fondus. On sait que le silicium cristallisé ne fond qu'à une température très élevée, certainement supérieure à 1200°.

Il est facile de produire cette combinaison dans un tube en fluorine et de recueillir le gaz qui se dégage sur le mercure. Ce corps gazeux fume abondamment à l'air et se décompose entièrement au contact de l'eau, en donnant un dépôt de silice ; il présente donc bien tous les caractères du fluorure de silicium.

Le silicium amorphe brûle de même dans le fluor avec une grande vivacité.

#### ACTION DU FLUOR SUR QUELQUES COMPOSÉS DES MÉTALLOÏDES.

*Eau.* — Lorsque, dans une réaction, l'oxygène est mis en liberté à basse température, on sait que ce corps simple se polymérise avec la plus grande facilité et qu'il se forme de l'ozone. Nous citerons, comme exemple, l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum ou sur le permanganate de potassium. Il ne faut pas oublier que si, dans ces réactions, on se place dans des conditions telles qu'il puisse se produire un grand dégagement de chaleur, l'ozone se détruit et l'on n'en retrouve plus que des traces. A cause même de l'instabilité de l'ozone à la température ordinaire, sa destruction peut être totale.

L'action du fluor sur l'eau vient apporter une nouvelle preuve de cette facile polymérisation de l'oxygène à basse température.

Nous avons démontré, en 1891, que le fluor, mis en présence de l'eau à la température ordinaire, décomposait ce liquide avec formation d'acide fluorhydrique et d'ozone. Nous avons même fait remarquer qu'en laissant tomber quelques gouttes d'eau au milieu d'une atmosphère de fluor, l'ozone qui se produisait était assez concentré pour apparaître avec la belle couleur bleue indiquée par MM. Hautefeuille et Chappuis.

Nous avons répété ces expériences au moyen d'un courant de

fluor, préparé dans notre appareil en cuivre. Nous avons pu ainsi faire passer un grand volume de fluor dans une petite quantité d'eau.

Le fluor est amené par un petit tube de platine (*fig. 16*) dans un barboteur à eau maintenu à la température constante de 0°. Il passe ensuite dans un ballon de Chancel à fond rond, tel que ceux qui sont utilisés pour prendre la densité des gaz.

Lorsque l'appareil de Chancel est rempli, par déplacement, d'oxygène ozonisé, on titre ce dernier au moyen d'une solution d'iodure de potassium, en présence d'un excès d'acide sulfu-

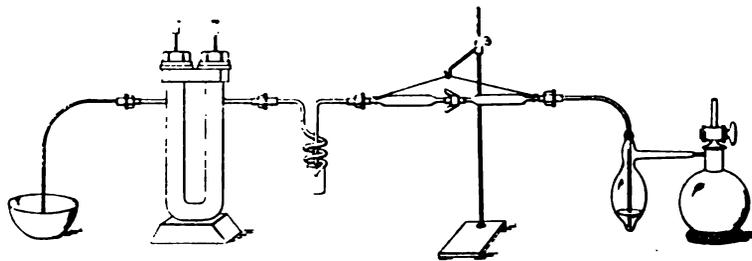


FIG. 16.

rique étendu, pour éviter la formation d'iodate. L'iode mis en liberté est enfin dosé par l'hyposulfite de sodium.

Pour introduire la solution d'iode dans le ballon sans perdre d'ozone, on dispose sur la tubulure centrale un entonnoir effilé dans lequel on verse le liquide additionné d'acide sulfurique. On refroidit ensuite assez fortement le ballon, au moyen d'un mélange d'anhydride carbonique solide et d'acétone. Le gaz se contracte, et en ouvrant le robinet le liquide pénètre dans l'intérieur.

La solution d'iodure de potassium légèrement acidulée par l'acide sulfurique est introduite ainsi en plusieurs fois, jusqu'au moment où le gaz ne colore plus l'iodure de potassium. On recon-

naît la fin de la réaction en portant le ballon à la température du laboratoire et en laissant passer, par le robinet, une très petite bulle de gaz dans la solution d'iodure qui se trouve dans l'entonnoir; cette bulle ne doit produire aucune coloration. Après agitation, on débouche le ballon, et l'iode libre est dosé par l'hyposulfite de sodium.

Nous citerons comme exemple les expériences suivantes qui ont été très régulières :

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.	OZONE PAR LITRE	
	En volumes.	En poids.
1 <sup>o</sup> , cinq minutes .....	56,3	0,1207
2 <sup>o</sup> , dix minutes.....	90,7	0,1945
3 <sup>o</sup> , trente minutes .....	143,9	0,3085

D'après cela, la teneur en ozone du gaz produit était, en volumes, de 14,39 p. 100; à partir de ce moment la quantité d'ozone reste à peu près constante. Ainsi que ces chiffres l'indiquent, c'est une proportion assez élevée. En réalité la concentration de l'ozone produit par le fluor au contact de l'eau est plus grande que celle qui est fournie par les analyses précédentes; c'est qu'en effet, le déplacement de l'air du ballon par l'ozone exige un temps assez long, pendant lequel l'ozone concentré se décompose.

D'autre part, l'influence de la vitesse du courant de fluor est très grande. Dans nos expériences, cette vitesse était de trois litres à l'heure. Plus le courant de fluor sera rapide, en ayant bien soin toutefois de refroidir l'eau à la température de 0°, et plus la concentration de l'ozone sera forte. Il se fait ici un équilibre entre les deux réactions suivantes :

1<sup>o</sup> Formation d'ozone bleu par décomposition de l'eau sous l'influence d'un excès de fluor;

2° Destruction de l'ozone qui n'est pas stable à la température de l'expérience.

Dans plusieurs séries d'expériences, lorsque la vitesse du courant de fluor était inférieure à trois litres à l'heure, la teneur de l'oxygène en ozone variait de 10 à 12 p. 100. Dans d'autres expériences, où l'on ne refroidissait pas, à la température de 0°, l'ampoule qui contient l'eau, la teneur en ozone était beaucoup moins élevée.

Cette formation si facile de l'ozone concentré par l'action du fluor sur l'eau, à la température de 0°, pourrait peut-être devenir le point de départ de quelques applications.

La préparation du fluor par voie électrolytique est encore délicate, mais elle n'est point coûteuse. De plus, l'ozone ainsi obtenu ne renferme pas trace de composés oxygénés de l'azote. Nous évitons donc, dans cette préparation de l'ozone, toute réaction secondaire et l'on sait que cette particularité n'est pas négligeable.

Il nous semble que l'industrie pourrait tirer parti de cette nouvelle préparation, qui n'est d'ailleurs qu'une conséquence de la grande activité chimique du gaz fluor.

*Hydrogène sulfuré.* — L'action du fluor sur l'hydrogène sulfuré a été étudiée, comme celle des autres corps gazeux, dans l'appareil de platine que nous avons décrit (*fig. 12, p. 84*). Le tube horizontal est d'abord rempli d'hydrogène sulfuré, pur et sec. Aussitôt que le fluor arrive à son contact par le petit tube de platine latéral, une flamme bleue se produit à l'extrémité de ce tube et la décomposition se continue avec formation d'acide fluorhydrique et de fluorures de soufre. Les produits de la combustion sont entièrement gazeux.

*Anhydride sulfureux.* — Le gaz anhydride sulfureux est

décomposé à froid par un courant de fluor ; il se produit une flamme jaune et la combustion se continue pendant tout le temps que dure le passage du gaz sulfureux.

*Acide sulfurique.* — Le fluor traverse l'acide sulfurique monohydraté en ne le décomposant que partiellement ; une notable quantité de gaz est cependant retenue par l'acide sulfurique, et le liquide possède ensuite la propriété d'attaquer énergiquement le verre. Cet acide, placé dans un tube de verre, dégage d'une façon continue du gaz fluorure de silicium.

*Acide chlorhydrique gazeux.* — Le fluor décompose le gaz acide chlorhydrique à la température ordinaire avec flamme. S'il n'y a pas un grand excès d'acide chlorhydrique, il y a détonation. Il se produit de l'acide fluorhydrique et du chlore. Ce dernier gaz, en solution dans l'eau, a été caractérisé par son action sur l'indigo qu'il décolore, et sur une feuille d'or qu'il dissout rapidement, ainsi que par la précipitation de chlorure d'argent dans une solution d'azotate de ce métal (1).

*Solution aqueuse d'acide fluorhydrique.* — Lorsque l'on fait dégager le fluor dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 50 p. 100, il se manifeste une réaction énergique ; une flamme sort de l'extrémité du tube de platine au milieu du liquide et il se produit une série de détonations.

*Acide iodhydrique gazeux.* — Le fluor, arrivant dans un grand excès de gaz acide iodhydrique, donne lieu à une décom-

(1) L'azotate d'argent n'est généralement utilisé que pour caractériser l'acide chlorhydrique. Nous avons vérifié que c'était aussi un excellent réactif du chlore libre. Du chlore, préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse et débarrassé de l'acide chlorhydrique entraîné, par son passage dans une série de flacons lavés contenant une solution saturée de chlorate de sodium, précipite abondamment l'azotate d'argent, avec mise en liberté d'une quantité correspondante d'oxygène.

position avec flamme, formation de fluorure d'iode et d'acide fluorhydrique.

*Solution aqueuse d'acide iodhydrique.* — Lorsque l'on fait arriver le gaz fluor dans une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à 0°, chaque bulle gazeuse s'enflamme en montant dans le tube, et, si le dégagement de fluor est un peu rapide, il peut se produire une détonation très forte.

*Acide bromhydrique gazeux.* — Le fluor décompose ce gaz avec production d'une flamme pâle ; il se forme du fluorure de brome et de l'acide fluorhydrique.

*Acide azotique quadrihydraté.* — Chaque bulle de fluor arrivant dans l'acide produit une décomposition accompagnée de flamme. Mélangé à la vapeur acide, le fluor produit une violente détonation.

*Gaz ammoniac.* — Le fluor, en présence d'un excès de gaz ammoniac, le décompose avec production d'une flamme jaune. Dans la solution ammoniacale chaque bulle de fluor produit une flamme et parfois des détonations.

*Anhydride phosphorique.* — Rien à froid ; flamme pâle au rouge sombre avec dégagement gazeux de fluorure et d'oxyfluorure de phosphore.

*Pentachlorure de phosphore.* — Le pentachlorure de phosphore, mis au contact du fluor, est décomposé de suite ; toute la masse devient incandescente et il se produit un abondant dégagement de gaz contenant du chlore et du pentafluorure de phosphore.

*Trichlorure de phosphore.* — Ce composé fournit au contact

du fluor un mélange gazeux de chlore et de pentafluorure de phosphore. La réaction se produit avec flamme.

*Pentafluorure de phosphore.* — Ni à froid ni au rouge sombre, le pentafluorure de phosphore ne réagit sur le fluor. Le composé est saturé, il ne s'unit plus au fluor et il ne semble pas qu'il puisse exister de combinaison plus riche en fluor que le pentafluorure.

*Oxyfluorure de phosphore.* — Pas de réaction à froid.

*Trifluorure de phosphore.* — Aussitôt que le gaz fluor arrive au contact du trifluorure de phosphore, il se produit une flamme jaune, dont la température ne semble pas très élevée. Si l'on recueille sur le mercure le gaz qui se dégage de l'appareil, en continuant à faire arriver du fluor et du trifluorure de phosphore, on remarque de suite que le gaz fume abondamment à l'air, ce que ne produit pas le trifluorure.

Un volume de ce gaz, traité par l'eau sur le mercure, nous a donné les chiffres suivants :

Sur le mercure sec .....	18,2	20,6
Après action de l'eau .....	6,4	4,3
Après action de la potasse .....	0,5	0,4

Il en résulte donc qu'une grande partie du gaz est de suite absorbable par l'eau, ce qui indique la formation d'une certaine quantité de pentafluorure de phosphore.

Le résidu gazeux est absorbable par une solution de potasse, réaction que nous avons précédemment indiquée comme caractéristique du trifluorure de phosphore.

En résumé, sous l'action du fluor, le trifluorure passe à l'état de pentafluorure. Cette action est tout à fait comparable à celle du chlore sur le trichlorure de phosphore.

Lorsque l'on fait arriver une petite quantité de trifluorure de phosphore en présence d'un excès de fluor, la transformation est complète et il ne reste que du pentafluorure de phosphore.

*Anhydride arsénieux.* — Dès que le fluor se trouve en présence de l'anhydride arsénieux, il se fait une réaction violente et une flamme livide entoure l'anhydride; dans ces conditions il se produit un corps liquide qui, repris par l'eau, fournit, avec l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune de sulfure d'arsenic.

*Chlorure d'arsenic.* — Le fluor réagit avec énergie sur le trichlorure d'arsenic : il se produit du chlore et du fluorure d'arsenic.

*Fluorure d'arsenic.* — Lorsque l'on fait arriver un courant de fluor dans du trifluorure d'arsenic  $\text{AsF}_3$ , le liquide s'échauffe rapidement et une partie du fluor est absorbée. Cette expérience semble bien indiquer l'existence d'un pentafluorure d'arsenic  $\text{AsF}_5$ .

Du reste, dans nos recherches sur l'électrolyse du fluorure d'arsenic, nous avons indiqué au commencement de cet ouvrage (voir p. 30) l'existence probable d'un pentafluorure d'arsenic et d'un oxyfluorure de formule  $\text{AsF}_5\text{O}$ .

*Oxyde de carbone.* — Lorsque le fluor arrive dans une atmosphère d'oxyde de carbone il n'y a pas, à froid, de combinaison apparente; l'appareil de platine ne s'échauffe pas sensiblement.

*Anhydride carbonique.* — Pas de réaction à froid.

*Sulfure de carbone.* — La vapeur du sulfure de carbone s'enflamme à froid au contact du fluor. Si l'on fait arriver le fluor au milieu du sulfure de carbone liquide, chaque bulle de gaz devient lumineuse. Il se dégage un mélange gazeux de fluorures de soufre et de carbone, sans qu'il y ait dépôt de charbon.

*Tétrachlorure de carbone.* — Nous décrivons, en particulier, les expériences suivantes. Une capsule de platine a été remplie de tétrachlorure de carbone récemment rectifié et l'on a disposé au milieu du liquide le tube abducteur de platine amenant le fluor; un tube à essai en verre, rempli lui aussi de tétrachlorure de carbone a été retourné au-dessus de l'orifice du tube abducteur; le liquide était à la température de + 15°. Dès que le dégagement de fluor commence, on recueille dans le tube de verre un gaz paraissant incolore : c'est du fluor qui ne réagit pas ou ne réagit que lentement sur le tétrachlorure de carbone. Mais, à un moment donné, une vive réaction se produit, accompagnée parfois de flamme et d'une violente détonation, amenant la rupture du tube à essai; il n'y a pas de dépôt de charbon, mais la surface du mercure se recouvre de suite d'une couche épaisse de crasse.

Cette combinaison brusque peut se produire après un temps plus ou moins long, sans agitation, ou bien seulement, comme cela s'est présenté plusieurs fois, au moment même où l'on cherche à transvaser, sur la cuve à mercure, le gaz recueilli.

La réaction, avant d'être violente, commence lentement et c'est grâce au dégagement de chaleur qui en résulte qu'elle peut devenir tout à coup explosive.

Cependant, lorsque l'on a saturé de fluor du tétrachlorure de carbone maintenu à + 15°, sans disposer d'éprouvette pour recueillir le gaz, il suffit de porter le liquide à l'ébullition pour en dégager un mélange gazeux, dont une partie possède bien toutes les propriétés du tétrafluorure de carbone.

Voici deux analyses du gaz préparé dans ces conditions :

	∞	∞
Sur le mercure sec.....	4,6	3,8
Après action de la potasse alcoolique..	2,1	1,3

Le gaz absorbé par la potasse alcoolique est le tétrafluorure de carbone; le résidu est un autre fluorure de carbone décomposable à chaud par les métaux alcalins et non absorbable par la potasse aqueuse ou alcoolique.

Si le courant de fluor qui traverse le tétrachlorure de carbone est assez lent et si la température est supérieure à  $+30^{\circ}$ , il y a substitution du fluor au chlore. Il se produit du gaz tétrafluorure de carbone, dont une partie reste en solution dans le tétrachlorure, et il se dégage du chlore. Ce dernier gaz a été nettement caractérisé, après l'avoir dissous dans l'eau, par son action sur l'indigo et sur une mince feuille d'or.

*Cyanogène.* — Le cyanogène est décomposé, à la température ordinaire, par le fluor avec production d'une flamme blanche.

Si le fluor se trouve à une température de  $-23^{\circ}$ , il peut ne pas se produire de décomposition instantanée; les deux gaz se mélangent simplement. Mais à l'approche d'une flamme, ce mélange gazeux détone, sans dépôt de charbon.

*Anhydride borique.* — Ce composé réagit très énergiquement à la température ordinaire sur le fluor; il se produit une vive incandescence et d'abondantes fumées blanches.

*Chlorure de bore.* — Le fluor décompose le chlorure de bore gazeux avec flamme. Sous une couche de chlorure de bore liquide, chaque bulle de fluor produit une flamme et il se dégage du fluorure de bore.

*Silice.* — La silice bien sèche est attaquée à froid par le fluor. Toute la masse devient lumineuse et l'incandescence est très vive. Il se produit en même temps un gaz qui fume abondamment au contact de l'air; l'eau le décompose avec dépôt de silice.

*Chlorure de silicium.* — Le fluor, arrivant dans le chlorure de silicium, refroidi à  $-23^{\circ}$ , ne produit pas de réaction; mais, à  $+40^{\circ}$ , la décomposition se produit avec une flamme peu éclairante; il y a formation de fluorure de silicium, soluble en partie dans le chlorure.

#### ÉTUDE DE QUELQUES FLUORURES :

##### FLUORURES DE PHOSPHORE.

Nous avons entrepris l'étude des fluorures de phosphore avant nos expériences sur la combinaison directe du fluor et du phosphore. Nous donnons ici l'ensemble de nos recherches sur ce sujet et nous traiterons successivement du trifluorure, du pentafluorure et de l'oxyfluorure de phosphore.

*Historique.* — Les premières recherches sur les combinaisons du fluor et du phosphore sont dues à Humphry Davy. Par la distillation, dans un vase de platine, d'un mélange de phosphore et de fluorure de plomb ou de mercure, ce savant obtint un liquide fumant, pouvant brûler à l'air, qui fut regardé comme un trifluorure ayant pour formule  $PF^3$  (1).

En 1826, dans une lettre adressée à Arago et publiée aux

(1) Voici ce qu'écrivit Berzélius à ce sujet : « Le fluor se combine avec le soufre et le phosphore. On obtient ces combinaisons en distillant du fluorure plombique ou mercurique avec du soufre ou du phosphore dans des vaisseaux de platine. Il en résulte un sulfure ou un phosphore de métal et un fluorure de soufre ou de phosphore qui se volatilise. D'après Davy, qui le premier a produit ces combinaisons, elles sont liquides et fumantes. Le fluorure de phosphore est susceptible de prendre feu et de brûler. On présume qu'il se produit alors de l'acide phosphorique et du fluorure gazeux, qui se répand dans l'air. L'eau le décompose en acide phosphoreux et en acide fluorhydrique; c'est donc un fluorure phosphoreux ayant pour formule  $PF^3$ . » *Traité de Chimie*, seconde édition française, t. I, p. 253; 1845.

*Annales de Chimie*, Dumas, reprenant l'étude de quelques composés volatils à propos de recherches sur les densités de vapeur, fournit les détails suivants sur le fluorure de phosphore : « C'est un liquide blanc, très fumant, qui s'obtient aisément et en abondance en traitant le fluorure de plomb par le phosphore (1). »

On comprend très bien qu'à une époque où les fluorhydrates de fluorures, étudiés seulement plus tard par Fremy (2), étaient peu connus, il était difficile d'obtenir des fluorures métalliques bien privés d'eau ou d'acide fluorhydrique et, par conséquent, de préparer à l'état de pureté les combinaisons du fluor et du phosphore. C'est là sans doute ce qui explique comment le trifluorure de phosphore avait pu être regardé comme se présentant sous l'état liquide.

Nous ajouterons que M. Thorpe (3) a préparé par l'action du pentachlorure de phosphore sur le trifluorure d'arsenic, un nouveau corps gazeux dont il a déterminé la densité et qu'il a démontré être le pentafluorure de phosphore.

#### Trifluorure de phosphore.

*Préparation.* — Au début de ces recherches, on plaçait au fond d'un tube de verre un morceau de phosphore que l'on recouvrait de fluorure de plomb en poudre. On chauffait le mélange et il se produisait un gaz que l'on recueillait sur le mercure. Le volume gazeux ainsi obtenu diminuait rapidement en présence de l'eau, en abandonnant de la silice gélatineuse, ce qui

(1) DUMAS. Note sur quelques composés nouveaux, extraite d'une lettre de M. Dumas à M. Arago, *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 433 ; 1826.

(2) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 5 ; 1856.

(3) THORPE. On phosphorus pentafluoride, *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXV, p. 122 ; 1877.

indiquait la présence du fluorure de silicium. Le gaz restant ne s'absorbait que très lentement par l'eau et se décomposait de suite en présence de la potasse ou des corps oxydants, comme les solutions de bichromate ou de permanganate de potassium. De plus, comme le phosphore n'était pas absolument sec, il se dégageait en même temps un peu d'acide fluorhydrique.

En poursuivant cette étude, nous avons découvert les trois procédés suivants :

1° Pour obtenir le gaz fluorure de phosphore pur, on fait réa-

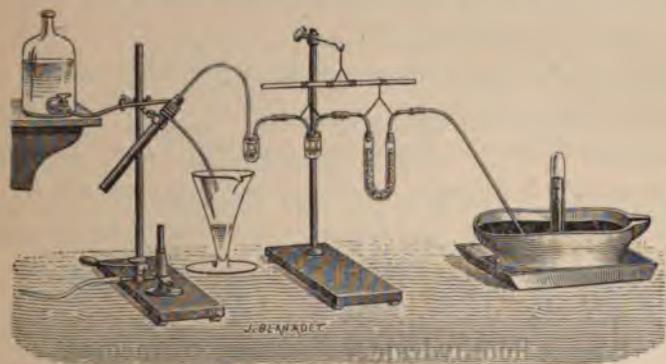


FIG. 17.

gir le fluorure de plomb sur du phosphore de cuivre bien privé d'humidité. On emploie proportions égales des deux corps et le mélange est chauffé à la température du rouge sombre.

Voici comment doit être disposée l'expérience :

On prend un tube de laiton (*fig. 17*) fermé à l'une de ses extrémités, ayant 0<sup>m</sup>,02 de diamètre et environ 0<sup>m</sup>,25 de longueur. L'ouverture de ce tube à essai en métal est adoucie à la lime et reçoit un bouchon de liège, traversé par un tube abducteur en plomb, qui conduit le gaz dans un petit appareil laveur en verre. Ce flacon laveur ne doit renfermer que quelques centimètres cubes

d'eau; il retient les traces d'acide fluorhydrique ou de pentafluorure qui peuvent se former. Le gaz se rend ensuite au moyen de tubes en verre dans un petit appareil à acide sulfurique, et enfin dans un tube à ponce sulfurique, qui doit être remplacé à chaque préparation. On recueille enfin le fluorure de phosphore sur le mercure sec.

Il est utile d'entourer la partie supérieure du tube de laiton d'un serpentín de plomb traversé par un courant d'eau froide. On empêche ainsi le liège de brûler, et l'on évite, par suite, la formation d'une petite quantité de vapeur d'eau qui décomposerait le fluorure de phosphore.

Il faut avoir soin que le tube de laiton, son bouchon et le tube de plomb soient absolument secs. Les tubes en laiton sont ceux qui nous ont donné les meilleurs résultats. Nous avons essayé de décomposer le fluorure de plomb par le phosphure de cuivre dans des tubes en fer. Ces derniers ont l'inconvénient, aussitôt qu'ils sont chauffés, de se laisser traverser par de l'hydrogène, qui, en présence du fluorure de plomb, fournit une notable quantité d'acide fluorhydrique. Nous devons même faire remarquer que, malgré tout le soin apporté à nos expériences, il s'est toujours produit une très petite quantité d'acide fluorhydrique et de pentafluorure de phosphore, qui a nécessité l'emploi du flacon laveur, dont nous avons parlé plus haut.

On ne doit jamais chauffer le mélange de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre dans un tube de verre. Tous les composés renfermant de la silice doivent être exclus; sans quoi, il se forme toujours de grandes quantités de fluorure de silicium.

La préparation du fluorure de plomb et celle du phosphure de cuivre exigent quelques précautions que nous allons indiquer rapidement. Il est important d'obtenir ces corps bien exempts de silice et de composés oxygénés.

On commence par préparer de l'acide fluorhydrique pur par le procédé que nous avons déjà décrit.

Cet acide fluorhydrique est alors placé dans une capsule de platine et additionné d'une quantité déterminée de céruse préparée par le procédé hollandais et ne renfermant pas de silice. Il se dégage une grande quantité d'acide carbonique, et il faut avoir soin de conserver environ  $\frac{1}{10}$  d'acide fluorhydrique en excès. Une fois l'effervescence terminée, on maintient au bain-marie pendant vingt-quatre heures, puis on sèche au bain de sable, et la matière granuleuse ainsi obtenue est traitée à nouveau par un excès d'acide fluorhydrique. Après dessiccation, elle est fondue rapidement dans un creuset de platine, afin de chasser l'excès d'acide fluorhydrique et de décomposer le fluorhydrate de fluorure de plomb qui peut s'être formé.

Le fluorure de plomb ne fond qu'au rouge vif ; il fournit alors une masse vitreuse qui est pulvérisée finement, encore chaude, dans un mortier de fer, puis placée sous une cloche à acide sulfurique.

Fremy avait déjà indiqué les précautions à prendre pour obtenir le fluorure de plomb à l'état de pureté (1). Ce savant conseille de ne jamais précipiter l'acétate ou l'azotate de plomb par le fluorure de potassium, car le fluorure de plomb préparé dans ces conditions retient toujours une certaine quantité d'acide azotique ou d'acide acétique.

Le phosphore de cuivre s'obtient en chauffant du cuivre dans la vapeur de phosphore. Pour cela, on prend un ballon (*fig. 18*) rempli de tournure de cuivre et l'on adapte au col un tube effilé renfermant des bâtons de phosphore, placés sur des fragments de chlorure de calcium fondu. L'appareil est traversé par un

(1) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 24 ; 1856.

courant d'azote ou d'anhydride carbonique sec. On élève la température du ballon jusqu'à 150°, de façon à dessécher complètement l'appareil. Le cuivre est ensuite porté au rouge sombre, puis l'on chauffe légèrement le phosphore; ce dernier fond, coule



FIG. 18.

au travers du chlorure de calcium, qui le prive complètement d'humidité, arrive en présence du cuivre et fournit du phosphure de cuivre.

De nouveaux bâtons de phosphore sont placés dans l'appareil; l'expérience se continue et, après que tout le cuivre a été transformé en phosphure, on maintient le courant de gaz inerte jusqu'à ce que le ballon soit complètement refroidi.

Le phosphure de cuivre est battu dans un mortier de fer pour séparer le métal qui n'a pas été attaqué et qui est utilisé dans une préparation ultérieure. Le phosphure, placé dans un flacon sec, est conservé sous la cloche à acide sulfurique.

Ce composé renfermait :

	I	II
Phosphore.....	27,080	26,864
Cuivre.....	72,920	73,136

Chauffé dans un tube à essai au rouge sombre, il fournit du

phosphore et laisse comme résidu un phosphure de cuivre moins riche en métalloïde.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, on doit prendre dans la préparation du trifluorure de phosphore, poids égaux de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre. Cependant, si l'on diminue la quantité de phosphure, on obtient encore le même gaz ; mais le rendement est beaucoup moindre. En chauffant un mélange de 2<sup>gr</sup> de phosphure et de 15<sup>gr</sup> de fluorure de plomb, c'est-à-dire en employant un grand excès de fluorure métallique, nous avons toujours obtenu un gaz qui, purifié par l'eau et séché à l'acide sulfurique, nous a présenté les propriétés du gaz trifluorure de phosphore. Le gaz, recueilli sans être lavé à l'eau, ne renfermait qu'une faible quantité, moins de 2 pour 100, de pentafluorure de phosphore.

En résumé, dans ce mode de préparation, le phosphure de cuivre, maintenu au rouge sombre, se décompose lentement, abandonne d'une façon continue du phosphore qui réagit sur le fluorure de plomb et fournit un courant régulier de gaz trifluorure de phosphore. Après l'expérience, il reste dans le tube de laiton un mélange de phosphure de plomb et de phosphure de cuivre peu riche en phosphore.

Comme variante du procédé précédent, on peut aussi préparer le trifluorure de phosphore en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphore rouge bien sec. On doit, dans cette préparation, éviter, comme précédemment, la présence de la silice et des silicates. Le dégagement de gaz est moins abondant et moins régulier que lorsqu'on emploie le phosphure de cuivre. La décomposition se produit, en effet, brusquement, lorsque le phosphore rouge se transforme en phosphore ordinaire ; les vapeurs de ce dernier corps viennent alors se condenser dans

les tubes de verre, et n'agissent plus, par conséquent, sur l'excès de fluorure de plomb.

2° Le trifluorure de phosphore peut encore s'obtenir par l'action du trifluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore.

Le fluorure d'arsenic est placé dans un tube à brome (*fig. 19*), et il tombe goutte à goutte dans un petit ballon de verre ren-



Fig. 19.

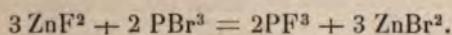
fermant du trichlorure de phosphore. Il faut avoir soin, dans cette expérience, d'éviter toute trace d'humidité. Le mélange s'échauffe et il se dégage aussitôt un gaz qui traverse d'abord un long tube, maintenu à  $-15^{\circ}$ , puis qui est recueilli sur le mercure.

Ce gaz, qui contenait une petite quantité de vapeurs de chlorure de phosphore et de fluorure d'arsenic, attaqua le mercure. Pour le purifier, nous l'avons maintenu en présence de quelques centimètres cubes d'eau, qui détruisirent aussitôt ces deux composés et n'agirent que lentement sur le trifluorure de phosphore. Le gaz a été placé ensuite dans une éprouvette renfermant de l'acide sulfurique; enfin il a été séparé de ce dernier

corps et, dans ces conditions, il ne fumait plus à l'air et présentait tous les caractères du trifluorure de phosphore.

Lorsque l'on veut obtenir du gaz pur, on dispose l'expérience, ainsi que l'indique la figure, en plaçant à la suite du ballon un petit appareil laveur contenant de l'eau, puis un flacon et un tube en U à acide sulfurique pour dessécher complètement le gaz. Le trifluorure de phosphore est recueilli sur la cuve à mercure dans des flacons de verre séchés à l'étuve.

3° On peut obtenir un dégagement régulier de trifluorure de phosphore en chauffant un mélange de tribromure de phosphore et de fluorure de zinc (1). Aussitôt que la température s'élève, la réaction devient très énergique et, en quelques instants, il est facile de recueillir plusieurs litres de gaz.



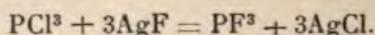
Le fluorure de zinc employé dans cette préparation a été obtenu en attaquant du carbonate de zinc par l'acide fluorhydrique pur. Le précipité est lavé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 200°. Il faut éviter, dans la dessiccation de ce précipité, une trop grande élévation de température, car lorsque le fluorure de zinc a été porté au rouge sombre, il n'est plus attaqué que très difficilement par le bromure de phosphore.

L'appareil est disposé de la façon suivante : le fluorure de zinc, bien sec, est placé dans un tube à essai en laiton, portant un bouchon de liège paraffiné, traversé par un tube à brome et par un tube abducteur en plomb. Le tube à brome permet de faire tomber lentement le bromure de phosphore sur le fluorure

(1) Le tribromure de phosphore réagit aussi, mais plus lentement, sur le fluorure de plomb, et la préparation peut encore se faire avec le chlorure de phosphore et le fluorure de zinc.

de zinc légèrement chauffé. Pour séparer les vapeurs de brome entraînées, il suffit de faire passer le gaz dans une petite quantité d'eau; on le dessèche ensuite au moyen de ponce sulfurique contenant peu d'acide, car ce dernier corps absorbe une notable quantité de trifluorure de phosphore. Le gaz est recueilli finalement sur le mercure.

Le trifluorure de phosphore peut encore se préparer par l'action du fluorure d'argent sur le trichlorure de phosphore. Cette réaction doit être effectuée dans un appareil en métal que l'on chauffe légèrement.



*Liquéfaction et solidification.* — Ces expériences sur la liquéfaction du trifluorure de phosphore ont été faites très facilement, grâce à l'ingénieux appareil de M. Cailletet.

A la température de  $+ 24^\circ$ , le gaz trifluorure de phosphore, soumis à une pression de  $180^{\text{atm}}$ , ne s'est pas liquéfié. Mais aussitôt que l'on détend le gaz, en repassant brusquement à la pression de  $50^{\text{atm}}$ , on voit se former des stries coulant rapidement le long du tube et formant sur le mercure une hauteur de liquide d'environ  $0^{\text{m}},01$ . En très peu de temps, presque instantanément, le liquide repasse à l'état gazeux sans que la pression varie sensiblement.

A la température de  $+ 3^\circ$ , la marche de l'expérience est identique. Le gaz ne se liquéfie qu'au moment de la détente; seulement la hauteur du liquide est au moins triplée et le fluorure de phosphore liquide reprend un peu plus lentement l'état gazeux.

Enfin à  $- 10^\circ$ , et sous une pression de  $40^{\text{atm}}$ , le fluorure de phosphore reste à l'état liquide d'une façon permanente. C'est un fluide très mobile, tout à fait incolore, n'attaquant pas le verre.

Si l'on maintient le fluorure de phosphore liquide à une température de  $-20^{\circ}$  sous une pression de  $200^{\text{atm}}$ , puis qu'on le détende brusquement, on voit se produire un nuage opaque fournissant une neige blanche de fluorure de phosphore solide qui fond très vite en régénérant le liquide primitif.

*Densité.* — La densité du fluorure de phosphore a été déterminée, au moyen de l'appareil de Chancel (<sup>1</sup>), sur un échantillon de gaz préparé avec soin et parfaitement desséché. On emplissait le petit ballon de verre, en utilisant la forte densité du fluorure de phosphore. L'air était lentement déplacé et l'on s'assurait, en absorbant ensuite le gaz par la potasse, que l'appareil était bien rempli de fluorure de phosphore. S'il restait une petite quantité d'air dans le ballon, on en prenait exactement le volume et l'on en tenait compte dans les calculs.

Poids du ballon plein de gaz.....	66,354
Poids du ballon plein d'air.....	65,954
Augmentation de poids due au gaz.....	0,400
Volume du gaz fluorure de phosphore.....	164 <sup>cc</sup>
Pression.....	772 <sup>mm</sup> ,5
Température.....	22°

D'après la formule  $V_0 = \frac{V H}{(1 + \alpha t) 760}$  le volume du gaz fluorure de phosphore, ramené à la température de  $0^{\circ}$  et à la pression de  $760^{\text{mm}}$ , était de  $153^{\text{cc}},24$ .

Le poids du même volume d'air, dans les mêmes conditions, étant de  $0^{\text{gr}},19814$ , nous aurons pour densité du gaz

$$D = \frac{P}{V \times 0,001293} = \frac{0,400 + 0,198}{153,24 \times 0,001293} = 3,0188$$

(1) CHANCEL. Méthode expéditive pour la détermination de la densité des gaz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 626; 1882.

Deux autres expériences faites de la même façon nous ont fourni les chiffres 2,994 et 3,054. La moyenne de ces trois expériences étant 3,022, nous adopterons ce chiffre comme densité du trifluorure de phosphore; on sait que la densité théorique de ce composé est 3,045.

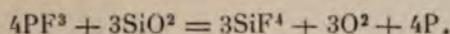
*Action de la chaleur.* — Le trifluorure de phosphore a été placé dans une cloche courbe en fer, maintenue sur la cuve à mercure. La partie courbée a été chauffée vers 500° pendant trente minutes. Les propriétés du gaz n'ont pas été modifiées par cette expérience.

Il n'en est plus de même si l'on opère en présence de silicates. Si l'on fait passer dans une cloche courbe en verre, sur le mercure sec, un certain volume de fluorure de phosphore et qu'on porte ensuite la partie courbée au rouge sombre, le phosphore et le fluor se séparent. Le volume diminue et l'on voit assez rapidement les vapeurs de phosphore se condenser sur la partie froide en petites gouttelettes. La décomposition est complète en quarante minutes environ. Le volume a diminué d'un quart et la paroi de verre chauffée a été fortement corrodée. Le gaz restant est formé entièrement de fluorure de silicium décomposable par l'eau, avec dépôt de silice.

Ainsi, sous l'action de la chaleur, le fluorure de phosphore s'est décomposé et le fluor a formé, avec le silicium du verre, du gaz fluorure de silicium. Nous verrons plus loin que, d'après le volume de fluorure de silicium formé, il est facile de déterminer la quantité de fluor contenue dans le fluorure de phosphore.

En étudiant le résidu qui se trouve sur les parois de la cloche, on voit qu'il est formé en grande partie de phosphore ordinaire, soluble dans le sulfure de carbone, d'une certaine quantité

d'acide phosphorique et d'un peu de phosphore rouge. La quantité d'oxygène abandonnée par l'acide silicique n'est pas suffisante, en effet, pour transformer la totalité du phosphore en acide phosphorique :



Pour soumettre le fluorure de phosphore à une température plus élevée, nous avons utilisé la chaleur produite par l'étincelle d'induction.

*Action de l'étincelle d'induction.* — Comme la plupart des composés binaires se dédoublent partiellement en leurs éléments sous l'action de la haute température développée par l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff, nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier cette action sur le trifluorure de phosphore.

Nous avons employé dans ces recherches le dispositif si commode décrit par M. Berthelot <sup>(1)</sup>. Dans une éprouvette de verre placée sur la cuve à mercure, se trouve un certain volume de trifluorure de phosphore. Ce gaz, qui a été desséché au moment de la préparation, est laissé pendant cinq à six heures en présence d'une baguette de potasse fondue au creuset d'argent, afin d'être certain qu'il ne renferme plus trace d'humidité. Le fluorure de phosphore, comme l'anhydride carbonique sec, n'est pas absorbé par la potasse.

Deux tubes recourbés, remplis de mercure, donnent passage aux fils de platine qui amènent le courant. Nous nous sommes servi, dans ces expériences, d'une bobine actionnée par trois éléments Grenet pouvant donner facilement, dans l'air, des étincelles de 0<sup>m</sup>,04.

(1) BERTHELOT, Essai de Mécanique chimique, t. II, p. 340.

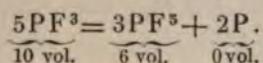
On avait soin de bien faire jaillir l'étincelle entre les fils de platine maintenus au milieu de l'éprouvette, de telle sorte que cette étincelle ne pût s'étaler sur une paroi de verre. Enfin le mercure, l'éprouvette et les tubes avaient été desséchés avec le plus grand soin.

Lorsque l'étincelle a passé pendant une heure, on arrête l'expérience et on laisse le gaz reprendre la température du laboratoire. Le volume a sensiblement diminué et les parois de l'éprouvette sont recouvertes d'une matière jaune, qui se détache facilement lorsqu'on l'agite avec de l'eau. Examinée au microscope, cette substance se présente sous la forme d'un enduit plus ou moins épais, déposé régulièrement sur les parois de verre par la condensation lente d'une vapeur. Ce corps se dissout dans le sulfure de carbone et présente tous les caractères du phosphore.

Le gaz restant dans l'éprouvette, après l'action de l'étincelle d'induction, ne renferme pas trace de fluorure de silicium. En présence de l'eau, il ne donne pas de dépôt de silice. Cependant ses propriétés sont différentes de celles du trifluorure de phosphore : il fume abondamment en présence de l'air. Mis au contact d'une petite quantité d'eau, une partie est de suite absorbée (environ 6 à 7 pour 100); la solution renferme de l'acide phosphorique et le gaz restant possède alors toutes les propriétés du trifluorure de phosphore.

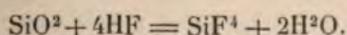
Comme le volume gazeux a diminué sous l'action de l'étincelle d'induction, toute idée d'un dédoublement en fluor et phosphore doit être écartée, puisque le trifluorure de phosphore renferme 1 volume de phosphore et 6 volumes de fluor condensés en 4 volumes. De plus, comme il n'y a pas formation de fluorure de silicium, nous estimons qu'il faut admettre qu'une partie du fluor mis en liberté se porte sur le trifluorure de phosphore

en excès pour former le pentafluorure de phosphore gazeux qui a été décrit par M. Thorpe (1).



Si l'on continue l'action de l'étincelle d'induction pendant plusieurs heures, le dépôt de phosphore augmente lentement et le volume continue à diminuer. Cependant, après quelques heures, il s'établit un équilibre et la décomposition semble limitée. En examinant l'éprouvette, lorsque l'appareil est démonté, on voit que sa surface intérieure n'a pas été attaquée.

Cette expérience, répétée plusieurs fois, nous a toujours donné les mêmes résultats. Mais si l'on ne prend pas les plus grands soins pour éviter toute trace d'humidité, il n'en est plus de même. Lorsque l'on ne dessèche pas le gaz trifluorure de phosphore au moyen de potasse fondue et que l'on se contente de le faire passer dans un flacon à acide sulfurique et dans un petit tube en V au moment de sa préparation, puis qu'on le soumet à l'action de l'étincelle, voici ce qui se produit : le phosphore se dépose encore sur les parois de l'éprouvette, le volume diminue, mais le gaz restant renferme une assez forte proportion de fluorure de silicium, et cette quantité de fluorure de silicium augmente lentement avec la durée de l'expérience. Après une heure, le mélange gazeux peut renfermer un cinquième de fluorure de silicium. Cela tient à ce que l'hydrogène de la petite quantité d'eau contenue dans le gaz fournit, avec le fluor du fluorure de phosphore, de l'acide fluorhydrique qui réagit sur le verre en produisant du fluorure de silicium et de l'eau.



(1) THORPE. On phosphorus pentafluoride, *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXV, p. 122; 1877.

Cette nouvelle quantité d'eau est décomposée à son tour, et l'action se continue. Une très petite quantité de vapeur d'eau peut ainsi, sous l'action de l'étincelle, transformer une quantité relativement très grande de fluorure de phosphore en fluorure de silicium. Après l'expérience, la surface intérieure de l'éprouvette est complètement dépolie.

Si cette action de l'étincelle dure plusieurs heures, la décomposition se ralentit. Le fluorure de silicium formé n'est pas décomposé par l'étincelle, et il entrave l'expérience par sa mauvaise conductibilité.

Nous devons ajouter que ce mélange de gaz, fluorure de silicium et fluorure de phosphore, mis en présence d'une solution d'iodure de potassium, déplace l'iode et fournit avec l'amidon une intense coloration violette. Cette action peut être attribuée à une petite quantité d'ozone, car, lorsqu'on fait la même expérience avec le trifluorure de phosphore parfaitement sec, en partie décomposé par l'étincelle d'induction, on n'obtient plus aucune coloration. La réaction de l'iode sur l'amidon est tellement sensible qu'on ne doit l'employer qu'avec les plus grandes réserves. Dans des essais où il peut se produire soit une trace d'ozone, soit de l'acide phosphoreux, elle doit être absolument écartée.

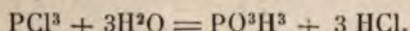
*Action de l'eau.* — On a disposé 50<sup>cc</sup> de gaz fluorure de phosphore sur le mercure en présence de 10<sup>cc</sup> d'eau distillée, à une température voisine de 20°. L'absorption est très lente. Six heures après, il restait environ 15<sup>cc</sup> non décomposés. Le liquide recueilli, qui était très acide, a présenté les réactions suivantes :

1<sup>o</sup> En présence d'une solution d'acide sulfureux, à chaud, il s'est produit un dépôt de soufre, et il s'est formé de l'acide phosphorique. L'acide sulfureux a donc été réduit.

2° Introduit dans un appareil de Marsh, ce liquide nous a fourni de l'hydrogène phosphoré caractérisé par son odeur et par la réduction rapide du nitrate d'argent.

Ces réactions indiquent nettement la présence de l'acide phosphoreux ou d'un composé fluophosphoreux ayant les mêmes propriétés réductrices. De plus, on peut démontrer que cette solution renferme de l'acide fluorhydrique par l'action qu'elle exerce sur le verre.

On sait que le trichlorure de phosphore se décompose immédiatement en présence de l'eau, en donnant de l'acide phosphoreux hydraté et de l'acide chlorhydrique :



Au contact d'une solution de soude ou de potasse, le trichlorure de phosphore fournit un phosphite et un chlorure alcalin.

La décomposition du trifluorure de phosphore, en présence de l'eau, n'est donc pas entièrement comparable à celle du trichlorure. D'abord, elle est beaucoup plus lente; de plus, le trifluorure de phosphore ne se dédouble pas en acide phosphoreux et acide fluorhydrique en présence des solutions alcalines; il fournit un composé intermédiaire, probablement un acide fluophosphoreux, ainsi qu'il ressort des expériences thermiques de M. Berthelot (1).

Nous ne pouvons mieux faire que de citer une partie du Mémoire résumant les recherches que ce savant a entreprises sur ce sujet: « Des doutes se sont élevés tout d'abord, à cet égard, dans mon esprit, en comparant la chaleur dégagée avec celle que produit la réaction du chlorure phosphoreux liquide sur la potasse, soit + 132<sup>Cal</sup>,4; même avec le bromure phosphoreux,

(1) BERTHELOT. Recherches sur le fluorure phosphoreux, *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. VI, p. 358; 1885.

on a  $+ 130^{\text{cal}},6$ . Si la réaction était la même, on en conclurait que la décomposition du fluorure phosphoreux par l'eau dégagerait seulement  $+ 30^{\text{cal}},5$ , c'est-à-dire moins de la moitié de celle du chlorure gazeux ( $+ 70^{\text{cal}},5$ ). D'où résulterait une chaleur de formation beaucoup plus grande pour le premier corps à partir de ses éléments (en admettant que la formation de l'acide fluorhydrique dégage autant ou plus de chaleur que celle de l'acide chlorhydrique ; ce qui est très vraisemblable).

« En réalité, le fluorure phosphoreux ne se décompose pas simplement en fluorure et phosphite ; mais il donne naissance à un acide fluophosphoreux, comparable sans doute aux acides fluosilicique et fluoborique : l'individualité du fluor se manifeste ici une fois de plus. C'est ce que j'ai vérifié, notamment, par les dosages alcalimétriques, effectués au moyen des matières colorantes nouvelles, dont M. Joly a défini si élégamment les propriétés vis-à-vis de l'acide phosphorique. »

Et plus loin :

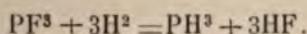
« Quoi qu'il en soit, l'acide fluophosphoreux ainsi formé est assez stable : le sel de potasse, porté à l'ébullition pendant quelques instants en présence d'un grand excès d'alcali, ne se change pas en phosphite et fluorure. J'ai retrouvé, en effet, après l'ébullition, le même degré de saturation qu'auparavant. »

Cette formation d'acide fluophosphoreux par la décomposition du trifluorure de phosphore, en présence de l'eau ou des solutions alcalines, ne doit pas être oubliée lorsque l'on veut analyser le fluorure et doser le phosphore à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Il nous est arrivé, au début de ces recherches, de faire absorber  $200^{\text{cc}}$  de gaz par une solution de potasse, d'acidifier, puis de traiter le tout par un mélange de chlorure de magnésium et d'ammoniaque, sans obtenir le lendemain trace de cristallisation. Ce fait établit bien que la décomposition du trifluorure de phos-

phore par l'eau ou les solutions alcalines ne fournit pas d'acide phosphorique.

Nous avons vu plus haut que le trifluorure de phosphore était très lentement absorbé par l'eau à la température ordinaire. En présence de l'eau bouillante ou de la vapeur d'eau, la décomposition est plus rapide, mais elle n'est jamais instantanée.

*ACTION DES MÉTALLOÏDES. — Hydrogène.* — Si l'on chauffe dans une cloche courbe un mélange de trifluorure de phosphore et d'hydrogène, il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'hydrogène phosphoré :



L'acide fluorhydrique attaque l'éprouvette de verre, de telle sorte qu'après l'expérience il reste du fluorure de silicium absorbable par l'eau avec dépôt de silice, puis de l'hydrogène phosphoré. Ce dernier gaz a été caractérisé par son odeur, par la façon dont il brûle en présence de l'air, ainsi que par l'action réductrice qu'il exerce sur les solutions de sulfate de cuivre et d'azotate d'argent.

*Oxygène.* — Le trifluorure de phosphore est un gaz combustible en présence de l'air, mais, additionné d'oxygène sec, il détone sous l'influence de l'étincelle électrique. C'est là une expérience assez curieuse, car l'on se souvient que Davy avait pensé à isoler le fluor en faisant brûler, au milieu d'un vase de fluorine, le fluorure de phosphore dans une atmosphère d'oxygène. Cette expérience, si elle a été faite par le grand chimiste anglais, n'a jamais été publiée ; du moins, nous ne l'avons trouvée nulle part.

Si l'on fait un mélange de 4<sup>vol</sup> de fluorure de phosphore et de 2<sup>vol</sup> d'oxygène, puis que l'on fasse jaillir dans le mélange une étincelle électrique, il se produit une violente détonation. Le

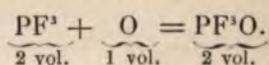
volume diminue et l'on obtient un gaz, dont les propriétés diffèrent de celles du trifluorure de phosphore.

En effet le trifluorure de phosphore est un gaz qui ne fume pas à l'air, qui s'absorbe très lentement par l'eau comme nous l'avons déjà vu, et qui fournit dans ce cas une combinaison d'acide fluorhydrique et d'acide phosphoreux. Dans la décomposition par l'eau du trifluorure de phosphore, on n'obtient jamais d'acide phosphorique.

Ce nouveau gaz au contraire fume à l'air, il est absorbé instantanément par l'eau en se détruisant, et le liquide obtenu ne renferme pas trace d'un composé phosphoreux. Ce liquide ne donne pas de dépôt de soufre dans une solution chaude d'acide sulfureux; il ne réduit pas les sels d'argent. La solution fournit au contraire toutes les réactions de l'acide phosphorique.

Le nouveau gaz obtenu dans cette expérience est du fluorure de phosphore à moitié brûlé : c'est l'oxyfluorure de phosphore  $\text{PF}^3\text{O}$ , analogue à l'oxychlorure  $\text{PCl}^3\text{O}$ , découvert par Wurtz.

Mais s'il se produit l'oxyfluorure  $\text{PF}^3\text{O}$ , il doit y avoir contraction du tiers du volume total des composants :



Pour mettre ce fait en évidence, nous avons introduit dans l'eudiomètre de Bunsen un certain volume de trifluorure de phosphore desséché par de la potasse fondue. Nous y avons ajouté ensuite de l'oxygène sec et, après lecture du nouveau volume, nous avons fait passer une étincelle dans le mélange. Il s'est produit une détonation accompagnée d'une lueur, et lorsque le gaz avait repris la température du laboratoire, nous avons constaté une diminution de volume égale à la moitié du volume du trifluorure employé.

Cette analyse eudiométrique a été faite en se servant de mercure et d'un eudiomètre absolument sec. Ces conditions étaient bien remplies, puisque l'eudiomètre dans lequel on a fait cette analyse n'a pas été dépoli et que, par conséquent, il n'y a pas eu formation d'acide fluorhydrique.

Comme cette analyse paraît établir l'existence d'un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore  $PF^3O$ , nous la donnons ici avec détails :

Pression.....	769 <sup>mm</sup> ,3.	Température.....	17°.
			<i>div</i>
Volume du fluorure de phosphore.....			92
Après addition d'oxygène.....			148
Après détonation.....			120

L'eudiomètre employé portait 600 divisions; 10<sup>cc</sup> représentaient 57 divisions.

A chaque lecture la division 600 se trouvait au niveau du mercure de la cuve et l'on notait la hauteur du mercure soulevé dans le tube.

Les chiffres précédents, ramenés à 0° et à 760<sup>mm</sup>, nous ont fourni les nombres indiqués ci-dessous :

Volume du fluorure de phosphore.....	<sup>cc</sup>	5,1052
Après addition d'oxygène.....		10,2058
Après détonation.....		7,5440

d'où pour l'oxygène disparu :

$$10,2058 - 7,5440 = 2,6618,$$

ce qui représente environ la moitié du gaz trifluorure de phosphore.

Cette expérience a été variée de bien des façons. On a fait des mélanges de 20° de fluorure et de 10° d'oxygène, que l'on a placés dans une éprouvette puis que l'on a fait traverser par une étincelle d'induction. La détonation est tellement violente que

l'éprouvette, maintenue par un support, est parfois rejetée hors de la cuve à mercure et que le plus souvent une grande partie du gaz est perdue. La diminution de volume du mélange gazeux a toujours été de la moitié du volume de fluorure de phosphore mis en expérience.

L'oxyfluorure ainsi obtenu est un gaz fumant fortement à l'air, qui est de suite absorbé par l'eau; la solution donne alors avec le molybdate d'ammoniaque la réaction de l'acide phosphorique.

Dans les expériences précédentes, nous avons toujours fait agir l'étincelle d'induction sur le mélange de 1 volume de trifluorure et d'un demi-volume d'oxygène. Si l'on augmente la quantité d'oxygène, dont l'excès agit alors comme un gaz inerte, l'explosion peut ne pas se produire. C'est ainsi que dans l'eudiomètre de Bunsen, sous une pression de 200<sup>mm</sup> de mercure, 1 volume de trifluorure de phosphore et 1 volume d'oxygène ne fournissent l'oxyfluorure que sous l'action d'une série d'étincelles, et cela sans détonation ni inflammation.

Un autre fait intéressant nous a été présenté par le mélange de 1 volume de trifluorure et d'un demi-volume d'oxygène. Un semblable mélange, qui détone violemment sous l'influence de l'étincelle d'induction, ne prend pas feu au contact de la flamme du gaz d'éclairage. La température n'est pas assez élevée pour déterminer la combinaison. En plaçant l'orifice d'une éprouvette remplie du même mélange devant la flamme du chalumeau à oxygène, la combustion se produit et la flamme descend rapidement jusqu'au fond de l'éprouvette, sans cependant produire de détonation. Ce sont des phénomènes rentrant dans l'ordre de ceux que M. Berthelot a si bien étudiés à propos de la combustion des mélanges gazeux.

*Soufre.* — Le trifluorure de phosphore, chauffé dans une

cloche courbe en présence de vapeur de soufre, ne change pas de volume. A la température de  $440^{\circ}$  et même un peu au-dessus, il n'y a pas d'action. Le gaz possède après l'expérience les propriétés qu'il avait antérieurement; il ne s'est pas produit de fluorure de soufre en quantité appréciable.

*Brome. — Bromofluorure de phosphore.* — Pour obtenir le produit d'addition fourni par le brome et le trifluorure de phosphore, on sèche d'abord le brome avec soin, au moyen d'acide sulfurique, puis on le place dans un tube dont la partie supérieure est étranglée et qui est disposé dans un mélange réfrigérant.

Le gaz fluorure phosphoreux, amené par un tube effilé, est entièrement absorbé et le brome ne tarde pas à se décolorer, si le fluorure est en excès.

On obtient, dans ces conditions, un corps liquide très mobile, d'une couleur légèrement ambrée, donnant, au contact de l'air, des fumées plus abondantes que le perchlorure de phosphore.

En présence de l'eau, il se décompose avec violence en fournissant des acides bromhydrique, fluorhydrique et phosphorique. On comprend aisément que la vapeur de ce composé agisse avec énergie sur les organes de la respiration et amène, en quelques instants, une irritation de la gorge et des bronches.

Si l'on refroidit ce corps liquide au-dessous de  $-20^{\circ}$ , il fournit de petits cristaux d'un jaune pâle qui ne tardent pas à reprendre l'état liquide aussitôt, qu'on les sort du mélange réfrigérant.

Le tube de verre dans lequel se fait cette préparation n'est pas attaqué, tant que le composé reste à l'abri de l'humidité.

L'analyse de ce corps liquide, dans lequel on a dosé le brome à l'état de bromure d'argent et le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie, nous a conduit à la formule  $PF^3Br^2$ . Nous obtenons ainsi un composé que nous pouvons considérer

comme du pentafluorure de phosphore dans lequel deux atomes de fluor seraient remplacés par du brome. C'est donc un nouvel exemple des analogies du fluor et du brome.

Les dosages étaient faits de la façon suivante : un poids connu de pentafluobromure de phosphore était décomposé par l'eau. Le volume de la solution acide était exactement mesuré, et l'on en prenait une quantité déterminée pour doser le brome. On traitait le liquide par un excès d'acide azotique, puis par l'azotate d'argent. Le bromure d'argent, lavé longtemps à l'eau acidulée d'acide azotique, était ensuite séché et pesé.

Pour doser le phosphore, on abandonnait la solution dans un ballon de verre pendant une quinzaine de jours, afin que l'acide fluorhydrique ou la combinaison de cet acide avec le phosphore pût se transformer en acide fluosilicique.

L'acide phosphorique était ensuite précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce composé, recueilli et lavé, était calciné.

Le pyrophosphate obtenu était dissous dans de l'acide azotique étendu, puis reprécipité par l'ammoniaque, lavé, calciné, et enfin pesé. Cette double précipitation a pour but de séparer une petite quantité de silice et de magnésie, qui se trouvent toujours entraînées dans la première opération.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	I	II	III	IV	V
Brome p. 100.....	64,22	64,23	64,56	64,57	64,60
Phosphore.....	12,20	12,27	12,56	»	»

La formule  $\text{PF}^3\text{Br}^2$  exigerait théoriquement :

Brome .....	64, 51
Phosphore .....	12, 50
Fluor .....	22, 99
	100, 00

Quand on a obtenu ce pentafluobromure de phosphore  $\text{PF}^3\text{Br}^2$  et qu'on lui laisse reprendre la température du laboratoire, on voit vers  $15^\circ$  des bulles gazeuses se dégager en abondance du liquide; en même temps des cristaux se produisent, et si la température s'élève lentement, ces cristaux sont d'une belle couleur jaune. Après quelques heures, le liquide est entièrement remplacé par une masse de ces cristaux jaunes. Si la température s'élève plus rapidement, on obtient parfois des cristaux transparents, d'un rouge de rubis, fumant à l'air et attirant l'humidité pour tomber en déliquescence. Chaque fois que la saturation du brome par le trifluorure de phosphore n'a pas été poussée à l'excès, on obtient les cristaux rouges.

Les analyses de ces corps cristallisés nous indiquant des proportions très fortes de brome, nous avons pensé tout d'abord être en présence de composés formés par juxtaposition du brome au pentafluobromure de phosphore. Cette interprétation paraissait d'autant plus vraisemblable que le corps rouge, chauffé légèrement dans un courant de gaz inerte, nous fournissait les cristaux jaunes, qui se condensaient dans la partie froide, et des vapeurs de brome qui étaient entraînées par le courant de gaz. Il n'en était rien cependant; une étude plus approfondie nous a indiqué quelle était la véritable réaction.

Si l'on prépare le composé liquide  $\text{PF}^3\text{Br}^2$  à  $-20^\circ$ , qu'on l'enferme dans un tube scellé, puis qu'on l'abandonne dans le laboratoire, les cristaux jaunes ne tardent pas à se produire. En quelques heures la transformation est complète. Le tube est alors ouvert sous le mercure, et l'on recueille un gaz dont les propriétés sont celles du pentafluorure de phosphore, gaz d'une odeur piquante, fumant fortement à l'air, n'attaquant pas le verre à froid, immédiatement décomposé par l'eau, et formant, dans ce cas, un mélange d'acides fluorhydrique et phosphorique.

Le composé solide qui reste dans le tube, qu'il soit jaune ou rouge, a toujours la même composition : c'est le pentabromure de phosphore  $PBr^5$ .

Les analyses de ce bromure, faites ainsi qu'il a été dit plus haut, ont fourni les chiffres suivants :

*Corps jaune.*

	I	II	III	IV	V
Brome p. 100.....	92,54	92,56	92,87	92,82	92,69
Phosphore » .....	6,90	7,31	6,98	»	»

*Corps rouge.*

	I	II	III
Brome p. 100.....	92,89	92,77	92,96
Phosphore » .....	7,06	7,28	»

Le pentabromure de phosphore de formule  $PBr^5$  doit renfermer :

Brome.....	92,808
Phosphore.....	7,192

Ainsi, sous l'influence d'une faible élévation de température, le composé  $PF^3Br^2$  se dédouble et fournit du pentafluorure de phosphore. Nous pouvons représenter cette transformation au moyen de l'égalité suivante :



Il était indispensable de vérifier cette égalité. Pour cela, nous avons fait arriver un courant de trifluorure de phosphore pur et sec dans un tube de verre étiré renfermant un poids connu de brome. A la suite de ce petit appareil, se trouvait un tube à boules contenant une solution d'azotate d'argent, acidifiée par l'acide azotique, afin de retenir les vapeurs de brome qui pouvaient être entraînées. Cette quantité était déduite du poids du brome mis en expérience. Après la saturation du brome, le

tube a été fermé à la lampe et pesé. De son augmentation de poids, on a déduit la composition du corps  $\text{PF}^3\text{Br}^2$ .

Nous avons trouvé, en opérant sur 3<sup>gr</sup>,53g de brome, les chiffres suivants rapportés à 100 :

Brome.....	64,62
Trifluorure de phosphore.....	35,90

Cette synthèse vérifie l'analyse précédente, puisque le pentabromure de phosphore devait renfermer théoriquement :

Brome.....	64,31
Trifluorure de phosphore.....	35,49

Le tube scellé a été laissé à la température du laboratoire, et, deux jours après, on l'a ouvert en chauffant légèrement l'extrémité effilée à la lampe d'émailleur. Lorsque le dégagement de pentafluorure de phosphore a été terminé, le tube a été fermé et pesé de nouveau. On obtenait ainsi les poids de pentafluorure et de pentabromure formés.

La formule de la réaction donnée plus haut indiquerait 30,47 pour 100 de pentafluorure et 70,53 pour 100 de pentabromure ; nous avons trouvé 29,46 pour le premier et 69,51 pour le second.

Ces différences de 1 pour 100 tiennent à ce que le tube a été pesé successivement plein d'air, de trifluorure et enfin de pentafluorure. Comme les corrections que nous aurions pu faire n'eussent été qu'approchées, nous avons préféré donner les chiffres tels que nous les avons obtenus.

Voici les détails de l'expérience :

Tube vide + bouchon.....	26,229
Tube + brome + bouchon.....	29,885
Brome employé.....	<u>3,356</u>

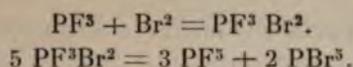
Le précipité recueilli, après avoir été maintenu quatre heures au bain-marie est séparé au moyen d'un filtre dans un entonnoir de gutta, enfin dissous, puis reprécipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Du poids de pyrophosphate de magnésie on déduit la quantité de phosphore contenu dans le gaz ramené à 0° et à 760<sup>mm</sup>.

2° Le pentafluorure de phosphore est mesuré dans un tube de verre, sur la cuve à mercure; on absorbe le gaz par une solution de potasse pure et le liquide est ensuite décanté dans une capsule; on y joint les eaux de lavage, on y ajoute une pincée de silice pure et l'on évapore à sec au bain-marie. La masse saline est traitée ensuite par l'acide sulfurique monohydraté, maintenue une heure au bain-marie à 100° et chauffée ensuite légèrement jusqu'à apparition de vapeurs blanches d'acide sulfurique. Après refroidissement, on reprend par une petite quantité d'eau, on ajoute un excès d'ammoniaque concentrée, on filtre et, dans le liquide, on dose le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans ce procédé, le fluor a été éliminé à l'état de fluorure de silicium et les nombres obtenus par ces méthodes analytiques concordent avec la formule  $PF^5$ .

En résumé, le pentafluorure de phosphore ne présente donc pas le facile dédoublement du pentachlorure, qui permet d'employer avec succès ce composé à la chloruration des corps organiques, ainsi que l'ont proposé MM. Colson et H. Gautier (1). Il est beaucoup plus stable et ne se dédouble que sous l'action de très fortes étincelles d'induction. L'expérience qui se fait dans des vases de verre, en présence de mercure, ne peut pas servir à isoler le fluor, car dans ces

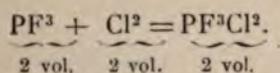
(1) A. COLSON et H. GAUTIER. Nouveau mode de chloruration des carbures, *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. XI, p. 19; 1887.



*Chlore.* — *Chlorofluorure de phosphore.* — Ainsi qu'on devait s'y attendre, d'après ce que nous venons de dire sur l'action du brome, le trifluorure de phosphore se combine avec facilité au chlore en fixant 2 atomes de ce métalloïde pour fournir le composé  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ . Aussitôt que le trifluorure de phosphore et le chlore sont en présence, la combinaison se fait avec une légère élévation de température ; le produit obtenu est gazeux à la température ordinaire.

M. Camille Poulenc <sup>(1)</sup> a fait, dans mon laboratoire, une étude complète de ce nouveau gaz.

La formation de ce chlorofluorure de phosphore a lieu suivant l'équation :



Ce gaz se prépare de la façon suivante : deux flacons d'égale capacité (*fig. 20*), environ 50<sup>cc</sup>, sont munis d'un bouchon à deux trous, laissant passer des tubes de verre à robinet, dont l'un arrive jusqu'au fond du flacon, et l'autre affleure à la partie supérieure. L'un des flacons est rempli de chlore, et l'autre de trifluorure de phosphore. On les réunit de telle façon que le mercure provenant d'un récipient spécial déplace le trifluorure, et le comprime dans le flacon de chlore dont l'atmosphère se décolore peu à peu. La contraction étant de moitié, la réaction est terminée lorsque le flacon de trifluorure est plein de mercure. Un robinet, placé entre les deux flacons, permet de

(1) CAMILLE POULENC. Sur un nouveau corps gazeux, le pentafluorochlorure de phosphore, *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. XXIV, p. 548 ; 1891.

temps à autre d'interrompre l'arrivée du gaz trifluorure, de façon à éviter une trop grande élévation de température.

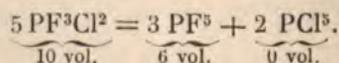
Le trifluodichlorure de phosphore est un gaz incolore, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches. Il est absorbé complètement par l'eau bouillie, les solutions alcalines, l'eau de baryte et l'eau de chaux. Il n'attaque pas le verre, lorsqu'il



FIG. 20.

est sec. Il se liquéfie vers  $-8^{\circ}$ , à la pression ordinaire. Sa densité est 5,41 (densité théorique 5,46).

Chauffé vers  $200^{\circ}$  dans une cloche courbe, il se transforme en un mélange de pentafluorure et de pentachlorure de phosphore. Ce dernier composé forme un dépôt blanc jaunâtre sur les parois de la cloche.



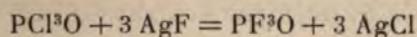
L'action de l'étincelle fournit les mêmes produits.

A  $250^{\circ}$ , l'hydrogène donne du trifluorure et de l'acide chlorhy-

fait arriver de l'acide fluorhydrique bien privé d'eau et maintenu à une température inférieure à  $19^{\circ},5$ , sur de l'anhydride phosphorique. Ce dernier s'échauffe et il se dégage aussitôt un corps gazeux ayant pour formule  $PF^3O$ .

Cette réaction intéressante démontre que l'on ne doit jamais employer l'anhydride phosphorique pour dessécher l'acide fluorhydrique. Il est vraisemblable que, dans les expériences de Louyet, lorsque ce savant a cherché à déshydrater l'acide fluorhydrique au moyen d'anhydride phosphorique, il a dû obtenir une notable quantité d'oxyfluorure de phosphore. La présence de ce dernier gaz explique la propriété que possédait son acide fluorhydrique gazeux de ne point attaquer le verre.

5° Le gaz oxyfluoruré de phosphore peut encore se préparer par l'action du fluorure d'argent sur l'oxychlorure de phosphore.



Cette réaction se fait dans un tube de verre scellé, en chauffant légèrement et en ayant bien soin d'éviter la présence de l'eau et des acides fluorhydrique et chlorhydrique.

*Propriétés.* — L'oxyfluorure de phosphore est un gaz incolore, possédant une odeur piquante, absorbable par l'eau, qui le décompose, avec dégagement de chaleur. C'est un gaz qui, en présence de l'air, fournit des fumées blanches, moins abondantes cependant que celles données par le pentafluorure de phosphore. Du reste, ce dernier gaz s'absorbe beaucoup plus rapidement par l'eau que l'oxyfluorure. Le verre n'est pas attaqué par l'oxyfluorure de phosphore desséché avec soin.

Sa liquéfaction se fait plus facilement que celle des fluorures de phosphore. Tandis que le trifluorure se liquéfie, sous une pression de  $40^{\text{atm}}$ , à  $-10^{\circ}$ , et le pentafluorure sous celle de

dans une cloche courbe contenant un volume mesuré de trifluorure de phosphore. L'arsenic a été volatilisé et s'est déposé sur la partie froide de la cloche, sans fournir de fluorure d'arsenic liquide. Après refroidissement, le volume avait légèrement diminué par suite de la formation d'une petite quantité de fluorure de silicium provenant de l'action du fluorure de phosphore sur le verre de la cloche. Le gaz, débarrassé de ce fluorure de silicium, présentait toutes les propriétés du fluorure de phosphore.

Cette expérience nous démontre que le trifluorure de phosphore est plus stable que le trifluorure d'arsenic. Ce dernier, d'après les lois thermo-chimiques énoncées par M. Berthelot, doit donc dégager moins de chaleur au moment de sa formation.

*Bore.* — Le trifluorure de phosphore, chauffé dans une cloche courbe en présence de bore amorphe, fournit du phosphore et du fluorure de bore. Il se forme en même temps une certaine quantité de fluorure de silicium provenant de l'attaque du verre.

*Silicium.* — En chauffant, au rouge sombre, du silicium cristallisé dans une cloche courbe remplie de trifluorure de phosphore, on voit le silicium perdre son brillant et du phosphore se déposer sur la partie froide. En laissant ensuite le gaz reprendre la température du laboratoire, on remarque qu'il a diminué de volume.

Si l'expérience dure une demi-heure, la décomposition du fluorure de phosphore est complète, et il ne reste dans la cloche que du fluorure de silicium entièrement absorbable par l'eau avec dépôt de silice. Tout le phosphore s'est condensé sur les parois de la cloche courbe.

Cette décomposition, qui se produit aussi en présence d'une paroi de verre, maintenue au rouge sombre, nous a permis,

*Analyse.* — Le dosage du phosphore dans l'oxyfluorure, préparé au moyen du fluorure de zinc, a été effectué de la façon suivante : on a absorbé, par la potasse pure, un volume déterminé du gaz, volume qui a été ramené à 0° et à 760<sup>mm</sup>. Le liquide, évaporé à sec dans une capsule de platine, est traité par un mélange d'azotate de potassium et d'azotate de sodium en fusion. On reprend par l'eau ; on acidifie par l'acide azotique et l'on précipite par le nitro-molybdate d'ammoniaque. Le précipité obtenu est dissous dans l'ammoniaque et tout l'acide phosphorique est enfin précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On calcine ce précipité, on le redissout dans l'acide azotique, puis on le précipite à nouveau par l'ammoniaque pour éliminer l'excès de magnésie entraîné, et de ce dernier poids de pyrophosphate on déduit la quantité de phosphore contenue dans le volume gazeux.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

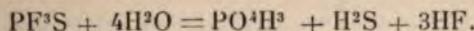
	THÉORIE			
	—			
Phosphore.....	29.20	29.40	29.95	29.80

Le gaz obtenu dans les conditions que nous avons indiquées est donc bien l'oxyfluorure de phosphore.

#### Sulfofluorure de phosphore.

Enfin, pour compléter cette étude des combinaisons fluorées du phosphore, nous devons rappeler que MM. Thorpe et Rodger<sup>(1)</sup>, en 1888, ont préparé le sulfofluorure de phosphore PF<sup>3</sup>S par l'action du sulfure de phosphore sur le fluorure de plomb.

Ce composé se détruit en présence de l'eau suivant l'équation :



(1) THORPE and RODGER. On thiophosphoryl Fluoride, *Journal of the Chemical Society of London*, t. LIII, p. 766 et t. LV, p. 306; 1888 et 1889.

chromique ou de permanganate de potassium, est immédiatement décomposé et le liquide renferme alors de l'acide phosphorique qui peut être précipité par le chlorure de magnésium et l'ammoniaque.

*Acide chlorhydrique gazeux.* — Un mélange de gaz acide chlorhydrique et trifluorure de phosphore, chauffé dans une cloche courbe sur le mercure, se décompose partiellement et fournit de l'hydrogène phosphoré, de l'acide fluorhydrique et du chlorure de phosphore.

*Ammoniac.* — Le gaz ammoniac, mis en présence de trifluorure de phosphore sec, s'y combine à la température ordinaire en produisant une matière blanche laineuse, immédiatement décomposable par l'eau. Des composés semblables ont été déjà obtenus avec le fluorure d'arsenic.

*Alcool.* — L'alcool anhydre absorbe de suite le trifluorure de phosphore. Cette absorption se produit avec élévation de température. On obtient dans ces conditions un liquide d'une odeur piquante et éthérée qui, soumis à l'ébullition, ne dégage point de gaz.

ANALYSE DU TRIFLUORURE DE PHOSPHORE. — *Dosage du phosphore.* — Le dosage du phosphore dans ce composé présente des difficultés qui, au début de ces recherches, nous ont arrêté pendant plusieurs mois. Nous avons commencé par faire absorber le gaz dans une solution de potasse; cette solution était acidifiée par l'acide azotique, maintenue plusieurs heures à l'ébullition, et évaporée à sec, puis reprise par l'acide chlorhydrique étendu, enfin additionnée de chlorure de magnésium, d'acide citrique et d'ammoniaque. Du pyrophosphate de magnésie obtenu, on déduisait la quantité de phosphore.

Ce procédé, que nous avons varié de bien des façons, ne nous a jamais fourni de bons résultats. C'est inutilement que nous avons essayé de reprendre le résidu sec, provenant de l'absorption du gaz par la potasse, par de l'azotate de potassium fondu, en terminant l'analyse comme précédemment. Nous n'avons pas réussi davantage en maintenant plusieurs heures à l'ébullition la solution additionnée d'alcali. Nous devons cependant faire remarquer que certaines analyses, dans lesquelles on laissait longtemps le liquide acide en contact avec les silicates du verre ou de la porcelaine, nous ont fourni, pour le phosphore, des chiffres correspondant à la formule  $PF^3$ . Nous donnerons comme exemple l'analyse suivante :

*Analyse n° 1.*

Volume gazeux ramené à  $0^\circ$  et  $760^{\text{mm}}$  :  $157^{\text{cc}},01$ .

Pyrophosphate de magnésic.....  $0^{\text{gr}},859$

correspondant à

Phosphore.....  $0^{\text{gr}},239$

$100^{\text{cc}}$  de gaz renfermeraient donc  $0^{\text{gr}},152$  de phosphore.

En prenant  $3,045$ , pour la densité théorique du composé  $PF^3$  on trouve que  $100^{\text{cc}}$  de gaz doivent renfermer  $0^{\text{gr}},1431$  de phosphore. Cette analyse était assez approchée. Ce chiffre de  $0,152$  est un maximum qui n'a jamais été dépassé, mais, le plus souvent, on trouvait un rendement beaucoup moindre. Il était donc impossible de s'arrêter à une méthode analytique dont la marche était aussi incertaine.

Les recherches thermiques que M. Berthelot a bien voulu entreprendre sur ce sujet sont venues, du reste, démontrer que la décomposition du trifluorure de phosphore, en

plus petite trace d'eau suffit pour produire cet accident. Le mieux est de le conserver dans une bouteille de platine fermée par un bouchon de même métal. Le tout est placé sous une cloche de verre, en présence d'un cristalliseur à demi rempli d'acide sulfurique.

*Propriétés physiques.* — Le trifluorure d'arsenic est un corps liquide, incolore, très mobile, fumant à l'air.

Son point d'ébullition, que nous avons déterminé au moyen d'un petit appareil en platine chauffé dans un bain d'huile, a été trouvé de  $+ 63^{\circ}$  sous la pression de  $750^{\text{mm}}$ . D'après Mac Ivor le point d'ébullition du fluorure d'arsenic était compris entre  $+ 63^{\circ}$  et  $+ 66^{\circ}$ .

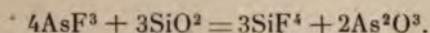
La densité de ce composé a été prise par la méthode du flacon, et deux déterminations nous ont donné le même chiffre, 2,73, qui correspond exactement au chiffre indiqué par Mac Ivor.

Ce corps liquide n'avait pas encore été solidifié. C'était là cependant une expérience très simple, à laquelle nous sommes arrivé en refroidissant, au moyen de chlorure de méthyle, le trifluorure d'arsenic placé dans un petit creuset de platine fermé. Le trifluorure d'arsenic bien rectifié se solidifie à  $- 8^{\circ},5$ ; il prend alors l'apparence d'une masse de cristaux enchevêtrés. Ce fluorure solide, est mauvais conducteur de la chaleur.

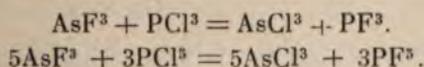
L'action du courant sur le trifluorure liquide et l'action de l'étincelle d'induction sur ce même fluorure maintenu à l'état gazeux ont fourni des résultats qui ont été décrits précédemment.

*Action de la chaleur.* — L'action de la chaleur sur le trifluorure d'arsenic a été étudiée de la façon suivante. Dans une cloche courbe remplie de mercure, on fait passer une petite

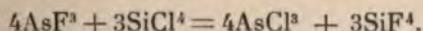
quantité de fluorure d'arsenic. On chauffe légèrement, de façon à amener le liquide à l'état gazeux ; puis la partie courbée est portée au rouge sombre pendant environ trente minutes. L'appareil reprend ensuite la température du laboratoire. Dans ces conditions, il ne se forme pas de dépôt d'arsenic ; mais une poussière blanchâtre, présentant toutes les réactions de l'acide arsénieux, tapisse l'intérieur de l'éprouvette et il reste un corps gazeux qui est entièrement formé de fluorure de silicium. En présence du verre au rouge sombre, le fluorure d'arsenic fournit donc de l'acide arsénieux et du fluorure de silicium. L'arsenic a été complètement transformé en acide arsénieux par l'oxygène de la silice.



*Action sur les chlorures de métalloïdes.* — Le fluorure d'arsenic, en présence de certains chlorures de métalloïdes produit, même à froid, une réaction énergique qui a permis à M. Thorpe (1) de préparer le pentafluorure de phosphore et qui nous a fourni le gaz trifluorure de phosphore. Une double décomposition se produit et le corps gazeux est mis en liberté.



Cette réaction se produit aussi avec facilité au contact du chlorure de silicium. Nous avons versé goutte à goutte du fluorure d'arsenic sur du chlorure de silicium et nous avons obtenu de suite un violent dégagement de gaz fluorure de silicium :



Ces différentes réactions peuvent se faire dans un ballon en

(1) THORPE. On phosphorus pentafluoride, *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXV, p. 122; 1877.

verre, dont le bouchon porte un tube à brome contenant le fluorure d'arsenic et un tube abducteur servant au dégagement du gaz. Le chlorure de métalloïde est placé dans le ballon et l'on fait tomber lentement le fluorure d'arsenic. Les différentes parties de l'appareil doivent avoir été séchées avec soin à l'étuve et le bouchon de liège enduit de paraffine.

Cette double décomposition a permis en outre à MM. Thorpe et Rodger d'obtenir en tube scellé, à  $+ 150^{\circ}$ , le sulfofluorure de phosphore par l'action du fluorure d'arsenic sur le sulfochlorure de phosphore (1).

Les chlorures de carbone et de soufre n'ont rien donné à froid avec le fluorure d'arsenic.

*Analyse.* — La présence de l'acide fluorhydrique, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison, tendant toujours à compliquer les analyses, nous avons dû essayer différents procédés avant d'arriver à doser exactement l'arsenic dans ce composé. Les deux méthodes suivantes nous ont fourni de bons résultats.

1° On a pesé environ 0<sup>gr</sup>,5 de trifluorure d'arsenic bouillant exactement à  $+ 63^{\circ}$  dans un tube taré en platine, fermé au moyen d'un bouchon de liège paraffiné. Ce liquide a été placé dans une grande capsule de platine, additionné de 400<sup>cc</sup> à 500<sup>cc</sup> d'eau distillée et traité à refus, à la température de  $+ 60^{\circ}$ , par un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse ensuite refroidir en présence d'un courant très lent de ce gaz. Comme il faut éviter le contact du verre, qui fournirait de l'acide fluosilicique et des fluosilicates, le tube abducteur par lequel se dégage l'acide sulfhydrique doit être terminé par un ajutage en platine. La précipitation complète est assez lente à se produire. On jette le liquide

(1) THORPE and RODGER. On thiophosphoryl Fluoride, *Journal of the Chemical Society of London*, t. LIII, p. 766 et t. LV, p. 306 ; 1888 et 1889.

froid sur un double filtre taré, placé dans un entonnoir en gutta-percha ; on lave à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis à l'eau distillée. On sèche à 110° et l'on épuise la masse sur le filtre par une petite quantité de sulfure de carbone pur, de façon à dissoudre les traces de soufre qu'elle peut contenir. Le filtre est abandonné à l'air, puis placé à l'étuve à 110° et enfin pesé. On a obtenu ainsi les chiffres suivants :

	I	II	III
Arsenic.....	56,10	56,53	55,97

La composition théorique du trifluorure d'arsenic serait :

Arsenic.....	56,82
Fluor.....	43,18

2° L'arsenic ayant été amené à l'état de sulfure avec toutes les précautions indiquées précédemment, on filtre sur un entonnoir en gutta, on lave le précipité, puis on le dissout au moyen d'une petite quantité d'acide azotique étendu. La liqueur est additionnée d'acide azotique monohydraté bien pur, puis d'une pincée de chlorate de potassium. Le tout est porté à l'ébullition et tout le soufre est oxydé par de nouvelles doses de chlorate. Après disparition de toute odeur chlorée, on étend d'eau, on filtre et l'acide arsénique est dosé à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien. Le précipité, séché à l'étuve à la température de 105°, est ensuite pesé.

Un assez grand nombre de dosages faits par ce second procédé nous ont toujours fourni un résultat plus faible que celui qui est indiqué par la théorie.

Nous rapporterons six de nos analyses qui nous ont donné les chiffres suivants :

I	II	III	IV	V	VI
56,30	56,35	56,15	55,90	55,88	56,60

Ces chiffres sont assez voisins des précédents et correspondent à la formule  $AsF^3$ .

#### TÉTRAFLUORURE DE CARBONE.

Nous indiquerons ici les modes de formation et les propriétés du tétrafluorure de carbone.

Ce gaz peut se produire dans différentes circonstances :

1° Par l'action du fluor à basse température sur le carbone.

Pour effectuer cette synthèse, on purifie par le chlore au rouge sombre du charbon de bois très léger ou du noir de fumée, que l'on refroidit ensuite dans un courant d'azote. Ce carbone est placé dans un tube de platine traversé par un courant de fluor pur assez rapide. Si le charbon est suffisamment poreux, il s'enflamme de suite et l'incandescence se maintient pendant toute la durée de la combinaison. Le mélange gazeux, que l'on obtient dans ces conditions, renferme une certaine quantité de tétrafluorure de carbone.

2° Par l'action du fluor sur le tétrachlorure de carbone.

On sature, par un courant de fluor, le tétrachlorure de carbone, placé dans un vase de platine légèrement chauffé : il se dégage un mélange de chlore et de tétrafluorure de carbone. Une partie de ce dernier corps gazeux reste en solution dans l'excès de tétrachlorure. Ce liquide est introduit dans un petit appareil de verre et est porté à l'ébullition ; il se dégage du tétrafluorure gazeux que l'on recueille sur le mercure.

3° Par l'action du fluor sur le chloroforme.

A froid, le fluor est partiellement absorbé par le chloroforme et il se produit différents composés, parmi lesquels le

tétrafluorure de carbone, dont une partie reste en solution dans le liquide. Si l'on chauffe le fluor vers  $100^{\circ}$ , au moment où il arrive dans le chloroforme liquide, la réaction se produit avec un grand dégagement de chaleur ; une flamme entoure l'extrémité du tube de platine, il se dépose du charbon et il se produit du tétrafluorure de carbone.

4° En faisant arriver, au moyen d'un tube de platine, un courant de fluor dans une atmosphère de formène. La réaction se produit avec flamme ; il se dépose du charbon et il se forme différents fluorures de carbone, parmi lesquels le tétrafluorure.

5° Par l'action à chaud du fluorure d'argent sur la vapeur de tétrachlorure de carbone. Cette réaction est celle qui permet d'obtenir le tétrafluorure avec le plus de facilité.

On place le fluorure d'argent dans un tube en U en laiton portant deux tubes métalliques latéraux, qui permettent l'arrivée de la vapeur de tétrachlorure de carbone et la sortie du gaz obtenu. L'appareil étant rempli de vapeurs de tétrachlorure, on porte le fluorure d'argent à une température comprise entre  $+195^{\circ}$  et  $+220^{\circ}$ . On continue alors à faire passer lentement la vapeur de tétrachlorure de carbone et l'on recueille le gaz sur le mercure. Il est bon d'ajouter à cet appareil un petit serpentín métallique refroidi à  $-23^{\circ}$  pour condenser les vapeurs de tétrachlorure et les ramener dans le tube contenant le fluorure d'argent. Enfin, le gaz est maintenu pendant vingt-quatre heures au contact de fragments de caoutchouc sec, qui absorbe les dernières traces de vapeur de tétrachlorure de carbone.

Le gaz ainsi obtenu ne contient ni fluorure de silicium, ni gaz absorbable par la potasse en solution aqueuse ; cependant, il n'est pas complètement pur, il renferme toujours une quantité

notable d'un fluorure de carbone à densité plus élevée et, lorsqu'on veut obtenir le tétrafluorure bien pur, il faut agiter ce mélange avec un peu d'alcool anhydre qui dissout très facilement le tétrafluorure de carbone. On peut ensuite séparer le gaz pur, soit par une addition d'eau bouillie, soit par l'ébullition de la solution alcoolique. On se débarrasse, dans ce dernier cas, des vapeurs d'alcool au moyen d'acide sulfurique monohydraté, ainsi que l'a indiqué M. Berthelot.

Il est très important d'exécuter cette préparation dans un appareil en métal. En effet, si l'on opère au contact du verre, les résultats seront différents. Le gaz que l'on obtiendra aura bien une densité voisine de celle du tétrafluorure de carbone; mais on se trouvera, dans ce cas, en présence d'un mélange de quatre corps gazeux. Ces quatre gaz sont les suivants :

1° Fluorure de silicium, absorbable par une goutte d'eau avec dépôt de silice ;

2° Anhydride carbonique, instantanément absorbable par une solution aqueuse de potasse ;

3° Tétrafluorure de carbone, absorbable par une solution alcoolique de potasse ;

4° Fluorure de carbone à densité plus élevée.

Comme l'anhydride carbonique a une densité inférieure à celle du tétrafluorure, on comprend que la densité d'un semblable mélange puisse osciller entre des chiffres voisins de ceux qui représentent la densité théorique du tétrafluorure de carbone. Nous avons pris la densité de ces mélanges après traitement par l'eau, par la potasse aqueuse, puis par la potasse alcoolique. On peut suivre, par le dosage du carbone, la variation due à chacun de ces différents gaz.

L'anhydride carbonique qui se produit dans ces conditions tient à l'action exercée par le tétrafluorure de carbone sur le

verre chauffé. Il se produit, en effet, le dédoublement suivant :



Plus le contact du tétrafluorure avec le verre est prolongé, et plus la quantité d'anhydride carbonique produit est grande.

*Propriétés.* — Le tétrafluorure de carbone a une densité de 3,09. La densité théorique serait de 3,03. Il est liquéfiable vers  $-15^\circ$ , à la pression ordinaire, et à la température de  $+20^\circ$  dans l'appareil de M. Cailletet, sous une pression de 4<sup>atm</sup>. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en grande quantité dans l'éther ordinaire et surtout dans l'alcool anhydre. Il n'est absorbé ni par l'acide sulfurique monohydraté, ni par une solution de potasse, ni par l'eau de baryte.

Chauffé dans une cloche courbe, au contact du verre il fournit de l'anhydride carbonique et du fluorure de silicium, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

Il est facile de caractériser l'anhydride carbonique, car ce gaz peut être séparé par l'eau de baryte. Le précipité obtenu est entièrement soluble dans l'acide acétique. Le dosage du baryum correspond à la composition du carbonate de baryte, et le gaz dégagé se liquéfie dans l'appareil de Cailletet, à la température de  $14^\circ$ , sous une pression de 57<sup>atm</sup>. De plus, à  $31^\circ$ , dans le même appareil, le ménisque ne devient plus visible. Tous ces caractères sont bien ceux de l'anhydride carbonique.

Chauffé au contact du sodium, le tétrafluorure de carbone s'absorbe complètement en donnant un dépôt de charbon et du fluorure de sodium. Grâce à sa grande solubilité dans l'alcool, la potasse alcoolique l'absorbe de suite et dans ce cas le tétrafluorure ne tarde pas à se décomposer en fluorure et en carbonate. Cette décomposition n'est pas instantanée, car une

heure après l'absorption du gaz une addition d'eau peut encore séparer du liquide une notable quantité de tétrafluorure.

Le dosage du carbone dans le tétrafluorure, après combustion par un mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb, nous a donné :

I	II	III	IV	CALCULÉ.
13.56	13.80	14.20	13.48	13.64.

Ces chiffres correspondent bien à la composition du tétrafluorure de carbone.

## CHAPITRE V.

### COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LES METAUX.

---

*Action sur le potassium.* — Le potassium dont la surface est bien privée d'oxyde se combine, à la température ordinaire, au gaz fluor. Il y a incandescence et formation de fluorure de potassium que l'on peut faire cristalliser facilement en le reprenant par une petite quantité d'eau. Ces cristaux présentent bien la forme cristalline et toutes les propriétés du fluorure de potassium.

En faisant passer un excès de fluor sur le potassium, nous n'avons pas constaté la formation d'autres composés.

*Action sur le sodium.* — Le sodium nous a donné avec le fluor la même réaction que le potassium. Vive incandescence et production de fluorure de sodium soluble dans l'eau et cristallisant en cubes.

*Action sur le thallium.* — Mis au contact du fluor, à la température ordinaire, le thallium s'attaque rapidement. La couche grise qui le recouvre, en général, devient de suite blanche; puis le métal fond, devient brillant et est porté au rouge. Il se transforme en une masse liquide brune qui se solidifie rapidement par le refroidissement.

*Action sur le calcium.* — Le fluor attaque le calcium pur et

cristallisé <sup>(1)</sup> à la température ordinaire. La réaction est très violente; elle produit une vive incandescence et le fluorure qui en résulte est presque toujours fondu. Cependant, on rencontre au milieu du produit de la réaction quelques petits cristaux cubiques blancs ou transparents présentant l'aspect de la fluorine.

Cette production de fluorure de calcium cristallisé, ainsi que la préparation des fluorures de manganèse, nous ont conduit à reprendre l'étude de la fluorine de Quincié.

#### ÉTUDE DE LA FLUORINE DE QUINCIÉ.

Ces recherches ont été faites en collaboration avec M. Henri Becquerel.

On sait depuis longtemps que certaines variétés de fluorine dégagent, lorsqu'on les casse en fragments, une odeur caractéristique. Une variété bien connue des minéralogistes porte le nom de fluorine antozonée.

Cette propriété curieuse de certains échantillons de fluorine avait, depuis longtemps déjà, éveillé l'attention des chimistes. Kenngott supposait que cette odeur pouvait provenir d'une petite quantité de fluor libre. Schaffhäutl <sup>(2)</sup>, d'après ses expériences, crut démontrer, dans ces minéraux, l'existence d'acide hypochloreux. Schrætter <sup>(3)</sup> établit nettement que ces variétés fournissent de l'ozone. Schœnbein <sup>(4)</sup> voulut voir dans ces

(1) H. MOISSAN. Recherches sur le calcium et ses composés, *Annales de Chimie et de Physique*, 7<sup>e</sup> série, t. XVIII, p. 303; 1899.

(2) SHAFFHAUTL. Analyse des blauen Flusspaths von Welsendorf, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLVI, p. 344; 1843.

(3) SCHRÆTTER. Ueber das Vorkommen des Ozons im Mineralreiche, *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Wien*, t. XLI, p. 725; 1860.

(4) SCHÖNBEIN. Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Welsendorfer Flusspathes mit dem darin enthaltenen blauen Farbstoffe, *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 7; 1863.

phénomènes une relation entre la couleur et l'odeur du minéral, et y rencontrer une nouvelle preuve à l'appui de sa théorie de l'antozone. D'après lui, l'ozone se serait combiné au pigment pour fournir les diverses teintes de la fluorine, et l'antozone aurait été emprisonné dans la masse cristalline. Meissner<sup>(1)</sup> a repris cette étude en 1863. Quelques années après, M. Wyrouboff<sup>(2)</sup>, dans un travail étendu, insista sur la présence d'un carbure d'hydrogène dans certaines variétés de fluorines odorantes. Enfin, M. O. Loew<sup>(3)</sup> attribua l'odeur produite par la fluorine de Welsendorf à la dissociation d'un perfluorure de cérium.

La fluorine qui a servi à nos expériences provenait de Quincy, près de Villefranche (Saône). Cet échantillon appartient à la collection du Muséum d'histoire naturelle.

Cette fluorine se présente en masses d'un violet foncé, formées d'un amas de cristaux enchevêtrés et traversés par quelques veines rougeâtres qui, sur certains points, présentent une apparence ocreuse. Sa densité est de 3,117. A l'analyse, elle a fourni les chiffres suivants :

Perte au rouge.....	2,10
Calcium.....	36,14
Oxyde de fer et alumine.....	3,95
Silice.....	25,00

La quantité de calcium indiquée ci-dessus correspondrait à 70,47 p. 100 de fluorure de calcium. Nous ajouterons aussi que cette substance ne contient pas de manganèse en quantité appréciable à l'analyse chimique.

(1) MEISSNER. *Untersuchungen über der Sauerstoff*. Hanovre, 1863.

(2) WYROUBOFF. Sur les substances colorantes des fluorines, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 2<sup>e</sup> série, t. V, p. 334 ; 1866.

(3) O. LOEW. Freies Fluor im Flusspath von Welsendorf, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1144 ; 1881.

Lorsque cette fluorine est concassée, elle dégage aussitôt une odeur pénétrante, qui rappelle celle de l'ozone, mais qui se rapproche aussi de celle du fluor. Nous avons démontré que l'affinité du fluor pour l'hydrogène est telle que ce corps simple décompose l'eau à la température ordinaire, en donnant de l'acide fluorhydrique, et de l'oxygène qui est ozonisé. Aussi, lorsqu'une petite quantité de fluor se trouve répandue dans un gaz légèrement humide, perçoit-on de suite l'odeur de l'ozone, et en même temps une odeur particulière qui semble se rapprocher de celle de l'acide hypochloreux.

La fluorine de Quincié fournit une odeur tout à fait comparable à celle qui se dégage de l'appareil à électrolyse dans la préparation du fluor. Nous ajouterons que cette odeur de l'ozone est tellement sensible qu'elle peut facilement déceler l'existence d'un millionième de ce composé dans un fluorure gazeux. On comprend donc qu'une trace de fluor puisse être ainsi reconnue avec rapidité, et cette réaction organoleptique nous a amené à faire les expériences suivantes.

La fluorine de Quincié, broyée au mortier d'agate, au contact de l'air humide, fournit un gaz qui réagit immédiatement sur le papier ozonoscopique.

Un petit fragment mouillé avec une solution très étendue d'iodure de potassium et d'empois d'amidon, et examiné ensuite sous le microscope, laisse dégager, lorsqu'on l'écrase, des bulles gazeuses. Autour de chaque bulle, il se forme une coloration bleue intense, due à l'action de l'iode mis en liberté sur l'empois d'amidon.

Cette fluorine, broyée avec du chlorure de sodium bien sec, fournit un dégagement très net de chlore. On peut condenser une petite quantité de ce gaz dans l'eau qui mouille la surface d'un verre de montre servant à recouvrir le mortier. Cette eau,

traitée ensuite par l'azotate d'argent, fournit un précipité blanc insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque. Un fragment de fluorine, broyé isolément au mortier d'agate, ne produit pas, dans les mêmes conditions, de dégagement de chlore appréciable aux réactifs : c'est là un point décisif.

L'iode et le brome de l'iodure et du bromure de potassium sont de même mis en liberté.

Cette fluorine, chauffée au rouge sombre, décrépite, perd sa couleur, devient ocreuse, et refroidie, puis broyée au mortier d'agate, ne fournit plus aucune trace d'ozone. Mais si, au contraire, cette fluorine n'est portée qu'à 250° pendant une heure, température largement suffisante pour détruire l'ozone, elle produit encore par son broyage une réaction très nette sur le papier ozonoscopique. Ce fait nous semble bien démontrer que l'ozone n'est pas inclus dans le minéral, mais qu'il est produit par une réaction secondaire.

Cette fluorine, réduite en fragments et chauffée dans un petit tube à essai, dépolit légèrement la surface interne de ce tube.

La fluorine de Quincié, séchée à froid au préalable sur l'anhydride phosphorique, puis broyée avec du silicium porphyrisé, fournit une odeur piquante. Légèrement chauffé dans un tube à essai, ce mélange pulvérulent laisse dégager un gaz qui, au contact d'une goutte d'eau, produit un léger dépôt de silice. Cette dernière réaction semble bien établir, comme les précédentes, la présence du fluor libre ou sa production par suite de la décomposition d'un perfluorure.

Enfin, nous citerons encore l'expérience suivante : de petits fragments de fluorine sont abandonnés dans l'eau distillée. Dès le début de l'expérience, l'eau était neutre ; après plusieurs jours de contact, l'eau a fourni une réaction franchement acide, et le liquide, lentement évaporé entre deux verres de montre, nous

a donné des stries indiquant nettement l'attaque du verre.

Chacune des expériences précédentes, faites sur la fluorine de Quincié, était répétée comparativement sur un bel échantillon de fluorine des Pyrénées<sup>(1)</sup>. Cette fluorine blanche ne donne pas d'ozone lorsqu'elle est broyée, ne déplace pas le chlore des chlorures, ne donne pas de fluorure avec le silicium et ne produit pas d'acide fluorhydrique au contact de l'eau.

Des expériences que nous venons d'indiquer nous croyons pouvoir conclure :

1° Que la fluorine de Quincié produit un gaz, que l'on voit se dégager lorsqu'on en brise les fragments sous le microscope ;

2° Que toutes les réactions fournies par la fluorine de Quincié pourraient s'expliquer par la présence d'une petite quantité de fluor libre ou par l'existence d'un perfluorure facilement décomposable.

Depuis nos recherches, M. Lebeau a indiqué de même l'existence du fluor libre ou d'un perfluorure facilement décomposable dans une variété d'émeraude de Limoges<sup>(2)</sup>.

*Action du fluor sur le magnésium.* — Lorsque le magnésium est en lingot ou en fils, il ne semble pas s'attaquer à froid. Cependant sa surface se ternit. Si l'on porte le magnésium en poudre au rouge sombre, il brûle dans le fluor avec beaucoup d'éclat, et il fournit un fluorure de magnésium blanc.

*Action sur l'aluminium.* — L'aluminium bien décapé se recouvre, en présence du fluor, d'une petite couche de fluorure d'aluminium qui empêche une attaque plus profonde. Mais si l'on porte l'aluminium au rouge sombre, il se produit alors une

(1) Ce gisement a été découvert par Des Cloizeaux.

(2) LEBEAU. Sur l'analyse de l'émeraude, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXI, p. 601; 1895.

vive incandescence et l'attaque devient très énergique. Examiné au microscope, le résidu est formé de globules d'aluminium recouverts d'une couche de fluorure non cristallisé.

*Action sur le glucinium.* — M. Lebeau (1) a démontré, dans son importante étude sur le glucinium, que ce métal pur et cristallisé est attaqué par le fluor à la température ordinaire. Le glucinium devient rapidement incandescent et se transforme en fluorure qui fond, puis qui se volatilise en partie.

*Action sur le fer.* — Une tige de fer polie, placée dans une atmosphère de fluor, se recouvre aussitôt d'une couche légère de fluorure. L'attaque ne se continue que très lentement.

Le fer porphyrisé est attaqué de même à froid et d'une façon très lente. Au rouge sombre, il se produit une vive incandescence et il se dégage des vapeurs très denses. Le fer, réduit par l'hydrogène employé en excès, se combine au fluor, à froid, avec une très grande énergie; il y a aussitôt incandescence et formation d'un fluorure de fer anhydre blanc, soluble dans l'eau.

*Action sur le chrome.* — Le chrome pur porphyrisé ne s'attaque que très superficiellement à froid par le fluor. Légèrement chauffé, il s'y combine avec incandescence: il se produit un fluorure de chrome blanc jaunâtre, fondu en petits globules.

Le carbure de chrome est plus attaquant que le métal.

*Action sur le manganèse.* — Le fluor attaque à froid le manganèse métallique pur et la fonte de manganèse (2). Si le métal

(1) LEBEAU. Étude du glucinium, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, n° 355; 1898.

(2) Nous avons employé, dans ces expériences, du manganèse pur et de la fonte de manganèse préparés au four électrique par les procédés que nous avons indiqués. — MOISSAN. *Le four électrique*, p. 217 et 327.

est en fragments, il se produit à la surface une couche de fluorure qui ne tarde pas à limiter la réaction. Au contraire, s'il est finement pulvérisé, la réaction dégage, dès le début, assez de chaleur pour volatiliser le fluorure formé et l'incandescence se propage dans toute la masse.

Si l'on fait cette expérience en plaçant du manganèse pulvérisé auprès du tube par lequel se dégage le fluor, ce métal devient incandescent puis est projeté dans l'air, où il brûle en donnant de brillantes étincelles.

Pour faire passer un courant de fluor sur du manganèse grossièrement pulvérisé, on dispose ce corps dans une nacelle de platine, au milieu d'un tube de même métal. Il suffit de chauffer très légèrement l'extérieur du tube de platine pour déterminer la réaction qui se continue ensuite avec incandescence.

Après l'expérience, lorsque le fluor a passé à refus, on trouve la nacelle remplie d'un produit dont la couleur peut varier du rose au violet foncé. La teneur de ce produit en manganèse n'est pas constante, d'une expérience à l'autre. De plus, examiné au microscope, le composé obtenu ne présente pas une grande homogénéité.

Comme ce mélange nous avait fourni un certain nombre de réactions intéressantes, nous avons poursuivi ces recherches, ou plutôt nous avons repris l'étude de l'ensemble des composés fluorés du manganèse, étude dont une partie sera exposée plus loin, à propos de l'action du fluor sur l'iodure de manganèse.

Il nous suffira d'indiquer ici les résultats suivants :

L'union directe du fluor et du manganèse se produit avec un dégagement de chaleur assez grand pour amener parfois la fusion de la nacelle et du tube de platine. Ce grand dégagement de chaleur détruit alors le perfluorure de manganèse qui peut se

former à température plus basse, et même une partie d'un nouveau composé, le sesquifluorure  $Mn^2 F^6$ , qui est ramené à l'état de fluorure manganoux  $Mn F^2$ .

Le mélange de fluorures obtenu par l'action du fluor sur le manganèse métallique présente, en particulier, une réaction intéressante quand il est mis au contact d'une petite quantité d'eau. Il se produit de suite un précipité noir et un liquide rouge foncé. En augmentant la proportion d'eau la décomposition devient complète et l'on obtient finalement un liquide présentant la couleur rosée des sels de manganèse. Ce fait établit nettement l'existence d'un composé plus riche en fluor que le fluorure manganoux; c'est le sesquifluorure que nous venons de mentionner.

*Action sur le zinc.* — La limaille de zinc ne se combine pas à froid au fluor; mais, légèrement chauffée, la combinaison se produit avec une brillante incandescence: flamme très éclairante et production de fluorure de zinc blanc. Le zinc en poudre est attaqué dans les mêmes conditions, mais à une température un peu plus basse.

*Action sur l'étain.* — A froid, l'étain ne semble se combiner que lentement au fluor; mais, chauffé à une température de  $100^\circ$ , il y a de suite incandescence et formation d'un fluorure blanc. Après quelques instants de réaction, le dégagement de chaleur devient très grand. Il est probable que cette réaction permettra d'obtenir le tétrafluorure d'étain anhydre, que l'on n'a pas encore préparé.

*Action sur l'antimoine.* — La limaille d'antimoine s'enflamme à la température ordinaire dans une atmosphère de fluor; il se produit une flamme très éclairante et il reste un fluorure solide blanc.

*Action sur le bismuth.*— Pas de combinaison à froid; au rouge sombre le métal se recouvre d'un enduit de couleur brun foncé et l'attaque n'est que superficielle.

*Action sur le plomb.*— Le plomb est attaqué à froid par le fluor; si l'action du gaz est assez prolongée, la transformation du métal est complète. C'est ainsi que des lamelles de plomb, qui servaient dans nos expériences à réunir les différentes parties de l'appareil producteur de fluor en platine, étaient complètement transformées en vingt-quatre heures en une masse blanche de fluorure de plomb.

Si l'on place une petite lame de plomb dans un vase de platine rempli de fluor, on voit, après quelques heures, que le plomb s'est recouvert d'une couche blanche assez épaisse, craquelée, rappelant la céruse par son aspect; celle-ci peut être détachée facilement du métal qui, par une action prolongée du fluor, s'attaque complètement. Cette matière blanche nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	I	II
Plomb pour 100.....	83,82	84,10

Si le plomb est légèrement chauffé dans le fluor, la combustion devient alors très vive; il y a incandescence et formation de fluorure de plomb fondu.

*Action sur le cuivre.*— La limaille de cuivre n'est attaquée à froid que très superficiellement; il faut porter le cuivre au rouge sombre pour que la combinaison se produise. Elle ne semble même pas aussi énergique qu'on aurait pu le croire. L'incandescence est faible, et il se produit un fluorure blanc volatil. Ces fumées blanches ont paru se combiner à un excès de fluor, ce qui pourrait faire croire à l'existence d'un perfluorure.

*Action sur le mercure.* — Le mercure est attaqué de suite par le fluor à la température ordinaire. Lorsque le gaz se dégage bulle à bulle à travers une masse de mercure de faible épaisseur, on voit nettement se former, à la surface du métal, une couche jaune de fluorure de mercure anhydre. Ce composé, chauffé dans un petit tube de verre, fournit des vapeurs de mercure et du gaz fluorure de silicium.

La synthèse de ce fluorure m'a amené à reprendre, dans de nouvelles conditions, l'expérience tentée par Fremy sur la décomposition du fluorure de mercure par le chlore.

*Action du chlore sur le fluorure de mercure.* — Les propriétés aujourd'hui connues du fluor, et en particulier son action énergique sur le silicium cristallisé qu'il enflamme à la température ordinaire, devaient permettre de constater facilement s'il y avait mise en liberté de cet élément.

La difficulté de cette expérience consiste surtout à obtenir du fluorure de mercure anhydre. Fremy a démontré depuis longtemps (1), que par la dessiccation, le fluorure de mercure hydraté, qui peut s'obtenir facilement cristallisé, se décompose en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'oxyfluorure.

J'ai préparé le fluorure de mercure hydraté en suivant le procédé de Fremy, c'est-à-dire en faisant dissoudre de l'oxyde rouge de mercure dans un excès d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique pur et en laissant évaporer lentement le liquide en présence de la chaux. J'ai pensé ensuite à déshydrater ce fluorure de mercure en utilisant la grande affinité de l'acide fluorhydrique pour l'eau. Les cristaux de fluorure de mercure sont additionnés d'un excès d'acide fluorhydrique anhydre et le tout

(1) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 38; 1856.

est chauffé lentement dans un tube de platine à la température de  $130^{\circ}$ , d'abord dans un courant de gaz acide fluorhydrique et ensuite dans un courant d'azote.

Malgré ces précautions, la matière pulvérulente obtenue dans cette préparation n'est pas d'une pureté absolue; elle ne contenait que 82,12 p. 100 de mercure, tandis que la théorie indique le chiffre de 84,03.

Ces fragments de fluorure ont été placés sur une grille en fluorine dans un tube de même matière et l'appareil a été rempli de chlore sec. Au moyen d'un bain-marie en alliage très fusible et qui enveloppait tout l'appareil en fluorine, il a été facile d'élever lentement la température jusqu'à  $350^{\circ}$ . Le courant de chlore ne passait que par petites bulles, et au moyen d'un ajustage en platine fixé à l'extrémité du tube de sortie, il était facile de s'assurer si le gaz dégagé de l'appareil avait une action sur le silicium cristallisé. A aucun moment de l'expérience, le silicium n'a pris feu ou même ne s'est échauffé sensiblement: il n'a donc pu se dégager une quantité notable de fluor, du fluorure de mercure.

Enfin, l'appareil démonté nous a fourni, tout d'abord, une très petite quantité de cristaux blancs renfermant 73,70 p. 100 de mercure, c'est-à-dire correspondant à la composition du sublimé corrosif. J'attribue la formation de ce sublimé à des traces d'eau existant encore dans le tube de fluorine malgré tous les soins pris pour le dessécher au préalable. De plus, il restait sur la grille en fluorine une matière amorphe d'un jaune rougâtre dont la partie supérieure contenait du mercure, du chlore et du fluor, et dont la partie inférieure ne renfermait que des traces de chlore. Sa composition se rapprochait de celle du fluorure de mercure. L'analyse nous a fourni en effet 81,64 et 80,68 de mercure p. 100.

En résumé, il ne s'est formé, dans cette expérience, qu'une

petite quantité de fluochlorure de mercure, bien qu'un grand excès de chlore ait passé dans l'appareil; le fluor n'a pas été mis en liberté.

*Action du fluor sur l'argent.* — A froid, l'argent ne s'attaque que très lentement par le fluor. Si l'on chauffe à  $100^{\circ}$ , le métal commence déjà à se recouvrir d'une couche jaune clair de fluorure d'argent anhydre. Si l'on maintient de la limaille d'argent au rouge sombre dans un courant de fluor, la combinaison se produit avec incandescence, et il se forme un fluorure fondu de couleur marron foncé et d'aspect satiné. Ce corps est soluble dans l'eau et fournit une solution incolore présentant tous les caractères du fluorure d'argent  $\text{AgF}$ .

Nous indiquerons ici les précautions à prendre pour préparer, à l'état de pureté, ce composé qui se prête avec facilité à des phénomènes de double décomposition, aussi bien en chimie minérale qu'en chimie organique.

#### ÉTUDE DU FLUORURE D'ARGENT.

Fremy <sup>(1)</sup> en traitant l'oxyde d'argent par l'acide fluorhydrique, a préparé le fluorure d'argent hydraté et a indiqué ses principales propriétés. M. Gore <sup>(2)</sup> a repris avec beaucoup de soin l'étude de ce composé et en a indiqué les principales réactions à l'état anhydre. Enfin M. Guntz <sup>(3)</sup>, dans ses recherches thermiques sur les composés du fluor, a déterminé la chaleur de formation du fluorure d'argent anhydre et la chaleur d'hydratation de ce composé.

(1) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 5; 1856.

(2) GORE. On Fluoride of Silver, *Chemical News*, t. XXIII, p. 13; 1871.

(3) GUNTZ. Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux, *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. III, p. 5; 1884.

Lorsque l'on prépare le fluorure d'argent par la méthode de Gore (action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate d'argent) et avec les soins qu'il indique dans son premier mémoire, on obtient un produit noir amorphe, très hygroscopique, contenant toujours une petite quantité d'oxyde d'argent et d'argent réduit.

Pour obtenir avec facilité du fluorure d'argent pur, on prépare d'abord du carbonate d'argent en précipitant en liqueur étendue de l'azotate d'argent bien pur par une solution de bicarbonate de soude.

On doit préférer ce bicarbonate alcalin au sel correspondant de potassium, qui tend plus facilement à former un sel double. On lave ensuite par décantation et avec un grand excès d'eau distillée. Le magma épais, qui reste après décantation, est placé dans une capsule de platine et additionné d'acide fluorhydrique bien exempt de silice. Le liquide clair est évaporé rapidement, à feu nu, puis, lorsque la cristallisation commence, la capsule est placée sur un bain de sable et l'on agite constamment la masse avec une spatule de platine jusqu'à dessiccation complète. On obtient ainsi, en peu de temps, une matière noire, pulvérulente ou légèrement grenue et possédant l'aspect et les propriétés du fluorure d'argent décrit par M. Gore. Ce corps, très hygroscopique, se dissout facilement dans l'eau, en laissant déposer une petite quantité d'un produit noir insoluble. Cette solution filtrée, abandonnée sur une lame d'argent, fournit le sous-fluorure d'argent cristallisé, beau sel à reflets mordorés, décrit par M. Guntz (1).

Si l'on veut obtenir rapidement le fluorure d'argent pur, on place cette solution filtrée dans une capsule de platine, et l'on évapore

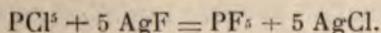
(1) GUNTZ. Sur le sous-fluorure d'argent, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 1337 ; 1890.

dans le vide, à l'abri de la lumière, au-dessus d'un grand excès d'acide sulfurique.

*Propriétés.* — On obtient ainsi une masse jaune clair, difficile à casser, possédant l'élasticité de la corne. Ce fluorure est soluble dans l'eau sans aucun dépôt.

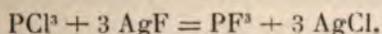
Il fond facilement au rouge sombre ; nous avons déterminé son point de fusion au moyen de la pince thermo-électrique de M. Le Chatelier. La moyenne de quatre opérations nous a donné, comme point de fusion du fluorure d'argent, la température de 435°.

Ce fluorure d'argent réagit avec une très grande énergie sur les chlorures des métalloïdes. Avec le pentachlorure de phosphore il donne du chlorure d'argent et du pentafluorure de phosphore.

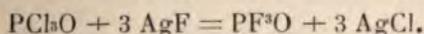


Il suffit de mélanger les deux corps et de chauffer légèrement pour que la masse devienne incandescente ; la réaction est tumultueuse.

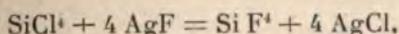
Le trichlorure de phosphore donne, avec le fluorure d'argent légèrement chauffé, un dégagement de gaz trifluorure de phosphore.



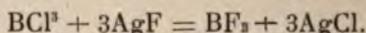
La réaction est identique en tube scellé avec l'oxyfluorure de phosphore.



Avec le chlorure de silicium on obtient, en chauffant à + 150° en tube scellé, un dégagement de fluorure de silicium.



Le fluorure d'argent réagit aussi avec beaucoup d'énergie sur le chlorure de bore. Il se produit une vive incandescence aussitôt que le trichlorure de bore tombe sur le fluorure d'argent et il se dégage du fluorure de bore en abondance.



*Action du fluor sur l'or.* — L'or n'est pas attaqué par le fluor à la température ordinaire. Au rouge sombre, des fils d'or, maintenus dans un courant de fluor, se recouvrent d'une substance jaune chamois, qui attire l'humidité de l'air avec une grande énergie. Ce fluorure d'or est volatil et, à une température à peine plus élevée que celle à laquelle il a été obtenu, il se dédouble en dégageant du fluor et laissant de l'or métallique.

*Action sur le palladium.* — Pas de réaction à froid ; au rouge sombre, formation d'un fluorure cristallisé de couleur brune, se décomposant au rouge en laissant le métal comme résidu.

*Action sur l'iridium.* — Rien à froid ; l'attaque se fait bien au-dessous du rouge sombre ; elle est très vive, et il se dégage des vapeurs abondantes de fluorure d'iridium.

*Action sur le ruthénium.* — Le ruthénium en poudre est attaqué de même au-dessous du rouge sombre et fournit un fluorure volatil dont la vapeur, fortement colorée, est très dense.

*Action sur le platine.* — L'action du fluor sur le platine a été étudiée avec soin ; nous avons obtenu les deux fluorures de platine et le tétrafluorure a été préparé en notable quantité.

Dans les recherches entreprises jusqu'ici pour isoler le fluor, plusieurs savants ont cherché inutilement à préparer le fluorure de platine à l'état anhydre. Il semblait, d'après les analogies

des fluorures et des chlorures, que le fluorure de platine pourrait se dédoubler en platine et en fluor par une simple élévation de température. C'est ainsi que Fremy écrivait, en 1856, les lignes suivantes : « Quant aux fluorures d'or et de platine qui auraient probablement donné du fluor par la calcination, si j'avais pu les obtenir à l'état anhydre, il m'a été impossible de les produire en unissant l'acide fluorhydrique aux oxydes hydratés d'or et de platine <sup>(1)</sup>. »

Ce qui était impossible, et nous verrons plus loin pourquoi, en partant de l'acide fluorhydrique et d'oxydes hydratés, est devenu relativement facile en se servant de platine et de fluor. Nous avons déjà eu l'occasion, dès le début de cet ouvrage, de dire que le platine était facilement attaqué à chaud par le fluor et aussi qu'à une température de 100° l'attaque du platine fondu ou laminé ne se produisait pas.

Le fluor pur attaquant fortement le platine à une température de 500° à 600°, il a suffi, pour obtenir la combinaison de ces deux corps, de chauffer au rouge sombre du platine maintenu dans un courant de gaz fluor. Si le maniement du fluor à la température ordinaire présente déjà des difficultés, on comprend que notre expérience exige quelques précautions. Pour la réaliser, on prend un faisceau de fils de platine que l'on introduit dans un tube de platine épais ou dans un tube de fluorine traversé par un courant rapide de fluor et maintenu au rouge sombre. Aussitôt qu'ils s'est formé une certaine quantité de fluorure de platine, le faisceau de fils métalliques est retiré de l'appareil et placé dans un tube de verre bien sec. Si la préparation a été faite dans un tube de platine, une assez grande quantité de fluorure fondu reste dans l'appareil.

(1) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 44; 1856.

*Anthracène.* — Décomposition très vive à froid, flamme, dépôt abondant de charbon.

*Colophène.* — Aussitôt que le fluor arrive au contact de ce carbure liquide, la décomposition se produit avec flamme et dépôt de charbon.

*Paraffine.* — Légèrement chauffée, la paraffine se décompose avec flamme, dépôt de charbon, formation de fluorure de carbone et d'acide fluorhydrique.

Rien à froid, ou du moins pas de réaction instantanée ; cependant, dans nos premiers essais sur l'isolement du fluor, les bouchons de liège enduits de paraffine ont été carbonisés par le fluor. L'attaque semble donc se produire à froid, mais elle est plus lente.

#### Alcools.

*Alcool éthylique.* — Le fluor décompose, à la température ordinaire, la vapeur d'alcool éthylique avec flamme. Si l'on fait arriver le fluor au milieu de l'alcool liquide, la combinaison est encore très violente ; il ne se forme pas de dépôt de charbon, et après l'expérience l'alcool restant possède une odeur prononcée d'aldéhyde.

*Alcool méthylique.* — Réaction analogue, décomposition de la vapeur avec flamme ; dans le liquide chaque bulle devient lumineuse et il n'y a pas de dépôt de charbon.

*Alcool amylique.* — La vapeur s'enflamme au contact du fluor. Au milieu du liquide, chaque bulle de fluor produit une lueur avec dépôt de charbon.

*Saccharose.* — Rien à froid ; chauffé jusqu'à son point de

**fusion**, il commence à se décomposer dans le fluor, mais l'attaque **est** peu énergique.

**Mannite.** — Pas de réaction à la température ordinaire. Légèrement chauffée, destruction complète.

#### **Éthers.**

**Chlorure de méthyle.** — Le chlorure de méthyle liquide **est** décomposé par le fluor à la température de  $-23^{\circ}$ ; flamme jaune, dépôt de charbon, formation d'acide fluorhydrique et de fluorure de carbone. Avec le chlorure de méthyle gazeux, en présence d'un excès de fluor, détonation, flamme et mise en liberté de chlore.

**Iodure d'éthyle.** — La vapeur d'iodure d'éthyle brûle dans le fluor. Ce dernier gaz réagit très énergiquement sur l'iodure liquide, une flamme sort du tube et il se dépose de l'iode tant que le fluor n'est pas en excès; finalement tout disparaît à l'état de composé volatil.

**Acétate d'éthyle.** — La vapeur d'éther acétique brûle au contact du fluor. Lorsque l'on fait réagir ce gaz sur l'éther liquide, l'absorption est si violente que le liquide pénètre de suite dans l'appareil.

**Borate de méthyle.** — Le fluor décompose la vapeur de borate de méthyle avec flamme. Dans le liquide, chaque bulle de fluor détermine la production d'une belle lueur verte. Pas de dépôt de charbon.

#### **Aldéhydes.**

**Aldéhyde éthylique.** — La vapeur d'aldéhyde éthylique brûle

minéralogiques de Henri Sainte-Claire Deville et de M. Hautefeuille.

*Analyse.* — L'analyse du fluorure de platine a été faite en dissolvant ce sel dans une grande quantité d'eau distillée refroidie à 0°, décantant rapidement pour séparer la petite quantité de protofluorure insoluble qui s'est produite au contact du métal, et décomposant ensuite le liquide à l'ébullition. On évapore à sec, on calcine, puis on laisse refroidir la capsule sous une cloche contenant des fragments de chlorure de calcium fondu. Du poids de platine obtenu il est facile de déduire la composition du fluorure soluble dans l'eau.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

*Première analyse.*

Poids du tube de platine + fluorure.....	27,255
» » » après lavage à l'eau.....	26,650
	<u>0,605</u>

Après décantation, il est resté un résidu insoluble formé de débris de fils de platine et de protofluorure insoluble.

Ce résidu pesait 0<sup>gr</sup>,359; le poids du fluorure soluble était donc

$$0,605 - 0,359 = 0,246$$

On a évaporé, puis calciné :

Capsule + résidu platine.....	20,852
Capsule vide.....	20,675
Platine.....	<u>0,177</u>

d'où l'on déduit :

Platine..... 71,95 pour 100.

*Deuxième analyse.*

Poids du tube de platine + fluorure.....	27,366
»    »    »    après lavage à l'eau....	27,197
	0,169

après décantation il est resté un résidu insoluble pesant  $0^{\text{gr}},027$  ;  
le poids du fluorure soluble était donc :

$$0,169 - 0,027 = 0,142$$

On a évaporé, puis calciné :

Capsule + résidu platine.....	21,344
Capsule vide.....	21,242
	0,102

d'où l'on déduit :

Platine..... 71,83 pour 100.

Ces analyses sont concordantes et elles conduisent à la formule d'un tétrafluorure de platine. Le composé  $\text{PtF}_4$  devrait, en effet, donner les chiffres suivants :

Platine .....	72,18
Fluor.....	27,82

Lorsqu'on épuise par l'eau froide les fils de platine qui ont été soumis à l'action du fluor, on remarque, à la surface du métal, une petite quantité d'un enduit jaune verdâtre, de couleur plus pâle que le tétrafluorure et insoluble dans l'eau. Ce composé est vraisemblablement le protofluorure de platine; par une élévation de température, il se dédouble aussi en fluor et en platine. Le poids de ce fluorure, préparé dans nos différentes expériences, n'a pas été suffisant pour en établir la composition.

flamme. L'aniline liquide est décomposée aussi par le fluor avec violence. Abondant dépôt de charbon qui brûle rapidement, en formant la fumée de carbone.

*Pyridine.* — La vapeur prend feu au contact du fluor. Ce dernier traversant le liquide produit une flamme accompagnée d'un abondant dépôt de charbon.

*Chlorhydrate de rosaniline.* — Rien à froid; légèrement chauffé, décomposition violente avec flamme.

#### Alcaloïdes.

*Nicotine.* — Le fluor arrivant au contact de la vapeur de nicotine produit une flamme éclairante. Dans l'alcaloïde liquide chaque bulle devient lumineuse en produisant une décomposition énergique sans dépôt de charbon.

*Morphine.* — Cet alcaloïde est attaqué à froid par le fluor. Il se produit tout d'abord une décomposition violente avec formation d'acide fluorhydrique et dépôt de charbon, puis ce dernier corps disparaît rapidement en présence d'un excès de fluor.

*Quinine.* — La quinine prend feu au contact du fluor; la décomposition est très rapide.

*Cinchonine.* — Même réaction que pour la quinine et la morphine.

*Strychnine.* — La strychnine n'est pas attaquée à froid par le fluor. C'est un nouvel exemple à l'appui des observations déjà connues sur la stabilité de cet alcaloïde.

Sauf la strychnine, les alcaloïdes sont donc très facilement attaqués par le fluor. Dans un excès de ce gaz, ces composés

de chlorure de sodium, fondu au préalable, au contact du gaz fluor, il y a dégagement de chlore et formation de fluorure de sodium. Pour faire cette expérience, on fixe un morceau de chlorure de sodium fondu à un fil de platine. On emplit, par déplacement, une petite éprouvette en platine de gaz fluor, et l'on place ensuite, sans toucher les parois, le chlorure de sodium au milieu de l'atmosphère de fluor. Quelques instants après, on enlève le fragment de chlorure de sodium et l'on décante le gaz restant dans une éprouvette de verre contenant une solution d'azotate d'argent. On voit ce dernier fournir un abondant précipité de chlorure, insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque. On sait que le fluorure d'argent est au contraire un sel très soluble dans l'eau.

Le fluor déplace donc, à froid, le chlore des chlorures alcalins.

On peut disposer cette expérience plus simplement, en faisant passer un courant de fluor dans un tube de platine contenant des fragments de chlorure de sodium. Le gaz qui se dégage, agité avec de l'eau, fournit une solution qui dissout une feuille d'or et précipite en blanc une solution de nitrate d'argent. Ce précipité est insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites.

*Chlorure de potassium.* — Le fluor déplace de même, à froid, le chlore du chlorure de potassium.

*Chlorure de calcium.* — Le chlorure de calcium fondu est attaqué, à froid, par le fluor; il se dégage du chlore et il se produit du fluorure de calcium. La réaction se fait sans flamme et sans incandescence.

*Sesquichlorure de chrome.* — A froid, il ne semble pas y avoir de réaction; mais, si la température s'élève un peu, la

acides fluotoluique et fluoanisique. Ces savants préparèrent ces composés en partant de l'acide diazobenzoïque qu'ils décomposaient par une solution aqueuse concentrée d'acide fluorhydrique. Ils conclurent de leurs recherches que, contrairement à ce qui avait été indiqué par Schmitt et Gehren, les acides fluobenzoïques avaient des points de fusion moins élevés que les acides chlorés correspondants. Ils insistent aussi sur les difficultés de dosage que ces différents composés leur ont présentées. Dans un nouveau Mémoire (1), paru en 1883, les mêmes auteurs obtinrent le fluobenzol et le fluotoluène en chauffant en tubes scellés, en présence d'acide fluorhydrique, les acides diazobenzolsulfonique et diazotoluolsulfonique.

On sait que l'acide benzoïque introduit dans le tube digestif des animaux se transforme et fournit de l'acide hippurique. En 1883, Coppola démontra que, dans les mêmes conditions, l'acide fluobenzoïque peut produire un acide fluohippurique (2).

De nouvelles recherches sur les composés organiques fluorés furent entreprises par O. Wallach, en 1886 (3). Ce savant obtint avec facilité le fluobenzol en faisant réagir la diazobenzolpéridine sur l'acide fluorhydrique; ce procédé fournit de très bons rendements. Il obtint d'une manière analogue le fluotoluol et, poursuivant ces recherches, il prépara et étudia le fluonitrobenzol, la fluoraniline et ses sels.

Dans un deuxième Mémoire, Wallach et Heusler (4) reprirent un certain nombre de déterminations relatives au fluobenzol

(1) PATERNO e OLIVERI. Fluorobenzina e fluorotoluene, *Gazzetta chimica italiana*, t. XIII, p. 533; 1883.

(2) COPPOLA. Trasformazione degli acidi fluobenzoici nell'organismo animale, *Gazzetta chimica italiana*, t. XIII, p. 521; 1883.

(3) O. WALLACH. Ueber einen Weg zur leichten Gewinnung organischer Fluorverbindungen, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXXV, p. 255; 1886.

(4) WALLACH und HEUSLER. Ueber organische Fluorverbindungen, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXLIII, p. 219; 1887.

vive incandescence et formation d'un composé jaune clair en partie volatilisé pendant l'expérience.

*Bromure de zinc.* — Le fluor ne réagit pas, à froid, sur le bromure de zinc; au rouge sombre, il se produit une vive incandescence: formation de fluorure de brome gazeux et de fluorure de zinc.

#### Iodures.

*Iodure de potassium.* — Dès que l'iodure de potassium se trouve au contact du fluor, il devient noir, se recouvre d'iode qui ne tarde pas à brûler dans le fluor en produisant du fluorure d'iode. La réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur et il reste finalement du fluorure alcalin transparent.

*Iodure de calcium.* — Le fluor décompose l'iodure de calcium à froid, avec formation de fluorure de calcium et mise en liberté d'iode, qui se combine avec incandescence à l'excès de fluor.

*Iodure de manganèse.* — Nous avons préparé l'iodure de manganèse en attaquant le carbonate manganeux pur, parfaitement blanc, par une solution d'acide iodhydrique. La solution a été évaporée dans un courant d'hydrogène jusqu'à siccité et le produit, desséché ensuite, a été fondu dans une atmosphère formée d'hydrogène et de gaz acide iodhydrique. Cet iodure se présente alors sous la forme d'une masse fondue, à cassure cristalline, d'un rose légèrement violacé; il fournit avec l'eau une solution rose d'une grande limpidité.

L'iodure, fondu et concassé à l'abri de l'humidité, est disposé dans plusieurs nacelles de platine, placées elles-mêmes dans un tube de même métal, dont les extrémités sont fermées

par des ajutages à vis. Ceux-ci sont reliés d'un côté à l'appareil à fluor et de l'autre à un flacon de verre d'un litre, rempli de gaz azote pur et sec. Ce dernier communique avec l'atmosphère du laboratoire par l'intermédiaire d'un tube desséchant; il sert de réservoir gazeux destiné à éviter l'entrée de l'humidité et de l'oxygène de l'air dans notre appareil.

Avant de réunir le tube de platine à l'électrolyseur qui doit fournir le fluor on a fait passer dans tout l'appareil un courant d'azote pur.

Dès que le gaz fluor arrive au contact de l'iodure de manganèse, il se produit un dégagement de chaleur sensible, et il se dégage du fluorure d'iode gazeux; il n'est donc pas nécessaire de chauffer pour déterminer la réaction. On arrête le courant de fluor, lorsque le tube a repris la température du laboratoire; l'excès de fluor qui se trouve dans le tube de platine est alors chassé par un courant d'azote, et le produit, retiré des nacelles, est enfermé dans des tubes de verre bien desséchés que l'on scelle ensuite à la lampe.

On obtient ainsi un fluorure de manganèse qui a conservé la forme des cristaux d'iodure et qui possède une couleur rouge, violacée.

C'est un corps défini répondant à la formule  $Mn^2F^6$ . C'est donc le sesquifluorure de manganèse, composé nouveau, sur lequel nous avons déjà appelé l'attention à propos de l'action du fluor sur le manganèse métallique.

*Propriétés du sesquifluorure de manganèse.* — Ce sesquifluorure est réduit par l'hydrogène au-dessous du rouge, avec production d'acide fluorhydrique et de fluorure manganéux.

Il réagit sur le phosphore au-dessous du rouge sombre, et la masse devient rapidement incandescente. Il se produit, dans

fluorure de cuivre, si ce composé existe. Cette réaction fournirait peut-être un moyen de préparation chimique du fluor, analogue à celui que pourrait donner le fluorure de platine.

Le seul composé du cuivre qui produise une réaction énergique au contact du fluor est l'hydrure de cuivre, qui se décompose à froid avec une flamme verte, en laissant un produit noir fondu.

#### Azotates.

*Azotate de potassium.* — Pas de réaction, ni à froid ni au rouge sombre.

*Azotate d'ammoniaque.* — Pas de réaction à froid.

*Azotate de plomb.* — Le fluor ne réagit pas, à froid, sur l'azotate de plomb. Au rouge sombre, la réaction n'est pas très énergique; cependant il y a décomposition et formation de fluorure de plomb.

*Azotate d'argent.* — Pas de réaction à froid. Au rouge sombre, décomposition avec formation d'un fluorure jaune.

#### Phosphates.

*Phosphate de sodium.* — Le fluor n'attaque pas le phosphate de sodium à froid. Au rouge sombre, le pyrophosphate est attaqué et il se produit une flamme jaune.

*Phosphate de calcium.* — Le phosphate de calcium est attaqué à froid par le fluor; il se fait une très belle incandescence en même temps qu'il se produit du fluorure de calcium fondu et un gaz fumant à l'air, absorbable par l'eau, qui paraît être l'oxyfluorure de phosphore.

*Ferrocyanure de potassium.* — Le fluor produit, à froid, une incandescence très vive et il se dégage du cyanogène brûlant avec une flamme pourpre.

*Ferricyanure de potassium.* — Même réaction.

*Ferricyanure de plomb.* — Même réaction.

*Sulfocyanure de baryum.* — Ce sel est attaqué, à froid, par le fluor ; la décomposition se produit avec une belle flamme bleue.

*Sulfocyanure de mercure.* — Le fluor décompose instantanément ce sel avec incandescence.

Les chlorures, bromures, iodures et cyanures métalliques sont donc attaqués avec énergie par le fluor. La plupart de ces réactions se produisent dès la température ordinaire et souvent même avec incandescence.

#### Oxydes.

*Potasse.* — La potasse fondue, placée dans une atmosphère de fluor, ne tarde pas à produire de l'ozone et à se recouvrir d'une couche de fluorure alcalin, qui diminue ou limite la réaction. La solution aqueuse de potasse pure, dans laquelle on fait passer pendant quelques instants un courant de gaz fluor, ne nous a pas présenté de réactions nouvelles pouvant laisser entrevoir l'existence d'un composé oxygéné du fluor analogue à l'acide hypochloreux. Il semble plutôt se produire dans cette réaction un composé d'oxyde de potassium et d'eau oxygénée mélangé de fluorure de potassium. L'action générale du fluor sur les oxydes semble bien démontrer, du reste, que l'affinité du fluor pour l'oxygène est très faible. Si la solution de potasse renferme du chlorure de potassium, il se fait rapidement de l'acide hypochloreux.

*Soude.* — La réaction est identique.

*Chaux.* — Le fluor réagit à froid sur l'oxyde de calcium ; il se produit une lumière éblouissante et il se forme du fluorure de calcium, tandis que l'oxygène se dégage.

*Baryte.* — L'oxyde de baryum est attaqué à froid comme l'oxyde de calcium. Incandescence, dégagement d'oxygène et formation d'un fluorure. Le résidu, examiné au microscope, présente une apparence cristalline.

*Alumine.* — Aussitôt que le fluor arrive au contact de l'alumine, toute la masse devient lumineuse ; il se fait un fluorure et il se dégage de l'oxygène.

*Protoxyde de fer.* — La variété de protoxyde de fer préparé par le procédé de Debray ne réagit pas à froid sur le fluor. Si l'on chauffe légèrement il se produit une vive incandescence et la masse se recouvre d'un fluorure de fer de couleur blanche.

*Oxyde de fer magnétique.* — L'oxyde de fer magnétique, stable à haute température, n'est pas attaqué, à froid, par le fluor. Au rouge sombre, l'attaque est violente, et il se forme encore un fluorure blanc.

*Sesquioxyde de fer.* — Cet oxyde n'est pas décomposé par le fluor à froid, mais, lorsqu'il est légèrement chauffé, la réaction se produit avec incandescence. Dans un excès de fluor, il est entièrement transformé en une masse fondue, entourée d'une auréole de poussière d'un très beau rouge. Cette matière rouge provient de la décomposition pyrogénée d'une faible partie du fluorure de fer formé. Examiné au microscope, le résidu renferme souvent de petits cristaux transparents qui paraissent insolubles ou très peu solubles dans l'eau.

Le point de fusion est déterminé presque instantanément par la méthode de M. Berthelot.

La densité de ce corps cristallin a été déterminée par une méthode de M. Berthelot. En collaboration avec M. Henri Moissan, l'auteur de ces expériences a fourni le tableau de la densité de ce corps cristallin.

Le corps cristallin se dissout dans un assez grand nombre de solvants. Il est soluble dans l'air en dissolution, à la température ordinaire, dans une quantité de 100 parties d'air, absorbent 100 parties de gaz. La solubilité de ce corps cristallin dans l'éthyle est grande en présence de liquides dont la composition est voisine de l'air. L'éthyle dissout environ 100 parties de ce corps cristallin. L'éther ordinaire, et surtout l'éther sulfurique, en dissolvent aussi de grandes quantités. À une température de 100°C, il est facile de séparer ce corps cristallin des différents liquides et de le régénérer par la méthode de M. Berthelot. L'éthyle sulfurique bouilli absorbe 100 parties de ce corps cristallin.

Le corps cristallin se chauffe dans un verre, au rouge sombre et se décompose en charbon. Le corps cristallin fournit un mélange gazeux de carbone ne contenant que des traces de gaz. Sans l'action de l'étincelle d'induction facile, le volume augmente beaucoup; on obtient surtout de l'acétylène, de l'éthyle sulfurique et une petite quantité d'acétylène, sans dépôt de charbon. Avec de fortes étincelles il y a dépôt de charbon, avec formation d'acétylène, d'éthylène, de propylène, etc. L'analyse qualitative de ces mélanges gazeux a été faite d'après les méthodes indiquées par M. Berthelot, à

(1) MOISSAN et H. GAUTIER. Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz, *Annales de Chimie et de Physique*, 7<sup>e</sup> série, t. V, p. 568; 1895.

sphère de formène, la décomposition du carbure se produit de suite avec flamme. Il se dépose du charbon et il se forme différents corps gazeux ne renfermant qu'une très petite quantité de tétrafluorure de carbone.

*Chloroforme.* — Le fluor peut traverser bulle à bulle le chloroforme froid sans produire de réaction apparente. Le liquide, après saturation, a été porté à l'ébullition et a fourni un mélange gazeux dont une partie, environ le sixième, a été absorbée par la potasse alcoolique. Le gaz séparé de ce dernier liquide par la chaleur possédait les propriétés du tétrafluorure de carbone.

Lorsque l'on agite, dans un tube de verre, une très petite quantité de chloroforme en présence d'un excès de fluor, une violente détonation, accompagnée de flamme, se produit et le tube est brisé.

Si l'on fait arriver un courant de fluor dans du chloroforme maintenu en ébullition, la réaction devient très vive. Une flamme se produit avec persistance au milieu du liquide ; il se dépose du charbon et il se dégage différents gaz, parmi lesquels on peut caractériser l'acide fluorhydrique et le tétrafluorure de carbone.

*Iodoforme.* — Le fluor décompose l'iodoforme froid ou légèrement chauffé, avec incandescence.

*Benzine.* — Le fluor enflamme la vapeur de benzine ; il se produit de l'acide fluorhydrique, des fluorures de carbone et un dépôt de charbon. Si l'on fait arriver le gaz fluor dans la benzine liquide, chaque bulle de gaz s'enflamme, et, si le courant de fluor est rapide, la décomposition se produit avec explosion.

*Binitrobenzine.* — Le fluor réagit à froid sur la binitrobenzine ; ce composé prend feu et il se dépose du charbon.

d'une certaine quantité d'eau, il y a eu décomposition du fluorure de bismuth en oxyde d'éthyle. C'est sans doute cette réaction qui a toujours empêché l'oxygénation directe de l'alcool par l'acide fluorhydrique sous la pression atmosphérique.

Le fluorure ne réagit pas sur le fluorure d'éthyle à l'obscurité dans l'espace de quelques heures. Au contraire, si nous faisons arriver un courant de fluor gazeux dans un flacon rempli de fluorure d'éthyle, il y a toujours mise en liberté de chlore, qu'il est facile de caractériser en dissolvant le gaz dans une petite quantité d'eau. Le liquide ainsi obtenu décolore l'indigo et fournit avec l'azotate d'argent un précipité blanc cailleboté, soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide azotique.

En résumé, le fluor déplace le chlore de sa combinaison organique, comme il le fait pour les composés métalliques.

*Action anésthésique du fluorure d'éthyle.* — L'action du fluorure d'éthyle sur les animaux semble être différente de celle du chlorure d'éthyle. On sait que ce dernier corps a été indiqué, dès 1831, par Herat et de Leus, comme pouvant produire l'anesthésie, et qu'en 1878 il a été employé par Steffen, une vingtaine de fois, pour amener l'anesthésie chez l'homme. Nous devons ajouter que l'emploi du chlorure d'éthyle n'a jamais été très important : on lui a reproché de produire des convulsions et l'arrêt de la respiration. Nous avons pensé cependant qu'il était utile, au point de vue chimique, de comparer l'action du chlorure et du fluorure d'éthyle.

Pour cela, nous avons disposé deux appareils identiques, formés par une cloche de 7<sup>h</sup>,5, dans laquelle on pouvait faire arriver lentement, en le déplaçant par du mercure, un volume déterminé de gaz chlorure ou fluorure d'éthyle.

1<sup>re</sup> cloche : cobaye femelle de 355<sup>gr</sup>. — Le gaz chlorure d'éthyle

a été déplacé peu à peu par du mercure et l'anesthésie s'est produite lorsque l'atmosphère de la cloche contenait 8 pour 100 de chlorure. L'animal ayant été retiré de l'appareil, le réveil a été rapide; nous avons constaté ensuite un peu de parésie du train postérieur.

2<sup>e</sup> cloche: cobaye femelle de 350<sup>gr</sup>. — On fait passer lentement le fluorure d'éthyle; dès le début, agitation, respiration plus rapide, poils hérissés. Après trente minutes, l'atmosphère contenant 3,30 pour 100 de fluorure, l'animal semble excité; puis, la teneur augmentant, on observe des secousses convulsives, une respiration saccadée et de la paraplégie du train postérieur. L'animal tombe ensuite sur le côté et, lorsque la proportion de fluorure atteint le chiffre de 6 à 7 pour 100, les mouvements du thorax s'arrêtent. La cloche est ouverte et, malgré un essai de respiration artificielle, le cobaye n'a plus donné signe de vie.

A l'autopsie, les poumons étaient rosés, le sang d'une belle couleur rouge, les ventricules du cœur étaient contractés et les oreillettes battaient encore, une heure et demie après la mort apparente.

Deux autres expériences faites avec le fluorure d'éthyle ont fourni les mêmes résultats. Lorsque la dose n'atteint pas 6 à 7 pour 100, l'animal peut être retiré de la cloche sans présenter autre chose que de l'agitation et quelques phénomènes de paraplégie. D'après ces premières expériences, le fluorure d'éthyle ne paraît pas posséder de propriétés anesthésiques.

Cependant, chez un lapin auquel nous avons fait respirer, au moyen d'une muselière, un mélange d'air et de fluorure d'éthyle, on a pu, pendant quelques instants très courts, toucher la cornée avec un fragment d'allumette sans produire le mouvement des

La composition théorique du fluorure d'éthyle est la suivante :

Carbone.....	50,00
Hydrogène.....	10,41
Fluor.....	39,59
	<u>100,00</u>

Les dosages du carbone et de l'hydrogène par la méthode que nous venons d'indiquer, nous ont fourni les chiffres suivants :

	I	II	III	IV
Carbone.....	49,29	49,21	50,45	50,30
Hydrogène.....	10,38	10,42	10,49	10,46

B. — J'ai pensé que le dosage du carbone et celui de l'hydrogène n'étaient pas suffisants pour établir la formule du fluorure d'éthyle. J'ai tenu, en outre, à déterminer la quantité de fluor renfermé dans ce composé et, après bien des essais, j'y suis arrivé en utilisant la propriété que possède ce gaz d'être absorbé par l'acide sulfurique. Le fluorure d'éthyle bien sec n'attaque pas le verre, mais il n'en est pas de même du liquide obtenu en dissolvant ce gaz dans l'acide sulfurique. Cette propriété nous a servi à effectuer le dosage du fluor. D'après sa composition, le fluorure d'éthyle gazeux doit donner le quart de son volume de fluorure de silicium. Pour effectuer le dosage du fluor, on place un volume déterminé de fluorure d'éthyle (15° à 20°), dans un tube de verre fermé par du mercure, en présence d'une très petite quantité (0°c, 2 environ) d'acide sulfurique bouilli. Si l'on en employait davantage, un ou deux centimètres cubes, par exemple, on devrait tenir compte de la solubilité du fluorure de silicium dans ce liquide, solubilité que l'on détermine, en même temps que se fait l'analyse, par une expérience comparative. Par l'agitation, le gaz est presque entièrement absorbé par l'acide sulfurique ; l'attaque du verre se produit

proportion de 20 pour 100. Deux tubes de plomb, contournés en spirale et traversés par un courant d'eau, permettent de refroidir les extrémités du tube de cuivre, dont le milieu est porté au rouge. Deux bouchons de liège ferment le tube et le mettent en communication, d'un côté avec les appareils pesés, de l'autre avec le tube abducteur qui amène le fluorure d'éthyle. Ce dernier est déplacé lentement, d'un flacon taré, par du mercure sec et passe au travers du mélange d'oxyde de cuivre et de litharge maintenu au rouge sombre. Un courant d'oxygène pur et sec balaye ensuite tout l'appareil pendant environ quarante-cinq minutes. On note la pression atmosphérique, au début et à la fin de l'analyse, puis la température du fluorure d'éthyle et l'on détermine le poids du mercure qui se trouve dans le flacon; ce poids permet de calculer le volume du fluorure d'éthyle soumis à l'expérience. On ramène ce volume gazeux à 0° et à 760<sup>mm</sup>, on en calcule le poids, et il est facile ensuite de déduire les poids de l'hydrogène et du carbone des quantités d'eau et d'anhydride carbonique obtenus.

Il est très important, pour établir les résultats, de s'assurer de la pureté du gaz employé. Pour cela, avant l'analyse, on en prélève sur la cuve à mercure un échantillon de quelques centimètres cubes, qui sert à doser la petite quantité d'air que le fluorure peut contenir.

Ce procédé de dosage nous a fourni des résultats toujours comparables. Au contraire les essais tentés pour doser le carbone et l'hydrogène du fluorure d'éthyle, au moyen d'une analyse eudiométrique, ont toujours laissé à désirer. Si, en effet, nous essayons de brûler un éther fluoré gazeux au moyen d'un excès d'oxygène, il se formera de l'eau et de l'acide fluorhydrique qui, au contact du verre, produira de suite du fluorure de silicium.

Le fluorure de méthyle est obtenu par un certain nombre de procédés. On peut le préparer par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de calcium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de sodium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de potassium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de strontium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de baryum, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de calcium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de sodium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de potassium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de strontium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de baryum.

On peut également le préparer par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de calcium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de sodium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de potassium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de strontium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de baryum.

Le fluorure de méthyle est obtenu par un certain nombre de procédés. On peut le préparer par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de calcium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de sodium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de potassium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de strontium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de baryum.

On peut également le préparer par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de calcium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de sodium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de potassium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de strontium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de baryum.

Aux observations de Debus et Pellet, nous ajouterons les suivantes.

Le fluorure de méthyle, préparé par notre procédé, possède une densité de 1,22; cette densité a été déterminée au moyen de l'appareil de Chancel. La densité théorique serait 1,19.

Ce gaz se liquéfie à la température ordinaire dans l'appareil de M. Cailletet, sous la pression de 32<sup>atm</sup>. Le fluorure de méthyle est peu soluble dans l'eau dont 100<sup>cc</sup> à 18° n'en dissolvent que

(1) N. COLLIE, *Notes on methylfluoride, Proceedings of the Chemical Society of London*, t. V, p. 16; 1889.

193<sup>cc</sup> environ. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique et dans l'iodure de méthyle.

Le fluorure de méthyle est un éther d'une grande stabilité. Chauffé en tubes scellés à 120°, en présence d'eau ou d'une solution étendue de potasse il ne se saponifie que très difficilement.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène nous a fourni les chiffres suivants :

	I	II	III	CALCULÉ
Carbone.....	36,09	35,23	35,92	35,29
Hydrogène.....	9,42	9,29	9,32	8,82

#### Fluorure d'isobutyle.

Ce composé, qui n'avait pas encore été obtenu, a été préparé en faisant réagir le fluorure d'argent sur l'iodure d'isobutyle. La réaction commence à froid, mais elle se ralentit bientôt par suite de la formation d'un fluoiodure d'argent, de couleur rouge. Une élévation de température de 50° produit la transformation complète du fluorure d'argent.

Le fluorure d'isobutyle peut être manié l'été comme un corps gazeux, car il se liquéfie à la température de + 16°.

A l'état gazeux, il brûle d'une manière incomplète au contact d'une flamme en fournissant un abondant dépôt de noir de fumée et des vapeurs d'acide fluorhydrique. S'il est parfaitement sec, il n'attaque pas le verre. Sa densité, prise à + 21°, est de 2,58 ; la densité théorique serait 2,66. Il est très soluble dans les différents alcools et dans les autres éthers.

Au-dessous de + 16° c'est un liquide incolore très mobile, d'une odeur peu agréable, n'attaquant pas non plus le verre sec et dissolvant en petites quantités le soufre ainsi que le phosphore, et avec facilité le brome et l'iode.

de ces fluorures à mesure qu'on passe les chiffres suivants :

	I	II	III
Alcool	6,24	6,24	12,48
Fluorure	1,24	1,24	2,48

En suite de ces recherches sur les éthers fluorés, M. Meslans a poursuivi cette étude les fluorures organiques en France et dans un mémoire important, il a traité successivement les fluorures de propyle, d'isopropyle et d'allyle, ou soit des corps gazeux (1).

Il a obtenu en premier les fluorures neutres mixtes de la glycérine, le fluorure d'acétyle et enfin le fluoroforme (2). Ce dernier composé est un gaz qui se liquéfie sous une pression de 22<sup>atm</sup>. On l'obtient en faisant réagir le fluorure d'argent sur l'acétoforme dans certaines conditions. M. Meslans en a fait une étude très complète et très intéressante.

Dans sa septième mémoire, M. Meslans a abordé l'étude de l'éthérisation de l'acide fluorhydrique (3). Il a établi : 1° que l'éthérisation de l'acide fluorhydrique est nulle ou extrêmement lente à la température de + 20° et qu'elle se fait déjà manifeste à - 140°, la vitesse d'éthérisation croît rapidement avec la température et qu'à - 220° le coefficient d'éthérisation peut atteindre 60 p. 100 en une heure ; 2° que cette vitesse d'éthérisation, à température constante, croît d'abord rapidement, mais qu'elle se ralentit, à mesure que la quantité d'acide éthérisée augmente et que celle-ci tend vers une limite, inférieure à celle des autres hydracides pour la même température. On peut conclure de ces expériences de M. Meslans que l'action de l'acide fluorhydrique sur les alcools,

(1) MAURICE MESLANS. Recherches sur quelques fluorures organiques de la série grasse, *Annales du Physique et de Chimie*, 7<sup>e</sup> série, t. I, p. 346 ; 1894.

(2) MAURICE MESLANS. Sur le fluoroforme, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 717 ; 1890.

(3) MAURICE MESLANS. Action de l'acide fluorhydrique anhydre sur les alcools, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXV, p. 1080 ; 1892.

bien que se rapprochant de celle des hydracides, possède cependant un caractère particulier qui, dans certains cas, est comparable à celle de l'acide sulfurique.

Nous devons rappeler aussi, à propos de ces composés organiques fluorés, la préparation et l'étude du fluorure de benzoyle faite par M. Émile Guenez <sup>(1)</sup>, les recherches de M. Colson <sup>(2)</sup> sur le fluorure de propionyle et sur le fluorure d'acétyle, le travail plus récent de MM. Meslans et Girardet sur le fluorure de butyryle et sur le fluorure d'isovaléryle <sup>(3)</sup>, les recherches de M. Chabrié sur les fluorures de méthylène et d'éthylène <sup>(4)</sup>, ainsi que les importants travaux de M. F. Swarts sur les acides fluoracétiques <sup>(5)</sup>.

En résumé, la réaction du fluorure d'argent sur les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'amyle peut fournir avec facilité les éthers fluorés, qui n'avaient pas été étudiés jusqu'ici. Bien que les conditions d'éthérification des alcools par l'acide fluorhydrique soient un peu différentes de celles relatives aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, les propriétés générales des éthers fluorés sont comparables le plus souvent à celles des éthers chlorés. Cependant ces éthers sont doués d'une stabilité plus grande et se saponifient plus difficilement que les éthers chlorés. Le point d'ébullition du fluorure d'éthyle est bien inférieur à celui des chlorure, bromure et iodure

(1) GUENEZ. Sur la préparation et les propriétés du fluorure de benzoyle, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXI, p. 681 ; 1890.

(2) COLSON. Mode de préparation des fluorures d'acides, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXII, p. 243 ; 1896.

(3) MESLANS et GIRARDET. Sur les fluorures d'acides, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXII, p. 239 ; 1896.

(4) CHABRIÉ. Sur quelques dérivés organiques halogénés, *Bulletin de la Société chimique*, 3<sup>e</sup> série, t. VII, p. 24 ; 1892.

(5) SWARTS. Sur l'acide fluoracétique, *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 675 ; 1896.

d'éthyle. Nous trouvons en effet pour ces composés les valeurs suivantes :

	POINTS D'ÉBULLITION
Fluorure d'éthyle.....	— 32°
Chlorure d'éthyle.....	+ 12
Bromure d'éthyle.....	+ 38,8
Iodure d'éthyle.....	+ 72

Cette différence se retrouve, d'ailleurs, pour les points d'ébullition des autres éthers halogénés d'une même série; elle est d'environ 42° entre le fluorure et le chlorure :

Fluorure de propyle.....	+ 2° (Meslans).
Chlorure de propyle.....	+ 45
Fluorure d'isopropyle.....	— 5 (Meslans).
Chlorure d'isopropyle.....	+ 36

Par conséquent, lorsqu'on s'élève dans la série en partant du méthyle, on remarque que les éthers fluorés, jusqu'au fluorure de butyle, sont gazeux; le fluor, en se substituant au chlore dans la molécule, abaisse donc, et de beaucoup, le point d'ébullition.

## CHAPITRE VII.

### SUR QUELQUES CONSTANTES DU FLUOR. NOUVELLES PROPRIÉTÉS DE CE GAZ. CONCLUSIONS.

#### DÉTERMINATION DU POIDS ATOMIQUE DU FLUOR.

Le poids atomique du fluor a été déterminé successivement par Berzelius <sup>(1)</sup>, Louyet <sup>(2)</sup>, Fremy <sup>(3)</sup> et Dumas <sup>(4)</sup>.

Pour ses déterminations Louyet a préparé des fluorures alcalins et des fluorures alcalino-terreux amorphes qui l'ont conduit au nombre 18,99, nombre très voisin de 19 donné par Dumas en 1859.

Fremy, dans son important mémoire sur les composés du fluor, a conclu, de nombreuses analyses de fluorures métalliques, que le poids atomique du fluor était voisin de 18,85, chiffre indiqué précédemment par Berzelius.

Berzelius et Dumas se sont servis principalement d'échantillons naturels de fluorure de calcium aussi pur que possible. On

(1) BERZELIUS. Recherches sur l'acide fluorique et ses combinaisons les plus remarquables, *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. XXVII, p. 53, 167 et 287; 1824.

(2) LOUYET. Recherches sur l'équivalent du fluor, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 291; 1849.

(3) FREMY. Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 15; 1856.

(4) DUMAS. Mémoire sur les équivalents, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LV, p. 169; 1859.

peut toujours craindre, en employant cette méthode, que la fluorine rencontrée dans la nature ne contienne une petite quantité de silicium ou de phosphore, ainsi que l'ont démontré Berzelius et Louyet.

Des considérations relatives à la densité de nouveaux composés gazeux fluorés nous ont amené à reprendre la détermination du poids atomique du fluor. Nous avons pensé qu'il serait utile pour cette détermination d'utiliser de la fluorine bien cristallisée, préparée synthétiquement.

Dans ces nouvelles expériences nous avons toujours décomposé, par un excès d'acide sulfurique ajouté en plusieurs reprises, un poids déterminé de fluorure de calcium. Nous avons aussi opéré de même avec du fluorure de sodium et du fluorure de baryum purs.

Cette décomposition se faisait dans un petit alambic en platine, afin d'éviter toutes les projections et les pertes de matière; on prenait toutes les précautions nécessaires à la pesée d'un semblable appareil. Des expériences préliminaires avaient indiqué dans quelles conditions la décomposition des fluorures était complète; l'acide sulfurique, employé en excès, était ajouté à plusieurs reprises.

Les premières expériences ont porté sur le fluorure de sodium. Pour obtenir ce sel dans un grand état de pureté, complètement exempt de potassium en particulier, nous avons opéré de la façon suivante:

Du chlorure de sodium naturel (environ 2<sup>kg.</sup>) a été lavé à l'eau distillée froide sur un entonnoir, puis mis en solution dans une quantité d'eau suffisante. On évapore de façon à obtenir environ les neuf dixièmes du chlorure en très petits cristaux; ces derniers sont épuisés à nouveau par l'eau froide, puis mis à cristalliser comme précédemment et ce traitement est répété une

dizaine de fois. Il reste alors à peu près 500<sup>gr.</sup> de chlorure qui sont mis en solution dans l'eau saturée de gaz ammoniac, où l'on fait ensuite passer un courant d'anhydride carbonique pur. Il se précipite du bicarbonate de soude qu'on lave longuement à l'eau distillée froide. On décompose ensuite la solution de ce sel à l'ébullition et l'on fait cristalliser le carbonate un nombre de fois suffisant pour qu'il soit complètement exempt de chlorure. Lorsque le premier lavage a été bien fait il suffit de cinq à six cristallisations pour obtenir du carbonate de soude pur. Ce sel est enfin décomposé par l'acide fluorhydrique, préparé au moyen du fluorhydrate de fluorure de potassium et redistillé. Le fluorure de sodium ainsi obtenu est évaporé à sec et séché au rouge.

Cinq expériences ont été faites avec ce fluorure de sodium. Elles ont fourni des chiffres qui oscillaient entre 19,04 et 19,08, en prenant 23,05 (Stas) pour poids atomique du sodium, 32,074 (Stas) pour celui du soufre et 16 (Dumas) pour celui de l'oxygène.

Le fluorure de calcium employé dans ces recherches était préparé en faisant réagir une solution de fluorure de potassium, sur une solution de chlorure de calcium. On sait qu'à la température ordinaire, lorsque les solutions sont un peu concentrées, le fluorure qui se précipite est amorphe, plus ou moins gélatineux et toujours difficile à laver. Il n'en est plus de même si l'on ajoute lentement une solution de chlorure de calcium au dixième dans une solution bouillante de fluorure de potassium aux deux millièmes. Dans ces conditions le fluorure de calcium qui se précipite a l'apparence d'un sable cristallisé. L'ébullition est continuée pendant 30 minutes dans la capsule de platine où la réaction a été faite. On lave ensuite à grande eau, on sèche à l'étuve et l'on calcine au rouge. Examinés au microscope, ces cristaux sont limpides, très nets mais très petits.

Ce fluorure, décomposé par l'acide sulfurique, nous a donné,

pour quatre expériences tout à fait concordantes, des chiffres qui nous ont conduit à regarder le poids atomique du fluor comme compris entre 19,02 et 19,08.

Le fluorure de baryum cristallisé a été obtenu aussi en cristaux microscopiques en versant lentement, dans une solution bouillante de fluorure de potassium au centième, une autre solution de 18<sup>gr</sup> de chlorure de baryum dans 500<sup>gr</sup> d'eau. La capsule de platine est maintenue à la température d'ébullition pendant 30 minutes, puis le précipité est lavé à l'eau distillée avec beaucoup de soin. L'attaque de ce composé, par l'acide sulfurique, se fait moins régulièrement que celle du fluorure de calcium. L'acide doit être ajouté à plusieurs reprises et il est indispensable de ne chauffer que très lentement.

La décomposition de ce fluorure de baryum a fourni, dans cinq expériences, des chiffres qui ont varié entre 19,05 et 19,09.

*Conclusions.* — De ces trois séries de déterminations nous croyons pouvoir conclure que le poids atomique du fluor est très voisin de 19; d'après les expériences faites sur le fluorure de sodium et sur le fluorure de calcium, expériences que nous regardons comme plus exactes que celles faites avec le fluorure de baryum, le poids atomique du fluor serait 19,05.

#### ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ET DU FLUOR SUR LE VERRE.

Depuis longtemps déjà, différents expérimentateurs ont insisté sur l'action que peut exercer une impureté sur la mise en train d'une réaction. On a discuté pour savoir si tel corps, qui se combine avec facilité à l'oxygène, par exemple, ne deviendrait pas inerte ou si sa température de réaction ne serait pas reculée en l'absence de toute trace d'eau. Ces expériences tou-

chent à des questions théoriques intéressantes; mais, à cause des difficultés qu'elles présentent, on comprend fort bien qu'elles aient été souvent contredites. Il nous suffira de rappeler sur ce sujet les travaux de Dubrunfaut (1), et ceux de Dumas (2), ainsi que les expériences plus récentes sur le même sujet de Dixon (3), de Shenstone (4), de Gautier et Charpy (5), de Brereton Baker (6) et de Gutmann (7).

D'autre part, nous rappellerons aussi que dans ses études de thermochimie M. Berthelot a insisté maintes fois sur le rôle important, au point de vue de la combinaison, que peut jouer une trace d'un composé intermédiaire qui se forme, se dédouble, puis se reproduit ainsi sans cesse, entraînant enfin l'union totale des deux corps mis en réaction.

Nous avons pensé que cette étude de l'influence d'une trace d'impureté dans les réactions pouvait être reprise au moyen du fluor, ce corps simple étant le plus actif de tous ceux que nous connaissons.

On sait que, dans des expériences déjà anciennes, Louyet avait

(1) DUBRUNFAUT. Sur la combustibilité du carbone, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1395, et t. LXXIV, p. 126; 1871 et 1872.

(2) DUMAS. Combustion du carbone dans l'oxygène, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 128 et 137; 1872.

(3) H. B. DIXON. Explosion of a mixture of carbonic oxid and oxygen, *Report of the British Association*, 1880, p. 503, et *Journal of the Chemical Society of London*, t. XLIX, p. 94; 1886.

(4) A. SHENSTONE and R. BECK. Note on the preparation of platinous chloride and on the interaction of chlorine and mercury. *Proceedings of the Chemical Society of London*, t. IX, p. 38; 1893.

(5) H. GAUTIER et G. CHARPY. Sur la combinaison directe des métaux avec le chlore et le brome, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIII, p. 597; 1891.

(6) H. B. BAKER. The influence of moisture on chemical action, *Journal of the Chemical Society of London*, t. XLVII, p. 353; 1885. — *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. CLXXVIII, p. 571; 1883. — *Proceedings of the Chemical Society of London*, t. IX, p. 129, t. X, p. 111, et t. XIV, p. 99; 1893, 1894 et 1898.

(7) GUTMANN. Untersuchungen Baker's über die Nichtvereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und Ammoniak, etc., *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXCIX, p. 267; 1898.

indiqué que l'acide fluorhydrique sec n'attaquait pas le verre. On s'est servi quelquefois, pour constater l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique et les fluorures, de l'aspect que prenait le verre mis au contact de ces corps : le verre était dépoli. Mais il peut arriver, quand l'acide fluorhydrique réagit sur le verre dans des conditions de concentration déterminées, que le verre sorte de ce liquide avec un poli parfait, bien que, par la balance, on constate nettement une diminution de poids. Le phénomène est analogue au polissage de certains calcaires durs par l'action de l'acide chlorhydrique étendu.

Nous avons déjà fait remarquer, dans le premier chapitre de cet ouvrage, que les expériences de Louyet comportaient une autre cause d'erreur. Ce savant avait desséché son acide fluorhydrique au moyen d'anhydride phosphorique, et il pensait ainsi obtenir des vapeurs d'acide fluorhydrique absolument privées d'eau. Or, l'anhydride fluorhydrique réagit à la température ordinaire sur l'anhydride phosphorique pour donner naissance au gaz que nous avons découvert en 1886 : l'oxyfluorure de phosphore  $PF^3O$ . Ce gaz sec n'attaque pas le verre.

Nous rappellerons aussi que M. Gore <sup>(1)</sup> estime que le verre n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique absolument sec. Ce savant a tiré ces conclusions de l'expérience suivante : il a chauffé du fluorure d'argent dans une atmosphère d'hydrogène et, d'après lui, la transformation de l'hydrogène en hydracide est complète et l'acide fluorhydrique ainsi préparé n'exerce aucune action sur le verre.

Nous ne nous arrêterons pas aux critiques qui ont été faites <sup>(2)</sup> de la préparation du fluorure d'argent de M. Gore : elles étaient

(1) GORE. On silver fluoride, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. CLX, p. 227 ; 1870.

(2) PRAT. Recherches sur la constitution chimique des composés fluorés et sur l'isolement du fluor, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 345 ; 1867.

déplacées. Cependant nous rappellerons que cette préparation est très délicate et qu'il est important d'employer de l'acide fluorhydrique et du carbonate d'argent absolument purs (1).

Fremy (2) avait antérieurement établi d'une façon bien nette la formation possible d'un oxyfluorure, puis sa décomposition par la chaleur avec mise en liberté d'oxygène et d'argent métallique (3); mais nous pensons qu'il existe d'autres causes d'erreur dans les expériences de M. Gore.

Pour réaliser cette synthèse de l'acide fluorhydrique, M. Gore s'est servi d'un cylindre de platine presque horizontal réuni par du mastic à un autre appareil de platine. Ce dernier se terminait par un cylindre de même métal portant une graduation extérieure et disposé dans un vase de verre renfermant du mercure. L'appareil était rempli de gaz hydrogène, dont le volume avait été exactement déterminé, et le tube de platine contenait du fluorure d'argent sec. On chauffait alors pendant trente à quarante-cinq minutes, parfois une heure, le fluorure d'argent pour produire l'acide fluorhydrique.

Tout l'appareil était maintenu par un courant d'air chaud à une température voisine de 100°. Le changement de volume était mesuré par le déplacement du mercure dans l'espace annulaire.

Cette expérience était compliquée, la mesure de la variation de volume peu exacte et nous ne devons pas oublier que le platine porté au rouge devient perméable aux gaz.

De plus, M. Gore n'a pas établi que le gaz produit dans son

(1) Nous avons déjà insisté sur les précautions qu'il est nécessaire de prendre dans la préparation de ce sel (vide supra, p. 214).

(2) FREMY. Recherches sur les fluorures. *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 15; 1856.

(3) Depuis les recherches de M. Gore, M. Guntz a obtenu le fluorure d'argent anhydre sous forme d'une poudre amorphe, jaune d'or, se dissolvant dans l'eau sans résidu sensible. Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux, *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. III, p. 43; 1884.

expérience était bien de l'acide fluorhydrique. Il dit, il est vrai <sup>(1)</sup>:

« La vapeur acide obtenue en chauffant le fluorure d'argent avec l'hydrogène en vase clos, comme il vient d'être décrit, a été transvasée sur le mercure dans des vases en verre. Le produit était incolore, transparent ; il ne corrodait pas le verre et ne le dépolissait en aucune façon, même après plusieurs semaines, pourvu que l'humidité fût complètement défaut, mais s'il y avait la moindre trace de vapeur d'eau, la surface du verre perdait aussitôt son brillant. Un fragment de glace introduit dans ce gaz suffisait pour que le verre fût aussitôt attaqué et rendu complètement opaque. La vapeur d'acide, en s'échappant d'un vase qui la renferme à l'état anhydre, condense l'humidité de l'atmosphère autour de l'orifice de sortie. »

Mais tous ces caractères sont communs à certains fluorures de métalloïdes tout aussi bien, il est vrai, qu'à l'acide fluorhydrique. L'analyse du corps gazeux obtenu n'a pas été faite.

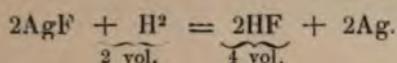
Un fragment de glace introduit dans une atmosphère de fluorure de silicium produit de suite des vapeurs d'acide fluorhydrique qui attaquent le verre.

Le phénomène serait identique avec un grand nombre d'oxyfluorures de métalloïdes gazeux encore peu connus, tels que les oxyfluorures de soufre par exemple.

Nous ferons remarquer aussi que M. Gore n'a pas obtenu une

(1) The acid vapour obtained by heating fluoride of silver in the closed vessel of hydrogen over mercury, as already described, was transferred to glass vessels over mercury; it was colourless and quite transparent; it did not corrode the glass vessels or render them dim in the slightest degree during several weeks, provided moisture was entirely absent, but if there was the slightest trace of damp present the surface of the glass soon lost its brightness. A fragment of ice introduced into the gas instantly caused the surface of the glass near it to become corroded and opaque white. The vapour of hydrofluoric acid escaping at any minute orifice from a vessel of the dry acid, condenses moisture rapidly upon the contiguous part of the vessel. — GORE. On hydrofluoric acid, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. CLIX p. 184; 1869.

concordance bien grande entre le volume final de l'acide fluorhydrique et le volume primitif de l'hydrogène. D'après l'équation ci-dessous nous devrions en effet trouver, pour un volume d'hydrogène, deux volumes de gaz acide fluorhydrique.



Il est vrai que s'il existe en même temps de la vapeur d'eau la réaction sera plus compliquée. Une partie de cette vapeur d'eau pouvait être maintenue à l'état gazeux puisque le résidu était mesuré à la température de 100°; mais une partie devait aussi réagir sur le fluorure d'argent pour donner de l'oxyfluorure d'argent et de l'acide fluorhydrique. En résumé, l'expérience était beaucoup trop complexe pour que l'on puisse en déduire la composition en volumes de l'acide fluorhydrique.

Du reste, dans son mémoire, M. Gore a bien mentionné cette formation de vapeur d'eau (1) :

« Dans chaque cas, pendant la décomposition du sel d'argent par l'hydrogène, après l'expansion due à la chaleur, il se produisit une grande contraction; par exemple 163<sup>cc</sup>,87 étaient réduits à 106<sup>cc</sup>,5 et, en retirant la lampe et laissant l'appareil se refroidir à + 12°, la contraction devenait plus considérable. Cette contraction est probablement due à une petite quantité d'air dont l'oxygène donnait de l'eau et, aussi, à la liquéfaction de l'acide fluorhydrique. »

(1) In each instance, during the decomposition of the silver salt by the hydrogen, a very large reduction of volume occurred; for instance 163<sup>cc</sup>,87 were reduced to 106<sup>cc</sup>,5 and, on removing the lamp and allowing the whole apparatus to cool to 50° or 60° Fahr., a still further contraction occurred. These reductions of volume were, in the earlier trials somewhat due to small quantities of air present, the oxygen of which formed water. In all cases, however, the contraction of volume was evidently nearly wholly due to the partial condensation of the hydrofluoric acid in the liquid state. — GORE. On hydrofluoric acid, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. CLIX, p. 182; 1869.

Les conclusions de nos expériences nous conduisent à une conclusion que l'acide fluorhydrique est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

Nous rappelons maintenant que M. Mallet, professeur à l'Université de Virginie, a déterminé la densité de l'acide fluorhydrique gazeux à  $-32^{\circ}$ , et qu'il a trouvé, par rapport à l'hydrogène, la valeur 19,66.

Quelques années plus tard, MM. Thorpe et Hambly ont repris cette détermination et, à  $-32^{\circ}$ , ils regardent cette densité comme égale à 19,87. Ces chiffres correspondraient à  $\text{H}^2\text{F}$ . Mais jusqu'à la température de  $-88^{\circ},1$  cette densité diminue et, d'après MM. Thorpe et Hambly, elle devient égale à 10,29 pour cette température.

En résumé, la densité de l'acide fluorhydrique gazeux varie très rapidement avec la température aux environs de son point d'ébullition. On sait qu'il en est de même pour l'acide acétique, le peroxyde d'azote et d'autres composés.

C'est donc à partir de la température de  $88^{\circ},1$  que l'acide fluorhydrique se comporte comme l'acide chlorhydrique, sous le rapport de la composition en volumes. Il est facile de voir, en effet, qu'avec cette valeur, et en tenant compte de la densité du fluor ainsi que du rapport des volumes de l'hydrogène et du fluor que nous avons déterminés, le volume de l'acide fluorhydrique est égal à la somme des volumes de l'hydrogène et du fluor qu'il renferme.

En désignant par  $x$  le volume de l'acide fluorhydrique gazeux, par  $V$  les volumes égaux de l'hydrogène et du fluor qu'il contient, on aura :

(1) MALLET. On the molecular weight of hydrofluoric acid, *American Chemical Journal*, t. III, p. 189; 1881.

(2) THORPE and HAMBLY. The vapour density of hydrogen fluoride, *Journal of the Chemical Society of London*, t. LIII, p. 766 et t. LV, p. 163; 1888 et 1889.

rant d'anhydride carbonique pur, séché sur de la ponce phosphorique et de la tournure brillante de sodium. Naturellement le liège et le caoutchouc avaient été soigneusement proscrits de tout l'appareil. Les joints étaient formés de tubes à frottement doux, recouverts de paraffine, corps qui n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique.

L'extrémité de l'ajutage de platine, qui était disposé après la nacelle renfermant le fluorure, venait déboucher dans un tube de verre recourbé en forme d'U et qui avait été, au préalable, séché avec le plus grand soin. L'autre branche du tube en U laissait passer un tube abducteur dont l'extrémité plongeait dans du mercure recouvert d'acide sulfurique. Cette expérience étant ainsi préparée, on laissait passer le courant d'anhydride carbonique absolument sec pendant deux heures à la température ordinaire. On interceptait ensuite le courant de gaz et l'on chauffait lentement la nacelle contenant le fluorhydrate de fluorure. De l'acide fluorhydrique gazeux se produisait aussitôt en abondance et, dès qu'il arrivait au contact du verre, ce dernier était d'abord dépoli puis rapidement corrodé.

Après une expérience de quinze minutes, le tube avait perdu de son poids  $0^{\text{r}},332$ .

Cette expérience, répétée trois fois, nous a toujours donné les mêmes résultats.

Il est à remarquer aussi que l'attaque du verre ne se produit que sur une longueur de quelques centimètres (deux ou trois), à partir de l'extrémité mise en contact avec l'acide fluorhydrique. Dans le reste de l'appareil le fluorure de silicium, qui a pris naissance, n'agit plus sur le verre.

Nous avons repris cette étude de l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre sous une autre forme. Nous avons retourné sur le mercure une éprouvette en verre mince de  $100^{\text{es}}$  de capa-

cité environ. Dans cette éprouvette, était disposée une petite spirale de platine qui était mise en communication avec les conducteurs d'un accumulateur. Au milieu de la spirale de platine, et entouré d'une feuille de même métal, se trouvait disposé un petit cylindre de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu. Ce dernier avait été placé dans l'appareil lorsqu'on venait de le fondre, et qu'il était encore chaud. L'éprouvette, les tubes de verre recourbés, qui laissaient passer les fils conducteurs, avaient été séchés, au préalable, à l'étuve à  $+ 150^{\circ}$ . Le mercure, sur lequel l'éprouvette était retournée, avait été privé d'humidité avec soin, et il était disposé dans une capsule de porcelaine placée sur un fourneau à gaz. On portait ensuite cette capsule et le mercure qu'elle contenait à la température de  $+ 200^{\circ}$ , pendant cinq heures et, durant ce temps, ce petit appareil était traversé par un courant d'azote, desséché au moyen d'anhydride phosphorique et de tournure de sodium à surface bien brillante.

Après cette dessiccation, on laissait l'appareil reprendre la température du laboratoire, puis on arrêtait le courant d'azote. Dans ces conditions, on avait une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium sec <sup>(1)</sup> au milieu d'une atmosphère d'azote, contenue dans un vase de verre fermé par du mercure.

On faisait alors passer le courant électrique, pendant un instant très court, dans la spirale de platine, qui était de suite portée au rouge. Une petite quantité de gaz acide fluorhydrique se dégagait, et, bien que l'expérience n'eût duré que quelques secondes, bien que la paroi de l'éprouvette n'ait pas eu le temps de s'échauffer, la surface intérieure du verre était de suite dépolie.

(1) Nous rappelons que le fluorhydrate de fluorure de potassium est un composé beaucoup moins hygroscopique que le fluorure de potassium.

L'expérience a été répétée une seconde fois ; la quantité d'acide fluorhydrique mise en liberté a été très faible et cependant l'attaque du verre s'est encore produite.

Cette même expérience a été répétée sous une autre forme.

Nous avons démontré précédemment que les trois fluorures de phosphore, qui sont gazeux, n'attaquaient pas le verre lorsqu'ils étaient bien privés d'humidité. De plus, nous avons établi que le mélange d'hydrogène et de trifluorure ou de pentafluorure, traversé par des étincelles d'induction, produisait des vapeurs de phosphore et d'acide fluorhydrique.

En répétant ces expériences, avec le dispositif de M. Berthelot que nous avons décrit dans le premier chapitre de cet ouvrage (*fig. 1, p. 14*), nous avons pu établir à nouveau que l'acide fluorhydrique gazeux, qui se produisait dans ces conditions, attaquait le verre à la température ordinaire. Or, dans cette dernière expérience, le mélange de trifluorure et d'hydrogène était suffisamment sec pour qu'il ne se soit pas produit, au bout de vingt-quatre heures, la moindre irisation à la surface interne de l'éprouvette.

De toutes ces expériences, nous concluons que l'acide fluorhydrique gazeux anhydre attaque le verre à la température ordinaire.

*Action du fluor sur le verre.* — Nous devons rappeler tout d'abord que le fluor liquide obtenu vers  $-187^{\circ}$  par M. Dewar et l'auteur de cet ouvrage n'agissait pas sur le verre à cette basse température. Mais dans toutes les expériences sur le fluor gazeux, que nous avons décrites jusqu'ici, ce gaz attaquait le verre. Nous rappellerons que ce fluor était préparé par électrolyse du fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique. Par suite d'une action secondaire du métal alcalin mis en

libère au pôle positif, le l'hydrogène se dégageait à ce pôle, tandis qu'au pôle positif on recueillait le fluor. Ce corps simple était purifié des vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées par son passage dans un petit serpentin de cuivre maintenu à  $-23^{\circ}$ ; enfin, par son contact avec du fluorure de sodium bien sec.

Le fluor ainsi préparé ne brûlait plus à l'air; mais, comme nous le faisons remarquer plus haut, il attaquait toujours le verre.

Après avoir fait l'expérience que nous avons décrite précédemment et nous être assuré qu'une très petite quantité d'acide fluorhydrique recueillie dans un gaz inerte suffisait pour donner le verre, nous nous sommes efforcés à retenir avec plus de soin les dernières traces d'acide fluorhydrique, et pour cela nous nous sommes adressés à un procédé physique.

L'acide fluorhydrique bout à  $-19,5^{\circ}$  Moissan; il se solidifie, d'après W. H. N. S., à la température de  $-92^{\circ}$ . Nous avons pensé que, étant donné la différence des températures d'ébullition du fluor et de celle de l'acide fluorhydrique, soit  $-187^{\circ}$  Moissan et  $-19,5^{\circ}$  W. H. N. S., il nous serait facile de débarrasser le gaz fluor des dernières traces d'acide fluorhydrique en portant le mélange gazeux à une température inférieure au point de solidification de l'acide fluorhydrique et très voisine du point de liquéfaction du fluor (<sup>1</sup>).

Le fluor, préparé dans un appareil en cuivre et purifié ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, passait alors dans un petit tube de verre plongé dans l'air liquide. L'extrémité de ce tube en U était terminée par une série d'ampoules, séparées les unes des autres, par des parties étranglées.

L'extrémité du tube à ampoules étant mise en communication avec une atmosphère d'air absolument desséché, on pro-

<sup>1</sup> Nous ajouterons que cette méthode peut être employée pour séparer des traces d'eau dans le gaz et que nous l'utilisons en ce moment dans l'étude de quelques réactions.

duit un dégagement régulier de gaz fluor et bientôt tout l'air de l'appareil est chassé par déplacement. Le tube de verre s'emplit de gaz fluor et l'on scelle les ampoules, dans la partie étranglée, au moyen de la flamme du chalumeau. Le fluor réagissant sur le verre sec, dans la partie étranglée même chaude, ne peut pas produire la moindre trace d'acide fluorhydrique puisqu'il n'y a pas d'hydrogène en présence.

Après l'expérience, on reconnaît que le verre n'a pas été dépoli. Le verre d'une série d'ampoules ainsi préparées avait, après deux semaines, conservé le brillant du premier jour.

Une de ces ampoules est-elle portée sur la cuve à mercure, on voit, en brisant la pointe, que le mercure monte, dans le tube de verre, d'une petite quantité ; il se forme, à la surface du métal, une petite couche de fluorure de mercure, puis l'attaque s'arrête. Nous avons pu conserver ainsi, pendant plusieurs jours, du fluor pur dans des appareils de verre sur la cuve à mercure, à la condition de ne pas rompre la pellicule de fluorure métallique. Si l'on agite le tube, cette mince couche de fluorure de mercure se brise et l'absorption se produit avec facilité. L'ampoule s'emplit alors complètement de mercure et, si ce métal est bien privé d'humidité, le verre reste inattaqué.

Nous avons cherché ensuite à reconnaître si ces expériences ne pouvaient pas réussir en refroidissant le fluor, tel qu'il sort de l'appareil, à une température beaucoup moins basse que celle fournie par l'air liquide. Nous avons condensé les vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées, au moyen d'un mélange d'anhydride carbonique et d'acétone qui donne avec facilité la température de  $-85^{\circ}$  et nous a même permis, dans une dernière série d'expériences, d'atteindre  $-95^{\circ}$ .

Nous avons pu alors préparer, avec du verre sec, un certain nombre de ces ampoules et nous avons reconnu que le fluor qui

paraissait bien exempt de vapeurs d'acide fluorhydrique, n'attaquait, à la température ordinaire, ni le cristal, ni le verre blanc, ni le verre vert, ni le verre de Bohême. Bien plus, des ampoules de ces différents verres, remplies de fluor et maintenues deux heures à une température de  $100^{\circ}$  dans l'eau bouillante, n'ont pas été attaquées. Il va de soi que ces expériences ne réussissent qu'avec des verres absolument propres et secs.

La plus petite trace de matière organique adhérant au verre, étant brûlée par le fluor à la température ordinaire et fournissant de l'acide fluorhydrique, ce dernier intervient plus ou moins rapidement et l'attaque se produit alors.

Je considère cette dernière expérience comme importante, car elle démontre bien l'action exercée sur le verre par une très petite quantité d'acide fluorhydrique noyée dans un grand excès de gaz fluor. Si l'une de nos ampoules de verre, remplies de fluor, contient une impureté organique imperceptible, adhérente à la paroi, on ne voit aucune attaque se produire tout d'abord. Mais, plusieurs jours après, la surface du verre devient irisée ; puis, un léger voile se forme autour du point où se trouvait la matière organique et, finalement, tout l'intérieur de l'ampoule ne tarde pas à se dépolir.

Après un certain temps, deux à trois semaines, on remarque cependant une différence bien nette entre les ampoules qui ont été préparées avec du fluor refroidi à  $-95^{\circ}$  ou refroidi au moyen d'air liquide. Tandis que, dans le cas de l'air liquide, si la température a été voisine de  $-180^{\circ}$ , le verre des ampoules reste tout à fait transparent, au contraire si le fluor n'a été porté qu'à la température de  $-95^{\circ}$  le verre s'irise d'abord, puis s'attaque ensuite très lentement.

Trois à quatre mois plus tard, la surface interne de l'ampoule présente un léger dépoli qui augmente avec le temps. Ces expé-

riences sont décisives et démontrent bien l'influence d'une trace d'impureté sur la marche d'une réaction.

Nous pouvons employer ici le mot de trace dont les chimistes abusent parfois, car la quantité de vapeurs d'acide fluorhydrique qui, dans un volume de 10<sup>cc</sup> de fluor, correspond à la différence de tension de l'acide fluorhydrique solide entre — 95° et — 180°, n'est certainement pas appréciable à la balance. Quelque faible que puisse être cette quantité, elle est cependant suffisante pour produire l'attaque d'un verre dont la surface est absolument dépouillée de toute matière organique.

Pour démontrer que l'attaque du verre se produit grâce à la présence de l'acide fluorhydrique, nous avons encore fait l'expérience suivante :

Nous avons du fluor placé dans un tube de verre, sur le mercure sec, depuis trois jours et le tube avait conservé sa transparence. Nous avons alors fait passer dans ce tube un petit fragment de fluorure de potassium fondu, corps très hygroscopique qui avait fixé, pendant une demi-minute de contact avec l'air atmosphérique, une très petite quantité d'humidité. Dès que ce fluorure eut pénétré dans l'atmosphère gazeuse de fluor, on vit en quelques instants le tube s'iriser progressivement à sa partie inférieure, et cette irisation ne tarda pas à s'élever dans tout le tube.

Nous avons signalé plus haut l'emploi de verre dont la surface était dépouillée complètement de matière organique. Nous ajouterons que, pour débarrasser ainsi nos ampoules de verre de toute trace de matière organique, nous avons liquéfié le fluor dans un petit serpentin de verre ; puis, en laissant ce serpentin reprendre une température plus élevée, nous avons balayé ainsi tout le tube à ampoules par du gaz fluor qui ne laisse subsister aucune matière organique, puisqu'il les détruit à la température

### *Propriétés irpantidipitiques.*

Le gaz fluor possède une odeur qui rappelle tout à la fois celle de l'acide hypochloreux et celle du peroxyde d'azote. Cette odeur masque par celle de l'acide, qui se produit chaque fois que le fluor se combine en présence de vapeur d'eau. Lorsque l'on a mesuré une certaine quantité de ce gaz, on reconnaît facilement son odeur quand il existe dans l'air en petites quantités, à la condition que cet air ne soit pas trop humide. Nous ajouterons aussi qu'il est très dangereux de respirer l'air contenant un peu de fluor et que ce gaz produit facilement une violente irritation des muqueuses et une anesthésie de la muqueuse nasale qui peut durer tout ou quinze jours.

### *Propriétés physiques.*

Sous une épaisseur de 1<sup>m</sup>, ce gaz possède une couleur jaune verdâtre, plus pâle et plus jaune que celle du chlore.

Ce gaz a été liquéfié à une température un peu inférieure à celle de l'ébullition de l'air atmosphérique. Le point d'ébullition du fluor liquide est voisin de  $-187^{\circ}$ . Il est soluble en toutes proportions dans l'oxygène et dans l'air liquides. Il n'est pas solidifié à  $-210^{\circ}$ .

La densité de ce liquide est de 1,14 ; sa constante capillaire est moindre que celle de l'oxygène liquide ; il ne présente point de spectre d'absorption. Il n'est pas magnétique.

À la température de  $-210^{\circ}$ , le fluor liquide n'a pas d'action sur l'oxygène sec liquide, l'eau et le mercure solides ; mais il réagit encore, avec dégagement de lumière, sur l'hydrogène gazeux et l'essence de térébenthine solidifiée.

reste un résidu non absorbable. Les différents volumes ramenés à 0° et à 760<sup>mm</sup> nous ont donné les chiffres suivants :

Fluor restant.....	4,76 <sup>cc</sup>
Fluorure de silicium.....	0,16
Oxygène.....	3,32
Gaz non absorbable.....	0,33
	<hr/>
	8,57

Il ressort donc de cette expérience que le fluor à la température ordinaire attaque lentement le verre, et que ce gaz est remplacé par un volume plus faible d'oxygène. Cette attaque se fait sans que le verre paraisse dépoli. Mais une fois que le tube est au contact de l'air humide, il perd sa transparence. Il est vraisemblable qu'il se forme, dans cette curieuse attaque du verre, un oxyfluosilicate analogue aux composés si intéressants de Marignac.

Nous remarquons ici que la quantité de fluorure de silicium est très faible. Nous pensons qu'il faut attribuer sa formation à l'élévation de température nécessaire pour souder les extrémités de l'ampoule.

Si l'ampoule de verre remplie de fluor est recouverte à sa surface interne de quelque trace de matière organique, il se produit une très petite quantité d'acide fluorhydrique, et l'attaque se produit lentement, comme nous l'avons indiqué précédemment. Cette attaque est visible, car le verre se dépolit peu à peu.

Après cinquante jours, une semblable ampoule contenait :

Fluor restant.....	2,29 <sup>cc</sup>
Oxygène.....	3,87
Fluorure de silicium.....	1,31
Gaz non absorbable.....	0,11

D'après ces analyses, le fluor bien exempt d'acide fluorhydrique n'attaque le verre qu'avec une grande lenteur et, dans ce cas, le fluor déplace lentement l'oxygène du silicate double.

De plus ces expériences, en nous permettant de manier le fluor pur sur la cuve à mercure dans des appareils en verre, nous ont amené à donner une forme nouvelle à la combustion du soufre, de l'iode, du brome, du silicium et du carbone. Les corps gazeux qui se produisent dans ces réactions peuvent, dès lors, être étudiés avec plus de facilité et l'on peut se rendre compte de suite des variations de volumes.

Nous ajouterons que cette propriété inattendue du fluor nous permet, en ce moment, de poursuivre de nouvelles recherches sur les fluorures de métalloïdes, recherches qui seront publiées plus tard aux *Annales de Chimie et de Physique*.

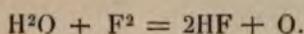
#### SUR LA COMPOSITION EN VOLUMES DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

Dans une première série d'expériences, nous avons essayé de faire réagir directement un volume déterminé de fluor sur un volume connu d'hydrogène.

Nous avons démontré précédemment que ces deux corps simples gazeux se combinent à l'obscurité, sans qu'il soit besoin de l'intervention d'aucune énergie étrangère. D'autre part, M. Berthelot et l'auteur de cet ouvrage ont établi que la formation de l'acide fluorhydrique, en partant des éléments, se produisait avec un dégagement de 38<sup>cal</sup>,6. Ce chiffre montre avec quelle énergie la combinaison se produit; il explique très bien pourquoi nos premiers essais n'ont pu nous conduire à une méthode exacte; la réaction était trop violente.

Nous avons employé alors une méthode détournée, qui consiste

à faire agir un volume connu de fluor sur l'eau, et à mesurer le volume de l'oxygène produit :



Nous avons montré précédemment que l'oxygène, qui se forme dans cette réaction, était fortement ozonisé.

Voici comment l'expérience était disposée :

Le fluor était obtenu dans l'appareil à électrolyse en cuivre, que nous avons décrit précédemment. Lorsque le dégagement gazeux avait déjà duré deux heures, de telle sorte que la préparation électrolytique était devenue bien régulière, on recueillait, dans des tubes gradués, placés sur un cristalliseur rempli d'eau, le gaz qui se dégagait à chaque pôle. On décomposait ensuite l'ozone produit en chauffant l'éprouvette de verre de façon à le ramener à l'état d'oxygène, et l'on reconnaissait alors que les volumes des deux gaz produits étaient, à peu de chose près, dans le rapport de 1 à 2. Nous indiquerons les chiffres suivants, fournis par quelques-unes de nos expériences :

Volume du gaz recueilli dans le même temps.

— AU PÔLE POSITIF	— AU PÔLE NÉGATIF
<sup>cc</sup> 21,45	<sup>cc</sup> 43,50
24,25	49,20
26,10	52,80

La concordance entre les volumes d'hydrogène produits au pôle négatif et les volumes d'oxygène dégagés au pôle positif, par suite de la réaction secondaire du fluor sur l'eau, nous indique déjà que la composition en volume de l'acide fluorhydrique, contenu dans l'électrolyseur de cuivre, correspond bien à des volumes égaux d'hydrogène et de fluor.

Dans une deuxième série d'expériences, la question a été étu-

une série de courbes connues pour une même surface à déterminer dans des conditions de pression de mercure, sur l'eau, l'hydrogène ou le tétrahydrofur au pôle négatif. Le finit du pôle positif passait dans un petit barboteur en verre, entouré intérieurement de paraffine et contenant de l'eau à la température de 20°C. Le finit de ce barboteur se trouvait au tube de verre qui servait de une partie était remplie avec un bec de gaz avec un mélange de fluor et d'azote à zone définie. Enfin, le gaz était recueilli dans un tube gradué rempli d'eau. Le petit barboteur est relié à un circuit électrique au travers de contacts d'azote par un tube en caoutchouc ainsi disposés de façon à passer le courant sans interruption en circuit et sans recueillir au pôle positif des gaz d'hydrogène et au pôle positif, un mélange d'azote et d'hydrogène. Les gaz recueillis par le volume de la décomposition de l'eau par le fluor à un moment donné, le contact électrique était arrêté et le fluide restant dans le barboteur, au moment de l'arrêt, était analysé.

Le gaz recueilli au pôle positif était mesuré, puis analysé par la méthode de passage dans l'eau. On faisait de cette analyse la moyenne de deux analyses portant voici les résultats de deux répétitions :

VOLUME DE FLUOR EN CM <sup>3</sup>	VOLUME DE GAZ RECUEILLI PAR CM <sup>3</sup>
49,6	24,5
47,5	23,7

D'après ces chiffres, le volume d'oxygène est la moitié du volume de l'hydrogène exactement dans le premier cas, et d'une façon très approchée dans le second. Par conséquent, l'acide fluorhydrique gazeux est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

Nous avons songé alors à vérifier ce résultat, en titrant l'acide

fluorhydrique qui s'était formé dans la décomposition de l'eau par le fluor; mais les chiffres trouvés ont toujours été un peu faibles, et nous avons pensé, pour utiliser ce procédé de vérification, à donner une autre forme à l'expérience.

Nous avons indiqué précédemment que le fluor, débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique qu'il peut contenir par un abaissement de température de  $-180^{\circ}$ , n'avait pas d'action sur le verre sec; de plus, ce fluor, placé sur la cuve à mercure, forme, à la surface du métal, une couche de fluorure qui, si elle n'est pas brisée, limite l'action chimique de ce gaz.

On peut donc, dans ces conditions, avoir un volume déterminé de fluor dans une éprouvette de verre, fermée par du mercure. Si l'on place ensuite, avec précaution, ce tube dans un petit cristalliseur rempli d'eau, le mercure tombe au fond du cristalliseur; il se produit, de suite, de l'acide fluorhydrique, qui entre en solution dans l'eau, en même temps qu'il reste, dans le tube de verre, de l'oxygène ozonisé. On lit le volume de ce gaz; puis, dans une expérience comparative faite en même temps, et dans les mêmes conditions, on titre l'ozone; enfin, on dose très exactement l'acide fluorhydrique qui est entré en solution dans l'eau.

La quantité d'acide fluorhydrique trouvée vérifie, dès lors, le volume d'oxygène recueilli dans nos expériences, pour lesquelles l'oxygène renfermait 10 p. 100 d'ozone.

Les chiffres obtenus dans cette nouvelle série d'expériences sont résumés dans le tableau suivant :

VOLUME DE FLUOR MESURÉ	VOLUME D'OXYGÈNE		VOLUME DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE	
	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
—	—	—	—	—
cc 12,5	cc 6,40	cc 6,25	cc 24,49	cc 25,00
14,7	7,24	7,35	30,02	29,40
20,8	10,70	10,40	39,60	41,60



## BIBLIOGRAPHIE.

---

Nous avons eu le plaisir, pendant nos recherches, de lire un grand nombre de mémoires sur les combinaisons du fluor. Après avoir classé ces publications, nous avons pensé faire un travail utile en publiant, à la fin de cet ouvrage, une bibliographie du fluor et de ses composés, bibliographie que nous avons cherché à rendre aussi complète que possible.

Nous n'avons pas la prétention de n'avoir oublié aucun mémoire, mais nous avons fait pour le mieux. Tous nos efforts ont tendu à mener à bien une tâche en elle-même assez ingrate.

Cette bibliographie est double. Nous avons classé tout d'abord les mémoires par ordre alphabétique de noms d'auteurs.

Nous avons reproduit, ensuite, la bibliographie totale en classant les mémoires d'après la date de leur publication et, dans une même année, d'après l'ordre alphabétique, espérant que, malgré l'ennui d'une répétition, cette manière de présenter l'historique d'une question faciliterait et simplifierait les recherches.

Les renseignements bibliographiques ont été pris sur les mémoires originaux et nous indiquons, de plus, certaines traductions qui en ont été faites. Nous avons toujours évité les extraits ou les résumés qui sont la cause de nombreuses erreurs.

Enfin, nous avons fait partir cette bibliographie de l'année 1558, date de la publication d'un ouvrage de G. Agricola où, pour la première fois, il est question du spath fluor d'une manière bien nette, et nous l'avons arrêtée à la fin de l'année 1899.

---

## ABRÉVIATIONS.

---

- Acad. Roy. Sc.** — *Histoire de l'Académie Royale des Sciences.* — Paris.
- Amer. Chem. Journ.** — *American Chemical Journal.* — Baltimore.
- Amer. Journ. Sc.** — *The American Journal of Science and Arts,* conducted by professor SILLIMAN. — Newhaven.
- Ann. Chim. Ph.** — *Annales de Chimie et de Physique.* — Paris.
- Ann. Min.** — *Annales des Mines.* — Paris.
- Arch. Sc. Ph. Nat.** — *Archives des Sciences physiques et naturelles.* — Genève.
- Bull. Soc. Chim.** — *Bulletin de la Société Chimique.* — Paris.
- Bull. Ac. Sc. Brux.** — *Bulletin de l'Académie des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Bruxelles.* — Bruxelles.
- C. R.** — *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.* — Paris.
- Chem. News.** — *The Chemical News and Journal of Physical Science.* — London.
- Chem. Soc.** — *Journal of the Chemical Society of London.* — London.
- Chem. Soc. M.** — *Memoirs and Proceedings of the Chemical Society of London.* — London.
- Chem. Soc. P.** — *Proceedings of the Chemical Society of London.* — London.
- Chem. Zeit.** — *Chemiker Zeitung.* — Cöthen.
- Crells Entdeck.** — *Die neuesten Entdeckungen in der Chemie,* von Dr LORENZ CRELLS. — Leipzig.

- Crells ch. Arch.** — *Neues chemisches Archiv*, von D<sup>r</sup> LORENZ CRELLS.  
— Leipzig.
- Crells ch. An.** — *Chemische Annalen*, von D<sup>r</sup> LORENZ CRELLS. —  
Leipzig.
- D. chem. G.** — *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*.  
— Berlin.
- Ding. Polyt. J.** — *Polytechnisches Journal*, von JOHANN GOTTFRIED  
DINGLER und M. DINGLER. — Stuttgart.
- Gazz. Chim. Ital.** — *Gazzetta Chimica Italiana*. — Palermo.
- Journ. Ph.** — *Journal de Pharmacie et de Chimie*. — Paris.
- Journ. Phys.** — *Journal de Physique* de l'abbé ROZIER. — Paris.
- Journ. prak. Chem.** — *Journal für praktische Chemie*. — Leipzig.
- Lieb. Ann.** — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, herausgegeben  
von F. WÖHLER, J. LIEBIG und H. KOPP. — Leipzig und Heidelberg.
- Lieb. Ann. Sup.** — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplement-  
band.
- Mém. Belg.** — *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, des  
Lettres et des Beaux-Arts de Belgique*. — Bruxelles.
- Monat. Chem.** — *Monatshefte für Chemie*. — Wien.
- Phil. Mag.** — *Philosophical Magazine and Journal of Science*. —  
London.
- Phil. Trans.** — *Philosophical Transactions of the Royal Society of  
London*. — London.
- Pogg. Ann.** — *Annalen der Physik und Chemie*, herausgegeben  
von J. C. POGGENDORFF. — Berlin.
- Rép. Chim.** — *Répertoire de Chimie pure*. — Paris.
- Rev. Sc.** — *Revue des Cours scientifiques*. — Paris.
- Rev. Ph. Ch.** — *Revue de Physique et de Chimie*. — Paris.
- Roy. Soc. Proc.** — *Proceedings of the Royal Society of London*.  
— London.
- Berl. Gesells.** — *Schriften der berlinischen Gesellschaft*. — Berlin.
- Svens. vetens. Acad.** — *Svenska vetenska academiens handlingar*.  
— Stockholm.

---

**Wied. Ann.** — *Annalen der Physik und Chemie*, Neue Folge  
herausgegeben von G. WIEDEMANN. — Leipzig.

**Wien. Sitz. Ber.** — *Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*. — Wien.

**Zeit. an. Chem.** — *Zeitschrift für analytische Chemie*, von C. FRESSENIUS. — Wiesbaden.

**Zeit. Chem.** — *Zeitschrift für Chemie*. — Leipzig.

**Zeit. anorg. Chem.** — *Zeitschrift für anorganische Chemie*. — Hamburg und Leipzig.

---

## ORDRE ALPHABÉTIQUE.

- Abildgaard.** — Nogle forsog med fluss-spath og fluss path-syre. *Skrifter som udi det kiøbenhavnse selskab.*, t. XII, p. 285; 1777.
- Achard.** — Ueber Flusspathsäure. *Crells ch. An.*, t. I, p. 145; 1785.
- Agricola.** — Bermannus sine de re metallica, publié dans le recueil intitulé : G. AGRICOLA. *De ortu et causis subterraneorum, etc.*, p. 458; in-8°, Bâle, 1558.
- Ahrens.** — Ueber einige Derivate des Meta-Xylols. (Fluor nitro-xylol.) *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 17; 1892.
- Aimé.** — Note sur le fluor. *Ann. Chim. Ph.*, t. LV, p. 443; *Ann. Min.*, (3), t. VII, p. 373; *Journ. prak. Chem.*, t. II, p. 469; 1834 et 1835.
- Ampère.** — Lettres d'Ampère à Davy sur le fluor (publication posthume). *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. IV, p. 5; 1885.
- Arnot.** — On the estimation of phosphates and detection of fluorine in coprolites. *Chem. News*, t. XI, p. 49; 1865.
- Atterberg.** — Sur les combinaisons bromées du molybdène. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 22; 1872.
- Ibid.** — Sur les combinaisons du glucinium (fluosilicate). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 160; 1874.
- Aubrée, Millet et Leborgne.** — Présentent deux photographies obtenues rapidement à la lumière électrique au moyen du fluorure de brome comme accélérateur. *C. R.*, t. XXXIII, p. 501; 1851.
- Avery.** — Decomposition of refractory silicates by fluorides in the wet way. *Chem. News*, t. XIX, p. 270; 1869.
- Backeland.** — The use of fluorides in the manufacture of alcohol. *Chem. News*, t. LXVI, p. 203 et 219; 1892.

- H. Baker.** — On some fluorine compounds of vanadium. *Chem. Soc.*, t. XXXIII, p. 388; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXII, p. 401; *D. chem. G.*, t. XI, p. 1722; 1878 et 1879.
- Ibid.** — Studium gewisser Fälle von Isomorphismus (Isomorphismus von Doppel- und Oxyfluoriden). *Lieb. Ann.*, t. CCII, p. 229; 1880.
- Balbians.** — Sopra alcuni fluorati del rame ed un ossifluorure cuprammonico. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XIV, p. 74; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIV, p. 264; 1884 et 1885.
- Barton.** — Virginia and Illinois fluor-spar. *Amer. Journ. Sc.*, t. III, p. 243, et t. IV, p. 217; 1821 et 1822.
- Basarow.** — Ueber die Fluorborsaure und ihre Salze. *D. chem. G.*, t. VII, p. 1121; 1874.
- Ibid.** — Sur l'acide fluoxyborique. *C. R.*, t. LXXVIII, p. 1698; 1874.
- Ibid.** — Sur les fluoxyborates. *C. R.*, t. LXXIX, p. 483; 1874.
- Baudrimont.** — Annonce de l'isolement du fluor. *C. R.*, t. II, p. 421; *Phil. Mag.*, (3), t. IX, p. 149; *Journ. prak. Chem.*, t. VII, p. 447; 1836.
- H. Becquerel.** — Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'uranium phosphorescents (fluorure). *Ann. Chim., Ph.*, (4), t. XXVII, p. 553; 1872.
- H. Becquerel et H. Moissan.** — Étude de la fluorine de Quincé. *C. R.*, t. CXI, p. 669; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 154; 1890 et 1891.
- H. Behrens.** — Micro-chemical analysis of minerals. Test for fluorine. *Chem. News*, t. LIV, p. 301; 1886.
- Belohoubek.** — Beitrag zur spectranalytischen Nachweisung der Alkalien. *Journ. prak. Chem.*, t. XCIX, p. 236; 1866.
- Benedikt.** — Flusssäure. *Chem. Zeit.*, t. XV, p. 881; 1891.
- Bergmann.** — Ueber eine längst schon bekannte und noch bessere Art, durch Flussspathsäure auf Glas zu ätzen. *Crells ch. An.*, t. II, p. 195; 1772.
- Ibid.** — De la forme des cristaux et principalement de ceux qui viennent du spath. *Journ. Phys.*, t. XL, p. 258; 1792.
- Berthelot.** — Sur la formation et la décomposition des composés binaires par l'électrolyse (fluorures de bore et de silicium). *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. X, p. 71; 1877.

- Berthelot.** — Sur les limites de l'électrolyse. *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. XXVII, p. 98; 1882.
- Ibid.** — Recherches sur le fluorure phosphoreux. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. VI, p. 358; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 260; 1885.
- Ibid.** — Sur la chaleur de formation des fluorures. *C. R.*, t. XCVIII, p. 61; 1884.
- Ibid.** — Recherches thermochimiques sur le fluorure phosphoreux. *C. R.*, t. C, p. 81; 1885.
- Berthelot et Guntz.** — Sur les déplacements réciproques entre l'acide fluorhydrique et les autres acides. *C. R.*, t. XCVIII, p. 395; 1884.
- Ibid.** — Sur les équilibres entre les acides chlorhydrique et fluorhydrique. *C. R.*, t. XCVIII, p. 463; 1884.
- Berthelot et Moissan.** — Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène. *C. R.*, t. CIX, p. 206; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. II, p. 647; *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XXIII, p. 570; 1889 et 1891.
- Berzelius.** — Supplément pour l'éclaircissement de plusieurs objets dans la dissertation de M. Berzelius; analyse de quelques minéraux trouvés dans les environs de Fahlun. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. III, p. 34; 1816.
- Ibid.** — Nouveaux minéraux trouvés en Suède. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. IV, p. 243; 1817.
- Ibid.** — Suite des expériences pour déterminer la composition de plusieurs combinaisons inorganiques qui servent de base aux calculs relatifs à la théorie des proportions chimiques. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XI, p. 120; 1819.
- Ibid.** — Extrait d'une lettre de M. Berzelius à M. Dulong. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXVI, p. 39; 1824.
- Ibid.** — Untersuchungen über die Flusspathsäure und deren merkwürdigste Verbindungen. *Pogg. Ann.*, t. I, p. 169; t. II, p. 113; t. IV, p. 1; *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXVII, p. 53, 167 et 287 et t. XXIX, p. 295 et 337; 1824 et 1825.
- Ibid.** — Note sur l'urane, le silicium, le zirconium, etc. (fluosilicates). *Journ. Ph.*, (2), t. X, p. 461; 1824.
- Ibid.** — Ueber das Gewicht der Atome der einfachen Körper (Fluor). *Pogg. Ann.*, t. VIII, p. 18 et t. X, p. 339; 1826 et 1827.



- Reithaupt.** — Flusssäure im Periklin, Petalit, Tetartin, Orthoklas, Oligoklas, Porcellanit, Labrador und Anorthit. *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 179 ; 1827.
- Brewster.** — On a new phenomenon of color in certain specimens of fluor-spar. *Amer. Journ. Sc.*, t. XXXV, p. 295 ; 1839.
- Ibid.** — Ueber die Zerlegung und Zerstreung des Lichts innerhalb starrer und flüssiger Körper (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. LXXIII, p. 533 ; 1848.
- Briegleb.** — Ueber die Einwirkung des phosphorsauren Natrons auf Flussspath in der Glühhitze. *Lieb. Ann.*, t. XCVII, p. 95 ; *Journ. prak. Chem.*, t. LXVIII, p. 307 ; 1856.
- Ibid.** — Verbessertes Apparat zur Darstellung von chemisch reiner Fluorwasserstoffsäure. *Lieb. Ann.*, t. CXI, p. 380 ; 1859.
- Brühl.** — Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersions-Formeln. (Flussspath.) *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVI, p. 282 ; 1886.
- Buchner.** — Ueber das Fluorthallium. *Journ. prak. Chem.*, t. XCVI, p. 404 ; 1865.
- Bucholz.** — Ueber Flussspathsäure. *Crells Entdeck.*, t. III, p. 50 ; 1781.
- Bunsen.** — Ueber das Alkarsin und einige daraus entstehende Verbindungen. (Fluorarsin.) *Lieb. Ann.*, t. XXXI, p. 178 ; 1839.
- Ibid.** — Untersuchungen über die Kakodylreihe. (Kakodylfluoride.) *Lieb. Ann.*, t. XXXVII, p. 38, et t. XLVI, p. 45 ; 1843.
- Carles.** — Le fluor des eaux de Nérès-les-Bains. *Journ. Ph.*, (6), t. VIII, p. 566 ; 1898.
- Carnot.** — Sur une nouvelle méthode de dosage de la lithine au moyen des fluorures. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. I, p. 280 ; 1889.
- Ibid.** — Sur le dosage du fluor. *C. R.*, t. CXIV, p. 750 ; *Chem. News*, t. LXV, p. 198 ; 1892.
- Ibid.** — Recherche du fluor dans les différentes variétés de phosphates naturels. *C. R.*, t. CXIV, p. 1003 et 1189, et t. CXV, p. 243 ; *Journ. Ph.*, (5), t. XXVI, p. 124 ; 1892.
- Ibid.** — Sur les variations observées dans la composition des apatites. *C. R.*, t. CXXII, p. 1375 ; 1896.

- H. Caron.** — De l'emploi du fluorure de calcium pour l'épuration des minerais de fer phosphoreux. *C. R.*, t. LXVI, p. 744 ; 1868.  
Voyez aussi **Sainte-Claire-Deville** et **Caron**.
- Carvallo.** — Spectres calorifiques (applications à la fluorine). *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. IV, p. 56 ; 1895.
- J. Casares.** — Ueber das Vorkommen einer beträchtlichen Menge Fluor in einigen Mineralwassern. *Zeit. an. Chim.*, t. XXXIV, p. 546 ; 1895.
- A. Cavazzi.** — Azione del fluoruro di silico sulla china sciolta in liquidi diversi. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XVII, p. 560 ; 1887.
- Chabrié.** — Sur la synthèse des fluorures de carbone. *C. R.*, t. CX, p. 279 et 1202 ; 1890.
- Ibid.** — Sur quelques dérivés organiques halogénés. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. VII, p. 24 ; 1892.
- H. Chance.** — On the manufacture of glass (employment of neutral fluorides of the alkalis for etching upon glass). *Chem. Soc.*, t. XXI, p. 256 ; 1868.
- Chapman.** — A new and simple method for estimating fluorine, especially applicable to commercial phosphates. *Chem. News*, t. LIV, p. 287 ; 1886.
- Chevreul.** — Note sur la proportion de fluorure de chaux qu'il a trouvée dans des os fossiles. *C. R.*, t. LXIII, p. 402 ; 1886.
- Christensen.** — Das Atomgewicht des Fluors und die Anwendung der Mangani-doppelfluoride zur Bestimmung desselben. *Journ. prak. Chem.*, t. XXXV, p. 41, 57, 161 et 541 ; 1887.
- Chydenius.** — Ueber die Thorerde und deren Verbindungen (Fluor-thorium). *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 467 ; 1863.
- Gillis.** — Ueber Prat's angebliche Zerlegung des Fluors. *Zeit. Chem.*, t. XI, p. 660 ; 1868.
- Clarke.** — Neues Verfahren bei Mineralanalysen. (Fluornatrium). *Journ. prak. Chem.*, t. CV, p. 246 ; 1868.
- Ibid.** — Note upon some fluorides. *Amer. Journ. Sc.*, (3), t. XIII, p. 291 ; 1877.
- Cleve.** — Sur les combinaisons du lanthane. (Fluocarbonate.) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 201 ; 1874.

- Cleve.** — Recherches sur le didyme. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 246; 1874.
- Cleve et Hoegland.** — Sur les combinaisons de l'yttrium et de l'erbium. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 193; 1872.
- N. Collie.** — Note on methylfluoride. *Chem. Soc. P.*, t. V, p. 16; 1889.  
Voyez aussi **Lawson** et **Collie**.
- Colson.** — Mode de préparation des fluorures d'acides. *C. R.*, t. CXXII, p. 243; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XVII, p. 55; 1896 et 1897.
- Conney and Jackson.** — The action of fluoride of silicon on organic bases. *Am. Chem. Journ.*, t. X, p. 165; 1888.
- Cooley.** — Fluuate of lime in Deerfield. *Am. Journ. Sc.*, t. V, p. 407; 1822.
- Coppola.** — Transformazione degli acidi fluobenzoici nell'organismo animale. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XIII, p. 521; *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 489; 1884.
- Cossa.** — Sul fluoro di magnesio. *Gazz. Chim. Ital.*, t. VII, p. 212; *D. chem. G.*, t. X, p. 294; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 166; 1877.
- J. Curie.** — Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique et la conductibilité des corps cristallisés (fluorine). *Ann. Chim. Ch.*, (6), t. XVII, p. 429, et t. XVIII, p. 234; 1889.
- Dana.** — On the occurrence of Fluor-Spar, Apatite and Chondrodite in Limestone. *Am. Journ. Sc.* (2), t. II, p. 88; 1846.
- Ch. Daubeny.** — On the occurrence of Fluorine in recent as well as in fossil bones. *Chem. Soc. M.*, t. II, p. 97; *Phil. Mag.*, t. XXV, p. 122; 1844.
- Daubrée.** — Sur le gisement, la composition et l'origine des amas de minerai d'étain. *C. R.*, t. XIII, p. 854; 1841.
- Ibid.** — Recherches sur la production artificielle de quelques espèces minérales cristallisées, particulièrement des oxydes d'étain et de titane et du quartz. *C. R.*, t. XXIX, p. 227; *Ann. Min.*, (5), t. XVI, p. 129; 1849.
- H. Davy.** — On the decomposition and composition of the fixed alkalies (fluoric acid non-conductor in gaseous state). *Phil. Trans.*, t. XCVIII, p. 43; 1808.

- H. Davy.** — Some experiments and observations on the substances produced in different chemical processes on Fluor-Spar. *Phil. Trans.*, t. CIII, p. 263; *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. LXXXVIII, p. 271; 1813.
- Ibid.** — An account of some new experiments on the Fluoric compounds with some observations on other objects of chemical inquiry. *Phil. Trans.*, t. CIV, p. 62; 1814.
- Ibid.** — Lettres à Ampère sur le fluor. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. II, p. 21; 1816.
- J. Davy.** — An account of some experiments on different combinations of fluoric acid. *Phil. Trans.*, t. CIII, p. 352; *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. LXXXVI, p. 178; 1812 et 1813.
- Debray.** — Rapport fait au nom de la section de chimie sur les recherches de M. Moissan relatives à l'isolement du fluor. *C. R.*, t. CIII, p. 850; *Journ. Ph.*, (5), t. XIV, p. 499; 1886.
- Delafontaine.** — Sur la composition des molybdates alcalins (fluoxymolybdates). *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXIII, p. 5; *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 29; *Journ. prak. Chem.*, t. XCV, p. 145; 1865.
- Ibid.** — Recherches sur plusieurs molybdates nouveaux ou peu connus et sur les fluoxymolybdates. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXX, p. 232; *Zeit. Chem.*, t. XI, p. 106; 1867 et 1868.
- Delaméthérie.** — Note sur la présence du fluor dans les os fossiles. *Journ. Phys.*, t. LXII, p. 225; 1806.
- H. Fredericus Delius.** — *Curæ posteriores nonnullæ circa acidum spati*, t. IV, p. 16; 1783.
- Demarçay.** — Sur quelques procédés de spectroscopie pratique. (Emploi de l'acide fluorhydrique comme dissolvant.) *C. R.*, t. XCIX, p. 1069; 1884.
- Dexter.** — Apparat zur Darstellung der Flussssäure. *Zeit. Chem.*, t. IX, p. 512; 1866.
- J. Dewar.** — (Voyez Moissan et Dewar.)
- Diacon.** — Recherche sur l'influence des éléments électro-négatifs sur le spectre des métaux (spectre des fluorures). *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. VI, p. 19; 1865.

- Ditte.** — Sur les spectres de métalloïdes des familles du soufre, du chlore et de l'azote. *C. R.*, t. LXXIII, p. 623 et 738; *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 229; 1871.
- Ibid.** — Dosage de l'acide borique. Sa séparation d'avec la silice et le fluor. *C. R.*, t. LXXX, p. 561; 1875.
- Ibid.** — Recherches relatives à la décomposition des sels métalliques et à certaines réactions inverses qui s'accomplissent en présence de l'eau (fluorure de potassium et sulfate de plomb). *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. XIV, p. 228; 1878.
- Ibid.** — Sur les composés fluorés de l'uranium. *C. R.*, t. XCI, p. 115 et 166; *Chem. Soc.*, t. XXXVIII, p. 853; 1880.
- Ibid.** — Sur les apatites fluorées. *C. R.*, t. XCIX, p. 792 et 967; 1884.
- Ibid.** — Recherches sur l'uranium; action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'uranium. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. I, p. 338; 1884.
- Ibid.** — Recherches sur les apatites et les wagnérites. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. VIII, p. 502; 1886.
- Ibid.** — Recherches sur le vanadium (action des fluorures sur l'acide vanadique). *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XIII, p. 190; 1888.
- Duboin.** — Fluorure double d'aluminium et de potassium. *Journ. Ph.*, (5), t. XXVI, p. 320; 1892.
- Dulk.** — Atomgewicht oder Atomgravitation. *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 1867; 1898.
- Dumas.** — Note sur quelques composés nouveaux. (Fluorures.) *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXXI, p. 433; *Journ. Ph.*, (2), t. II, p. 297; *Ann. Min.*, (2), t. I, p. 112; 1826 et 1827.
- Ibid.** — Mémoire sur les équivalents. (Fluor.) *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. LV, p. 129; 1859.
- Dumas et Péligot.** — Nouvelles combinaisons du méthylène. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. LXI, p. 193; *Lieb. Ann.*, t. XV, p. 59; 1835 et 1836.
- Effront.** — Action des fluorures solubles sur la diastase. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 149; 1891.
- Ibid.** — Influence des fluorures sur l'activité et l'accroissement de la levure. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 476 et 731, et t. VI, p. 786; 1891.

- Effront.** — Action de l'acide fluorhydrique et des fluorures dans la fermentation des matières amylacées. *Journ. Ph.*, (5), t. XXIV, p. 224; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 734; 1891.
- Ekbom und Mauzelius.** — Ueber die Monofluornaphtaline. *D. chem. G.*, t. XXII, p. 1846; 1889.
- F. M.**, garçon fondeur à Sainte-Marie-aux-Mines. — Examen critique des expériences de quelques chimistes sur les spaths séléniteux et vitreux. *Mémoires littéraires, critiques, etc., pour servir à l'histoire ancienne et moderne de la médecine* Année 1776, p. 5. Pyre et Bastien, Paris.
- Faraday.** — On the Liquefaction and Solidification of Gases. *Phil. Trans.*, t. CXXXV, p. 155; *Pogg. Ann.*, t. LXIV, p. 467; *Lieb. Ann.*, t. LVI, p. 155; 1845.
- Ferrari.** — Nouveau gaz désinfectant (gaz fluoborique). *Journ. Ph.*, (2), t. XIX, p. 48; 1833.
- Finkener.** — Sur le fluorure de mercure. *Journ. Ph.*, (3), t. XXXVIII, p. 158; *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 142; 1860.
- Ibid.** — Ueber Quecksilberoxyfluorid und Quecksilberfluorid. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 628; *Zeit. Chem.*, t. IV, p. 21; 1861.
- Ibid.** — Ueber Kieselquecksilberfluorid, Kieselquecksilberoxyfluorid, und Kieselquecksilberfluorür. *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 246; 1860.
- Flückiger.** — Ueber die Fluorsalze des Antimons. *Pogg. Ann.*, t. LXXXVII, p. 245; *Lieb. Ann.*, t. LXXXIV, p. 248; *Journ. prak. Chem.*, t. LVIII, p. 72; 1852 et 1853.
- Forchhammer.** — Ueber die Einwirkung des Kochsalzes bei der Bildung der Mineralien. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 568; 1854.
- Forster.** — Notiz zur Kenntniss der Phosphorescenz durch Temperaturerhöhung. (Fluorcalcium). *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 658; 1871.
- Fremy.** — Recherches sur les fluorures. *C. R.*, t. XXXVIII, p. 393; *Journ. Ph.*, (3), t. XXV, p. 241; *Lieb. Ann.*, t. XCII, p. 246; *Journ. prak. Chem.*, t. LXII, p. 65; *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. XLVII, p. 5; 1854 et 1856.
- Ibid.** — Décomposition des fluorures au moyen de la pile. *C. R.*, t. XL, p. 966; *Journ. Ph.*, (3), t. XXVII, p. 401; *Journ. prak. Chem.*, t. LXVI, p. 118; 1855.

- Remy.** — Production artificielle du rubis. *C. R.*, t. CIV, p. 737 ; 1887.
- Remy et Verneuil.** — Action des fluorures sur l'alumine. *C. R.*, t. CIV, p. 738 ; 1887.
- Ibid.** — Production artificielle des cristaux de rubis rhomboédriques. *C. R.*, t. CVI, p. 565 ; 1888.
- Ibid.** — Nouvelles recherches sur la synthèse des rubis. *C. R.*, t. CXI, p. 667 ; 1890.
- Fresenius.** — Ueber die Löslichkeitsverhältnisse von einigen bei der quantitativen Analyse als Bestimmungsformen etc. dienenden Neaderschlägen. *Lieb. Ann.*, t. LIX, p. 117 ; 1846.
- Ibid.** — Notizen ueber Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure. *Journ. prak. Chem.*, t. LVII, p. 375 ; 1852.
- Ibid.** — Chemische Analyse anorganischer Körper. (Fluorthorium.) *Zeit. an. Chem.*, t. II, p. 366 ; 1863.
- Ibid.** — Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fluors, namentlich auch in Silicaten. *Zeit. an. Chem.*, t. V, p. 190 ; *Zeit. Chem.*, t. IX, p. 623 ; 1866.
- Ibid.** — Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente. (Fluor.) *Zeit. an. Chem.*, t. XXII, p. 129 ; 1888.
- Friedel.** — Action du sulfate d'aluminium sur le fluorure de calcium. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 241 ; 1874.
- Gabriel.** — Zur Frage nach dem Fluorgehalt der Knochen und Zähne. *Zeit. an. Chem.*, t. XXXI, p. 522 ; 1892.
- Gahn, Berzelius, Wallman, Eggertz.** — Examen de quelques minéraux trouvés dans les environs de Fahlun et de leurs gisements. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. V, p. 5 ; 1817.
- Gasselin.** — Action du fluorure de bore sur quelques composés organiques. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. III, p. 5 ; 1894.
- Gay-Lussac et Thenard.** — Mémoire sur l'acide fluorique. *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. LXIX, p. 204 ; Recherches physico-chimiques, t. II, p. 1 ; 1809 et 1811.
- Geijer.** — Versuche über Flussspath. *Crells ch. An.*, t. II p. 169 ; 1787.
- Gibbs.** — Ueber die Anwendung des Fluorwasserstoff-Fluorkalium in der Analyse. *Zeit. an. Chem.*, t. III, p. 399 ; *Zeit. Chem.*, t. VIII, p. 16 ; *Chem. News*, t. X, p. 37 et 49 ; 1864 et 1865.

- J. Gibson.** — The preparation of glucina from beryl (fluorides of aluminium, iron and beryllium, behaviour when heated). *Chem. Soc. P.* t. IX, p. 13; 1893.
- Girardet.** — Voyez **Meslans** et **Girardet**.
- J. H. Gladstone** and **G. Gladstone.** — Refraction and dispersion of fluorobenzene and allied compounds. *Phil. Mag.*, (5), t. XXXI, p. 1; 1861.
- Glatzel.** — Ueber die bei der Lösung des Titanmetalls in Säuren entstehende Oxydationsstufe und einige neue Verbindungen des Titans. (Fluortitan). *D. chem. G.*, t. IX, p. 1835; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 252; 1876 et 1877.
- Gonnard.** — Sur un phénomène de cristallogénie à propos de la fluorine de la roche Cornet, près de Pontgibaud (Puy-de-Dôme). *C. R.*, t. XCIX, p. 1136; 1884.
- Ibid.** — Sur une association de fluorine et de Babelquartz de Villeveille. *C. R.*, t. CVI, p. 558; 1888.
- Gore.** — On hydrofluoric acid. *Phil. Trans.*, t. CLIX, p. 173; *Chem. News*, t. XIX, p. 74; *Chem. Soc.*, t. XXII, p. 368; *Journ. prak. Chem.*, t. CVI, p. 437, et t. CVIII, p. 220; 1869.
- Ibid.** — On fluoride of Silver. *Phil. Trans.*, t. CLX, p. 227, et t. CLXI, p. 321; *Roy. Soc. Proc.* t. XVIII, p. 157, t. XIX, p. 235, et t. XX, p. 70; *Phil. Mag.*, t. XLI, p. 309; *Chem. News*, t. XXIII, p. 13; *Zeit. Chem.*, t. XIII, p. 145; 1869, 1870 et 1871.
- Ibid.** — Electrolysis of fluoride, chlorate and perchlorate of Silver. *Chem. News*, t. L, p. 150; 1884.
- Ibid.** — Effect of heat on the fluochromates of ammonium and potassium. *Chem. News*, t. LII, p. 15; 1885.
- Griess.** — Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. Kurze Notizen vermischten Inhalts. *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 960; 1885.
- Guenez.** — Sur la préparation et les propriétés du fluorure de benzyle. *C. R.*, t. CXI, p. 681; 1890.
- Guntz.** — Chaleur de formation des fluorures de potassium. *C. R.*, t. XCVII, p. 256; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 265; 1883.
- Ibid.** — Étude thermique de la dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau. *C. R.*, t. XCVI, p. 1659; *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 54; 1883.

**Guntz.** — Sur les fluorures de sodium. *C. R.*, t. XCVII, p. 1558; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 168; 1883 et 1884.

**Ibid.** — Sur le fluorure d'antimoine. *C. R.*, t. XCVIII, p. 300; 1884.

**Ibid.** — Recherches sur le fluorhydrate de fluorure de potassium et sur ses états d'équilibre dans les dissolutions. *C. R.*, t. XCVIII, p. 428; 1884.

**Ibid.** — Chaleur de formation des fluorures d'argent, de magnésium et de plomb. *C. R.*, t. XCVIII, p. 819; 1884.

**Ibid.** — Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. III, p. 5; 1884.

**Ibid.** — Chaleur de neutralisation par l'acide fluorhydrique des bases alcalines et alcalino-terreuses. *C. R.*, t. XCVII, p. 1483; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 110; 1884.

**Ibid.** — Sur les fluorures des métalloïdes. *C. R.*, t. CIII, p. 58; 1886.

**Ibid.** — Sur le sous-fluorure d'argent. *C. R.*, t. CX, p. 1337; 1890.

**Ibid.** — Observations sur un mémoire de M. Richards. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. VI, p. 145; 1891.

Voyez aussi **Berthelot** et **Guntz**.

**P. Guyot.** — Dosage volumétrique des fluorures solubles. *C. R.*, t. LXXI, p. 274; 1870.

**Ibid.** — Dosage de l'acide fluorhydrique libre. *C. R.*, t. LXXIII, p. 273; 1871.

**T. Haga** and **Y. Osaka.** — The acidimetry of hydrogen fluoride. *Chem. Soc.*, t. LXVII, p. 251; *Chem. Soc. P.*, t. XI, p. 22; 1895.

**Hagemann** et **Jørgensen.** — De l'emploi des fluorures dans la fabrication du verre. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 570; *Ding. Polyt. J.*, t. CCXIII, p. 221; 1874.

**Hagenbach.** — Versuche über Fluorescenz (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. CXLVI, p. 391; 1872.

**Hammerl.** — Action de l'eau sur le fluorure de silicium et sur le fluorure de bore. *C. R.*, t. XC, p. 312; 1880.

**Hankel.** — Ueber die photo- und thermoelectrischen Eigenschaften des Flusspath. *Wied. Ann.*, t. XI, p. 269; 1880.

- Hart.** — Zum Gebrauch der Flusssäure. *Zeit. an. Chem.*, t. XXIX, p. 444, 1890.
- P. Hautefeuille.** — De la reproduction du rutile, de la brookite et de leurs variétés; protofluorure de titane. *C. R.*, t. LVII, p. 148; *Rép. Chim.*, p. 558; *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 220; 1863 et 1864.
- Ibid.** — Étude sur la reproduction des minéraux titanifères (action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de titanates et de fluotitanates). *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. IV, p. 134; 1865.
- Voyez aussi **Troost** et **Hautefeuille**.
- Haüy.** — Mémoire sur la double réfraction du spath d'Islande. *Acad. Roy. Sc.*, p. 34; 1788.
- Ibid.** — Exposition abrégée de la théorie de la structure des cristaux. *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. III, p. 1; 1789.
- Hayden.** — Fluor-Spar in Tennessee. *Am. Jour. Sc.*, t. IV, p. 51; 1822.
- Heintz.** — Ueber die chemische Zusammensetzung der Knochen. *Pogg. Ann.*, t. LXXVII, p. 267; 1849.
- Helmolt.** — Ueber einige Doppelfluoride. *Zeit. anorg. Chem.*, t. III, p. 115; 1892.
- Hempel.** — Apparat zur Darstellung von Fluorwasserstoff und Kieselfluorwasserstoffsäure. *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 1438; 1885.
- Hempel** und **Scheffler.** — Ueber eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen. *Zeit. anorg. Chem.*, t. XX, p. 1; 1899.
- Hermann.** — Untersuchungen über die Zusammensetzung der Tantal-erze (Fluochlor). *Journ. prak. Chim.*, t. L, p. 187; 1850.
- Ibid.** — Untersuchungen über Ilmenium, Niobium und Tantal (Fluopyrochlor). *Journ. prak. Chem.*, t. LXV, p. 77; 1855.
- Ibid.** — Untersuchungen über Niobium (Fluopyrochlor). *Journ. prak. Chem.*, t. LXVIII, p. 96; 1856.
- Ibid.** — Untersuchungen über Tantal (Fluortantal, Fluorkalium). *Journ. prak. Chem.*, t. LXX, p. 158; 1857.
- Ibid.** — Untersuchungen über Didym, Lanthan, Cerit, und Lanthanocerit (Fluorlanthan). *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXII, p. 400; 1861.

- Higgins.** — Influence de la présence du spath fluor sur les qualités des mortiers. *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. IV, p. 268 ; 1790.
- Hintz und Weber.** — Zur Analyse von technischem Fluornatrium. *Zeit. an. Chem.*, t. XXX, p. 30 ; 1891.
- Hithcock.** — Fluor-Spar and Oxide of Titanium. *Am. Journ. Sc.*, t. V, p. 405 ; 1822.
- Hoffmann.** — Aufschliessung der Silicate mit Fluorammonium, in denen auf Alkalien Rücksicht genommen werden soll. *Zeit. an. Chem.*, t. VI, p. 366 ; 1867.
- Hofmann.** — Zersetzung von Gasen durch elektrisches Glühen (Fluorsilicium). *Journ. prak. Chem.*, t. LXXX, p. 322 ; 1860.
- Högbom.** — Sur les fluosels du tellure. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 60 ; 1881.
- Horsford.** — Ueber den Fluorgehalt des menschlichen Gehirns. *Lieb. Ann.*, t. CXLIX, p. 202 ; 1869.
- Horstmar.** — Ueber das Fluor in der Asche von *Lycopodium clavatum*. *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 339 ; 1866.
- Ibid.** — Ueber die Notwendigkeit des Lithions und des Fluorkaliums zur Fruchtbildung der Gerste. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIV, p. 140 ; 1861.
- C. Jackson und M. Comey.** — Ueber die Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Basen. *D. chem. G.*, t. XIX, p. 3194 ; 1886.
- Jannasch und Röttgein.** — Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas. *Zeit. anorg. Chem.*, t. IX, p. 267 ; 1895.
- Jean.** — Note sur la fabrication du phosphate de soude et du fluorure de sodium. *C. R.*, t. LXVI, p. 801 et 918 ; 1868.
- Jenzsch.** — Fluor in Kalkspath und Aragonit. *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 145 ; 1855.
- Jessup.** — Fetid fluor-spar. *Am. Journ. Sc.*, t. II, p. 176 ; 1820.
- S. Jolin.** — Sur les combinaisons du cérium (fluorure). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 534 ; 1874.
- Joly.** — Sur les oxyfluorures de niobium et de tantale. *C. R.*, t. LXXXI, p. 1266 ; 1875.

- Joy.** — Ueber die Beryllerde (Zersetzung durch Fluorammonium). *Journ. prak. Chem.*, t. XCII, p. 230; 1864.
- Juptner.** — Die Fluormineralien. *Chem. Zeit.*, t. VIII, p. 755; 1884.
- Kammerer** — Ueber Brom- und Jodsaure, sowie über Fluor. *Zeit. Chem.* t. V, p. 435; *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXV, p. 452; *Rép. Chim.*, p. 3; 1862 et 1863.
- Ibid.** — Ueber die Auffindung des Bors als Fluorbor. *Zeit. an. Chem.*, t. XII, p. 376; 1873.
- Kenngott.** — Mineralogische Notizen. *Wien. Sitz. Ber.*, t. XI, p. 16; 1853.
- Ibid.** — Ueber die Zusammensetzung des Apophyllit. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 449; 1863.
- Ibid.** — Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale (Fluorit). *Journ. prak. Chem.*, t. CIII, p. 304; 1868.
- Kentmann.** — Nomenclaturæ rerum fossilium quæ in Misniâ, etc., publié en tête du recueil intitulé : *De omni rerum fossilium genere*, Conradi Gesneri, Zurich, p. 39; 1565.
- Kern.** — On the nature and reactions of some silver compounds (silver silicofluoride). *Chem. News*, t. XXXIII, p. 35; 1876.
- Kessler.** — Hydrate hydrofluosilicique cristallisé. *C. R.*, t. XC, p. 1285; 1880.
- Ibid.** — Sur un procédé de durcissement des pierres calcaires tendres au moyen des fluosilicates à base d'oxydes insolubles. *C. R.*, t. XCVI, p. 1317; 1883.
- Kinmann.** — Anmerkungen vom leuchtenden Spat von Carspenberg. *Crells ch. Arch.*, t. V, p. 58; 1786.
- H. Klang.** — Die Elasticitätsconstanten des Flussspathes. *Wied. Ann.*, t. XII, p. 321; 1881.
- Klaproth.** — Chemische Untersuchung des Kryoliths. *Berlin. Gesellschaft Naturforschender Freunde*, t. III, p. 307; *Journ. Phys.*, t. II, p. 403; 1800 et 1801.
- Klatzo.** — Recherches sur la glucine. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXXIV, p. 354; *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 131; *Zeit. Chem.*, t. V, p. 129; *Journ. prak. Chem.*, t. CVI, p. 227; 1869.

- Klein.** — Sur l'isomorphisme de masse (fluosels). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 11 ; 1883.
- Klippert.** — Ueber die Einwirkung von Fluorsilicium auf Natriumäthylat. *D. chem. G.*, t. VIII, p. 713 ; 1875.
- Knop.** — Ueber einige neue Verbindungen des Fluorkiesels. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXIV, p. 41 ; 1858.
- Knop et Wolf.** — Nouveaux réactifs applicables à l'analyse des métaux alcalins. Le fluosilicate de cuivre. Le fluosilicate d'aniline. *Journ. Ph.*, (3), t. XLII, p. 169 ; *Chem. News*, t. VI, p. 301 ; 1862.
- J. Knox.** — Researches on fluorine. *Phil. Mag.*, (3), t. XVI, p. 192 ; *Journ. prak. Chem.*, t. XX, p. 172 ; 1840.
- J. Knox and Th. Knox.** — On Fluorine. *Phil. Mag.*, (3), t. IX, p. 107 ; *Journ. prak. Chem.*, t. IX, p. 119 ; 1836.
- Ibid.** — On fluorine. *Phil. Mag.*, (3), t. XII, p. 105 ; 1838.
- Kobell.** — Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors in Eisen-Mangan-Phosphaten und Analyse des Triplit von Schlaggenwald in Böhmen. *Journ. prak. Chem.*, t. XCII, p. 385 ; t. III, p. 70 ; 1864 et 1865.
- H. Kopp.** — Ueber die Ausdehnung einiger festen Körper durch die Wärme (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. LXXXVI, p. 157 ; *Lieb. Ann.*, t. LXXXI, p. 46 ; 1852.
- Ibid.** — Investigations of the specific heat of solid bodies. *Chem. Soc.*, t. XIX, p. 197 et 225 ; 1866.
- Kopp et Bruère.** — Sur un fluorure double d'antimoine et de sodium. *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, p. 69 ; 1889.
- Krüfs und Moraht.** — Untersuchungen über das Beryllium (Berylliumkaliumfluorid). *Lieb. Ann.*, t. CCLX, p. 190 ; 1890.
- Krüß und Nilson.** — Ueber das Product der Reduction von Niobfluorkalium mit Natrium. *D. chem. G.*, t. XX, p. 1691 ; 1887.
- Ibid.** — Ueber Kalium-Germanfluorid. *D. chem. G.*, t. XX, p. 1696 ; 1887.
- Kuhlmann.** — Ueber das Verhalten des Flussspaths gegen wasserfreie Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. *Pogg. Ann.*, t. X, p. 618 ; 1827.

- Kuhlmann.** — Ueber verschiedene Stickstoffverbindungen. *Lieb Ann.*, t. XXXIX, p. 320; 1841.
- Ibid.** — Sur le fluorure de thallium. *C. R.*, t. 58, p. 1037; *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 57; *Chem. News*, t. X, p. 37; 1864 et 1865.
- Landolph.** — Action du fluorure de bore sur certaines classes de composés. *C. R.*, t. LXXXV, p. 39, t. LXXXVI, p. 539, 601, 671 et 1463, et t. LXXXIX, p. 173; *Journ. Ph.*, (4), t. XXIX, p. 28; *D. chem. G.*, t. XII, p. 1578, 1583 et 1586; 1877, 1878 et 1879.
- Landolt Ostwald und Seubert.** — Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte. *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 2762; 1898.
- H. Lasne.** — Sur l'analyse des phosphates. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. II, p. 313; *Zeit. an. Chem.*, t. XXVIII, p. 348; 1889.
- Ibid.** — Identité de composition de quelques phosphates sédimentaires avec l'apatite. *C. R.*, t. CX, p. 1376; 1890.
- Lassaigne.** — Dépose un pli cacheté portant pour suscription : Observations sur quelques composés du fluor. *C. R.*, t. IV, p. 913; 1837.
- Laurent.** — Sur la chlorocyanilide. *C. R.*, t. XXII, p. 695; *Journ. prak. Chem.*, t. XLIV, p. 160; 1846 et 1848.
- Laurent et Delbos.** — Sur la fluosilicanilide. *C. R.*, t. XXII, p. 697; 1846.
- T. Lawson and N. Collie.** — The action of heat on the salts of tetramethylammonium (fluoride). *Chem. Soc.*, t. LIII, p. 626; 1888.
- Lebeau.** — Sur l'analyse de l'émeraude. *C. R.*, t. CXXI, p. 601; 1895.
- Ibid.** — Sur la préparation et les propriétés du fluorure de glucinium anhydre et de l'oxyfluorure de glucinium. *C. R.*, t. CXXVI, p. 1418; 1898.
- Leeson.** — Abstract of a Letter from M. B. Leeson on the preparation of fluoride of iodine. *Chem. Soc.*, t. II, p. 162; 1844.
- Lenz.** — Ueber Jodbenzol sulfonsäure. *D. chem. G.*, t. X, p. 1137; 1877.
- Ibid.** — Ueber Fluorbenzol sulfonsäure und Schmelztemperaturen substituirter Benzolsulfonverbindungen. *D. chem. G.*, t. XIII, p. 580; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 307; 1879 et 1880.
- Ch. Lepierre.** — Fluor dans quelques eaux minérales. Eaux fluorées. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1289; 1899.

- J. van Loon** und **N. Meyer**. — Das Fluor und die Esterregel. *D. chem. G.*, t. XXIX, p. 839; 1896.
- Louyet**. — Dépose un pli cacheté renfermant le résultat de ses recherches sur le fluor et ses combinaisons. *Bull. Acad. Sc. Brux.*, (1), t. VII, p. 6; 1840.
- Ibid.** — Démonstration expérimentale de l'oxygène des acide silicique et borique (action du fluorure d'argent) *C. R.*, t. XXII, p. 962; 1846.
- Ibid.** — Nouvelles recherches sur l'isolement du fluor, la composition des fluorures et le poids atomique du fluor, *C. R.*, t. XXIII, p. 960; *Journ. Ph.*, (3), t. XI, p. 300; *Lieb. Ann.*, t. LXIV, p. 239; 1846 et 1847.
- Ibid.** — Écrit qu'il a, au cours de ses recherches, regardé comme pur un gaz mélangé de gaz nitreux. *C. R.*, t. XXIII, p. 1118; 1846.
- Ibid.** — De la véritable nature de l'acide fluorhydrique. *C. R.*, t. XXIV, p. 434; 1847.
- Ibid.** — Recherches sur l'équivalent du fluor. *C. R.*, t. XXVIII, p. 20; *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. XXV, p. 291; *Journ. prak. Chem.*, t. XLVII, p. 104; *Lieb. Ann.*, t. LXX, p. 234; 1849.
- Löw**. — Freies Fluor im Flussspath von Wölsendorf. *D. chem. G.*, t. XIV, p. 1144; 1881.
- Ibid.** — Zur Frage über das Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors. *D. chem. G.*, t. XIV, p. 2441; 1881.
- Luboldt**. — Darstellung der Fluorwasserstoffsäure aus Kryolith. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXVII, p. 330; 1859.
- De Luca**. — Recherches sur le fluorure de calcium de la Toscane et sur l'équivalent du fluor. *C. R.*, t. LI, p. 299; *Journ. Ph.*, t. XXXIX, p. 193; 1860 et 1861.
- Mac Ivor**. — On arsenic fluoride. *Chem. News*, t. XXX, p. 169, et t. XXXII, p. 258; *Journ. Ph.*, (4), t. XXIV, p. 272; 1875 et 1876.
- Mackintosh**. — The action of hydrofluoric acid on silica and silicates. *Chem. News*, t. LIV, p. 102; 1886.
- Macquer**. — Action d'un feu violent de charbon sur le spath. *Acad. Roy. Sc.*, p. 298; 1767.
- Mallet**. — Note on the fluid contained in a cavity in fluor-spar. *Chem. Soc.*, t. XXXII, p. 144; 1877.

- Ibid.** — On the molecular weight of hydrofluoric acid. *Chem. News*, t. XLIV, p. 164; *Am. Chem. Journ.*, t. III, p. 189; 1881.
- Marchand.** — Sur la présence du fluor dans les eaux. *Journ. Ph.*, (3), t. XXXVIII, p. 130; 1860.
- Margraff.** — Sur une volatilisation remarquable d'une partie de l'espece de pierre nommée fluss-spath. *Mémoires de Berlin*, p. 3, 1768.
- Ibid.** — Sommaire des expériences sur deux espèces de spath fusibles. *Journ. Phys.*, t. II, p. 247 et 476; 1773.
- Marignac.** — Sur l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates et sur le poids atomique du silicium. *C. R.*, t. XLVI, p. 854; *Journ. Phys. Chem.*, t. LXXIV, p. 161; 1858.
- Ibid.** — Recherches sur les fluozirconates et sur la formule de la zircone. *C. R.*, t. L, p. 232; *Journ. prak. Chem.*, t. LXXX, p. 139; 1860 et 1861.
- Ibid.** — Ueber das Fluorzirkon und seine Verbindungen. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIII, p. 201; 1861.
- Ibid.** — Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *C. R.*, t. LV, p. 888; *Rép. Chim.*, p. 83; 1862 et 1863.
- Ibid.** — Ueber die Analyse der borsauren Salze und der Fluorborverbindungen. *Zeit. anorg. Chem.*, t. I, p. 405; *Chem. News*, t. VIII, p. 75; 1862.
- Ibid.** — Recherches sur les acides silicotungstiques et note sur la constitution de l'acide tungstique. *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. III, p. 5; *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XX, p. 5; *Journ. prak. Chem.*, t. XCIV, p. 359; *C. R.*, t. LVIII, p. 869; *Lieb. Ann.*, t. CXXV, p. 362; 1863, 1864 et 1865.
- Ibid.** — Recherches sur les combinaisons du niobium (fluoxyniobates). *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXIII, p. 167; *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. VIII, p. 24; *Journ. prak. Chem.*, t. XCVII, p. 449; *Lieb. Ann. Sup.*, t. IV, p. 273; 1865 et 1866.
- Ibid.** — Recherches sur les combinaisons du tantale. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXVI, p. 89; *C. R.*, t. LXIII, p. 85; *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. IX, p. 249; *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 118; 1866.
- Ibid.** — Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXVIII, p. 5; *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. X, p. 371; *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 323; *Lieb. Ann.*, t. CXLV, p. 237; *Journ. prak. Chem.*, t. C, p. 398; *Zeit. Chem.*, t. X, p. 111; 1867.

- Marignac.** — Notices chimiques et cristallographiques sur quelques sels de glucine et des métaux de la célite (fluorure). *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XLVI, p. 193 ; *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. XXX, p. 45 ; *Bull. Soc. Chim.*, t. XX, p. 81 ; 1893.
- Maumené.** — Expérience pour déterminer l'action des fluorures sur l'économie animale. *C. R.*, t. XXXIX, p. 538 ; 1854.
- Ibid.** — Recherches expérimentales sur les causes du goître. *C. R.*, t. LXII, p. 381 ; 1866.
- Mauro.** — Ancora dei fluossilibdati ammonici. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XX, p. 109 ; 1890.
- Mauzelius.** — Ueber die 1-5 Fluornaphtalinsulfonsäure. *D. chem. G.*, t. XXII, p. 1844 ; 1889.
- Ch. Mène.** — Note sur la présence du fluor dans les eaux et le moyen d'en constater sûrement la présence. *C. R.*, t. L, p. 731 ; *Journ. Ph.*, (3), t. XXXVII, p. 431 ; 1860.
- Merz.** — Beiträge zur Kenntniss der Titansäure (Fluortitankalium). *Journ. prak. Chem.*, t. XCIX, p. 158 ; 1866.
- Meslans.** — Préparation et propriétés du fluorure de propyle et du fluorure d'isopropyle. *C. R.*, t. CVIII, p. 352 ; 1889.
- Ibid.** — Sur le fluoroforme. *C. R.*, t. CX, p. 717 ; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. III, p. 243 ; 1890.
- Ibid.** — Sur le fluorure d'allyle. *C. R.*, t. CXI, p. 882 ; 1890.
- Ibid.** — Sur les deux fluorhydrines de la glycérine. *C. R.*, t. CXIV, p. 763 ; 1892.
- Ibid.** — Sur la préparation et les propriétés du fluorure d'acétyle. *C. R.*, t. CXIV, p. 1020 et 1069 ; 1892.
- Ibid.** — Action de l'acide fluorhydrique anhydre sur les alcools. *C. R.*, t. CXV, p. 1080 ; 1892.
- Ibid.** — Recherches sur quelques fluorures organiques de la série grasse. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. I, p. 346 ; *Chem. News*, t. LXVII, p. 188, et t. LXX, p. 225 ; 1894.
- Ibid.** — Fluorure de soufre. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XV, p. 391 ; 1896.
- Ibid.** — Sur les vitesses d'éthérification de l'acide fluorhydrique. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. VII, p. 94 ; 1896.

**Meslans et Girardet.** — Sur les fluorures d'acide. *C. R.*, t. CXXII, p. 230; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XV, p. 343; 1896.

Voyez aussi **Moissan** et **Meslans**.

**Metzner.** — Étude des combinaisons de l'anhydride fluorhydrique avec l'eau. *C. R.*, t. CXIX, p. 682; 1894.

**St. Meunier.** — Observations sur le rôle du fluor dans les synthèses minéralogiques. *C. R.*, t. CXI, p. 509; 1890.

**Ibid.** — Reproduction du spinelle ourubis balais. *C. R.*, t. CIV, p. 1111; 1887.

**Meyer.** — Beitrag zur Kenntniss der Flusspathsäure. *Schrift. Gesells. Berl.*, 1781.

**Michaelis.** — Die Thionylamine der aromatischen Reihe (Thionylfluorxy-lidin). *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIV, p. 236; 1893.

**Middleton.** — Fluorine in Bones. *Phil. Mag.*, t. XXV, p. 119; *Chem. Soc.*, t. II, p. 134; 1844.

**Minet.** — Électrolyse par fusion ignée du fluorure d'aluminium. *C. R.*, t. CX, p. 1190, et t. CXI, p. 603; 1890.

**Mohr.** — Ueber das Aufschliessen der Silicate durch Fluorverbindungen. *Zeit. anorg. Chem.*, t. VII, p. 291; 1868.

**Moissan.** — Sur le trifluorure de phosphore. *C. R.*, t. XCIX, p. 655 et 970; *Journ. Ph.*, (5), t. X, p. 187; *Journ. prak. Chem.* (n. l.), t. XXX, p. 142; 1884.

**Ibid.** — Sur le trifluorure d'arsenic, *C. R.*, t. XCIX, p. 874; *Journ. prak. Chem.* (n. f.), t. XXX, p. 317, 1884.

**Ibid.** — Sur une nouvelle préparation du trifluorure de phosphore et sur l'analyse de ce gaz. *C. R.*, t. C., p. 272; 1885.

**Ibid.** — Sur le produit d'addition  $PF_3Br_2$ , obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. *C. R.*, t. C., p. 1348; 1885.

**Ibid.** — Sur la préparation et les propriétés physiques du pentafluorure de phosphore. *C. R.*, t. Cl, p. 1490; *Journ. Ph.*, t. XIII, p. 301; 1885.

**Ibid.** — Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore. *C. R.*, t. CII, p. 763; 1886.

**Ibid.** — Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore. *C. R.*, t. CII, p. 1245; *Journ. Ph.*, (5), t. XIV, p. 143; 1886.

- Moissan.** — Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore. *C. R.*, t. CIII, p. 1257 ; 1886.
- Ibid.** — Recherches sur l'isolement du fluor. *C. R.*, t. CII, p. 1543, et t. CIII, p. 202 et 256 ; *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XII, p. 472 ; *Chem. News*, t. LIV, p. 51 et 80 ; 1886 et 1887.
- Ibid.** — Préparation et propriétés d'un bifluorhydrate et d'un trifluorhydrate de fluorure de potassium. *C. R.*, t. CVI, p. 547 ; 1888.
- Ibid.** — Préparation et propriétés du fluorure d'éthyle. *C. R.*, t. CVII, p. 260 ; 1888.
- Ibid.** — Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du fluorure d'éthyle. *C. R.*, t. CVII, p. 992 ; 1888.
- Ibid.** — Action du chlore sur le fluorure de mercure. *Journ. Ph.*, (5), t. XX, p. 433 ; 1889.
- Ibid.** — Préparation et propriétés du fluorure de platine anhydre. *C. R.*, t. CIX, p. 807 ; 1889.
- Ibid.** — Nouvelles recherches sur la préparation et sur la densité du fluor. *C. R.*, t. CIX, p. 861 ; 1889.
- Ibid.** — Sur la couleur et sur le spectre du fluor. *C. R.*, t. CIX, p. 937 ; 1889.
- Ibid.** — Action du fluor sur les différentes variétés de carbone. *C. R.*, t. CX, p. 276 ; 1890.
- Ibid.** — Sur la préparation et les propriétés du tétrafluorure de carbone. *C. R.*, t. CX, p. 951 ; 1890.
- Ibid.** — Recherches sur l'équivalent du fluor. *C. R.*, t. CXI, p. 570 ; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 152 ; *Zeit. Chem.*, t. XXX, p. 399 ; 1890 et 1891.
- Ibid.** — Recherches sur les propriétés anesthésiques des fluorures d'éthyle et de méthyle. *Bulletin de l'Académie de médecine de Paris*, (3), t. XXIII, p. 296 ; 1890.
- Ibid.** — Recherches sur les propriétés et la préparation du fluorure d'éthyle. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XIX, p. 266 ; 1890.
- Ibid.** — Recherches sur le fluorure d'arsenic. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XIX, p. 280 ; 1890.
- Ibid.** — Préparation des fluorures de baryum et de calcium cristallisés. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 152 ; 1891.

- Thorpe and Kirman.** — Fluosulphonic acid. *Chem. Soc.*, t. LXI, p. 921; *Chem. Soc. P.*, t. VIII, p. 160; *Zeit. anorg. Chem.*, t. III, p. 63; 1892.
- Thorpe and Rodger.** — Thiophosphoryl fluoride. *Chem. Soc.*, t. LIII, p. 766, et t. LV, p. 306; *Chem. Soc. P.*, t. V, p. 77; 1888 et 1889.
- Tissier.** — Note sur la transformation du fluorure double d'aluminium et de sodium en aluminat de soude. *C. R.*, t. XLIII, p. 102; 1856.
- Ibid.** — Recherche sur la composition des aluminates déduite de celle des fluorures. *C. R.*, t. XLVIII, p. 627; *Rép. Chim.*, t. I, p. 289; *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXV, p. 429; 1858, 1859 et 1862.
- Ibid.** — Action de la magnésie sur les fluorures alcalins. *C. R.*, t. LVI, p. 848; *Chem. News*, t. VII, p. 245; 1863.
- Töhl.** — Ueber einige Halogenderivate methylirter Benzole. *D. chem. G.*, t. XXV, p. 1525; 1892.
- Töhl und Müller.** — Ueber das Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure. *D. chem. G.*, t. XXV, p. 1108; 1893.
- Tommasi.** — Sur la chaleur de formation de quelques composés solubles et sur la loi des constantes thermiques. *C. R.*, t. XCVIII, p. 44. *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 537; 1884.
- H. Topsoe et Christiansen.** — Recherches optiques sur quelques séries de substances isomorphes (fluosilicates d'ammoniaque, cuivre, nickel, etc.). *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. I, p. 22; 1874.
- Troost et Hautefeuille.** — Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium (analogie avec les fluorures). *C. R.*, t. LXXV, p. 1819; *Lieb. Ann.*, t. CLXII, p. 292; 1872.
- Ibid.** — Recherches sur le silicium, ses sous-fluorures, ses sous-chlorures et ses oxychlorures. *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. VII, p. 452; 1876.
- Truchot.** — Étude thermique des fluosilicates alcalins. *C. R.*, t. XCVIII, p. 1330; 1884.
- Ibid.** — Étude thermo-chimique, du fluosilicate d'ammoniaque. *C. R.*, t. C, p. 794; 1885.
- Unverdorben.** — Sur le fluorure d'arsenic. *Ann. Min.*, (2), t. I, p. 112; 1827.
- Ibid.** — Sur le fluorure de chrome. *Ann. Min.*, (2), t. I, p. 135; 1827.

- Monnet.** — Mémoire sur la nature de la terre du spath fusible. *Mémoires de Turin*, t. III, p. 317 ; 1775.
- Ibid.** — Recherches sur le spath. *Journ. Phys.*, t. X, p. 106 ; 1777.
- Ibid.** — Réponse à une lettre de M. Boulanger. *Journ. Phys.*, t. XII, p. 408 ; 1778.
- Ibid.** — Sur la nature du spath vitreux nommé improprement spath fusible. *Journ. Phys.*, t. XXX, p. 253 ; 1787.
- Ibid.** — Dissertations et expériences relatives aux principes de la chimie pneumatique pour servir de supplément au traité de la dissolution des métaux (identité de l'acide sulfurique et de l'acide fluorique). *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. X, p. 42 ; 1789.
- Morveau** — Lettre de M. de Morveau à M. Bergmann sur la dissolution du spath pesant. *Journ. Phys.*, t. XVII, p. 299 ; 1781.
- Mougez.** — Mémoire sur la distinction des spaths phosphoriques et pesants. *Journ. Phys.*, t. XIV, p. 350 ; 1779.
- Müller.** — Ueber die Palladiumine (Fluor-Palladiumin). *Lieb. Ann.*, t. LXXXVI, p. 364 ; 1853.
- Ibid.** — Chemische Mittheilungen (Flusssäureapparat zur Silicataufschliessung). *Journ. prak. Chem.*, t. XCV, p. 51 ; 1865.
- Müller-Erzbach.** — Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen. *D. chem. G.*, t. XIV, p. 2212 ; 1881.
- Mylius.** — Chlorine, Bromine, Iodine and Fluorine. *Chem. News*, t. XXXIII, p. 244 ; 1876.
- Nesbit.** — On the phosphoric acid and fluorine contained in different geological strata. *Chem. Soc.*, t. I, p. 233 ; 1848.
- Nicklès.** — Présence du fluor dans le sang. *C. R.*, t. XLIII, p. 885 ; 1856.
- Ibid.** — Recherche du fluor. Action des acides sur le verre. *C. R.*, t. XLIV, p. 679 ; 1857.
- Ibid.** — Présence du fluor dans les eaux minérales de Plombières, de Vichy et de Contrexéville. *C. R.*, t. XLIV, p. 783 ; *Journ. Ph.*, (3), t. XXXII, p. 50 et 269 ; 1857.
- Ibid.** — Sur l'acide sulfurique fluorifère et sur sa purification. *C. R.*, t. XLV, p. 250 ; 1857.

- Woznica.** — Recherches sur la diffusion du fluor. *C. R.*, t. XLV, p. 24, et t. XLVII, p. 107; *Journ. Ph.*, t. XXXIV, p. 113 et 185; *Ann. Chem. Phys.*, t. LIII, p. 433; 1858.
- Ibid.** — Sur la conductivité du fluor. *Journ. Ph.*, t. XXXI, p. 334 et t. XXXVIII, p. 381; 1857 et 1868.
- Ibid.** — Sur de nouvelles combinaisons manganiques. *C. R.*, t. LIV, p. 17 et t. LXVII, p. 448; *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 406; *Journ. Chim. Phys.*, t. CV, p. 10; 1867 et 1868.
- Ibid.** — Les nouveaux états et leurs usages. *Rev. Sc.*, t. V, p. 30; 1868.
- Ibid.** — Sur quelques réactions particulières aux fluorures alcalins. *Journ. Ph.*, t. IX, p. 273; 1859.
- Ibid.** — Fluorure double à base de fer et de sodium. *Journ. Ph.* (4), t. X, p. 14; 1879.
- Nordenskiöld.** — Crystallography and chemical investigation of some minerals containing fluorine from Ivitule. Greenland. *Chem. Soc.*, t. XXX, p. 384; 1876.
- Oeberg.** — Chaleur spécifique de la cryolithe. *Scens. vetens. acad.*, t. XLII, p. 45; 1885.
- F. Oettel.** — Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors auf volumetrischem Wege. *Zeit. an. Chem.*, t. XXV, p. 505; 1886.
- Olszewski.** — Bestimmung der Erstarrungstemperatur einiger Gase und Flüssigkeiten (Fluorsilicium). *Monat. Chem.*, t. V, p. 127; 1884.
- Ibid.** — Erstarrung des Fluorwasserstoffs, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs. *Monat. Chem.*, t. VII, p. 371; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLVI, p. 643; 1886.
- H. Ost.** — Die Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen. *D. chem. G.*, t. XXVI, p. 151; 1893.
- Pallas.** — Sur le spath fluor de Catherinenbourg. *Nova acta Academiae scientiarum petropolitanae*, t. I, p. 157; 1787.
- Parmentier.** — Sur les eaux minérales fluorées. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1100 et 1409; 1899.
- Paschen.** — Ueber die Dispersion des Fluorits. *Wied. Ann.*, t. LIII, p. 301; 1894.

## ORDRE CHRONOLOGIQUE.

---

**1558.**

**Agricola.** — Bermannus sine de re metallica, publié dans le recueil intitulé : *De ortu et causis subterraneorum*, etc., p. 458. Bâle, 1558.

**1565.**

**Kentmann.** — *Nomenclaturæ rerum fossilium* (Fluores candidi et pellucidi), p. 39. Concadi Gesneri. Zurich, 1565.

**1661.**

**Rulandus Martinus.** — *Lexicon Alchemiæ* (article Fluores), p. 216. Francfort, 1661.

**1767.**

**Macquer.** — Action d'un feu violent de charbon sur le spath. *Acad. Roy. Sc.*, p. 298.

**1768.**

**Margraff.** — Sur une volatilisation remarquable d'une partie de l'espèce de pierre nommée flussspath. *Mémoires de Berlin*, p. 3.

**1771.**

**Scheele.** — Undersökning om fluss-spath och dess syra. *Svens vetens. Acad.*, p. 120.

**1773.**

**Margraff.** — Sommaire des expériences sur deux espèces de spath fusibles. *Journ. Phys.*, t. II, p. 247.

- Pisani.** — Analyse de l'amblygonite de Montebbras (Creuse). *C. R.*, t. LXXIII, p. 1479; 1871.
- Ibid.** — Analyse de l'amblygonite d'Hébron (Maine). *C. R.*, t. LXXV, p. 79; 1872.
- Pitheki.** — Adresse une note sur les résultats auxquels il est arrivé en répétant les expériences de M. Fremy sur les fluorures. *C. R.*, t. XLII, p. 1175; 1856.
- Popp.** — Untersuchung über die Yttererde (Yttriumfluorür). *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 190; 1864.
- Poulenc.** — Sur un nouveau corps gazeux, le pentafluochlorure de phosphore. *C. R.*, t. CXIII, p. 75; *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XXIV, p. 548; 1891.
- Ibid.** — Action du fluorure de potassium sur les chlorures anhydres. Préparation des fluorures anhydres de nickel et de potassium, de cobalt et de potassium. *C. R.*, t. CXIV, p. 746; *Journ. Ph.*, (5), t. XXVI, p. 200; 1892.
- Ibid.** — Sur les fluorures de nickel et de cobalt anhydres et cristallisés. *C. R.*, t. CXIV, p. 1426; *Journ. Ph.*, (5), t. XXVI, p. 251; 1892.
- Ibid.** — Sur les fluorures de fer anhydres et cristallisés. *C. R.*, t. CXV, p. 941; 1892.
- Ibid.** — Sur les fluorures alcalino-terreux. *C. R.*, t. CXVI, p. 987 et 1086; 1893.
- Ibid.** — Étude des fluorures de chrome. *C. R.*, t. CXVI, p. 253; 1893.
- Ibid.** — Sur les fluorures de zinc et de cadmium. *C. R.*, t. CXVI, p. 581; 1893.
- Ibid.** — Sur les fluorures de cuivre. *C. R.*, t. CXVI, p. 1446; *Journ. Ph.*, (5), t. XXVIII, p. 215; 1893.
- Ibid.** — Contribution à l'étude des fluorures anhydres et cristallisés. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. II, p. 5; 1894.
- Prat.** — Recherches sur la constitution chimique des composés fluorés et sur l'isolement du fluor. *C. R.*, t. LXV, p. 345 et 511; *Journ. Ph.*, (4), t. VI, p. 253; *Chem. News*, t. XVII, p. 20; *Zeit. Chem.*, t. X, p. 698; 1867 et 1868.
- Preis.** — Ueber das Kieselfluorcäsium. *Journ. prak. Chem.*, t. CIII, p. 410; 1868.

- Proust.** — Lettre sur l'acide fluorique des os fossiles. *Journ. Phys.*, t. LXII, p. 24; 1806.
- Punmaurin.** — Von der Wirkung der Flusspathsäure auf die Kiesel-erde. *Crells ch. Ann.*, t. III, p. 467; 1788.
- Quet et Colin.** — Recherches sur le fluor. *C. R.*, t. XXIII, p. 1067; 1846.
- Radominski.** — Sur un phosphate de cérium renfermant du fluor. *C. R.*, t. LXXVIII, p. 764; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 3 et 293; 1874.
- Rammelsberg.** — Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs (Tantalfluorid und Doppelfluorüre). *Journ. prak. Chem.*, t. CVII, p. 340 et t. CVIII, p. 80; 1869.
- Ibid.** — Ueber die chemische Zusammensetzung der Turmaline. *Journ. prak. Chem.*, t. CVIII, p. 174; 1869.
- Ibid.** — Ueber den Amblygonit von Montebbras. *D. chem. G.*, t. V, p. 78; 1872.
- Rees.** — On the supposed existence of fluoric acid in animal matter. *Phil. Mag.*, (3), t. XV, p. 558; *Journ. prak. Chem.*, t. XIX, p. 446; 1839 et 1840.
- Regnault.** — Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés. *C. R.*, t. XII, p. 56; *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. I, p. 126; *Lieb. Ann.*, t. XL, p. 165; 1841.
- Reich.** — Einwirkung von Fluorsilicium auf ein Gemisch von Thonerde und Kieselsäure. *Monat. Chem.*, t. XVII, p. 152; 1896.
- Reinsch.** — Einige Versuche über die Wirkung der Flusspathsäure auf Alkohol und Terpentinöl. *Journ. prak. Chem.*, t. XIX, p. 314; 1840.
- Renault.** — Action de la lumière sur quelques sels haloïdes de cuivre (fluorures). *C. R.*, t. LIX, p. 558; *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 157; 1865.
- Richters.** — Sur l'emploi du fluorure de calcium à la place de la chaux dans la fabrication du verre. *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 78; *Ding. Polyt. J.*, t. CXCI, p. 301; 1869.
- Robson.** — Sur l'emploi du fluosilicate de soude comme antiseptique. *Journ. Ph.*, (5), t. XIX, p. 66; 1889.

- Rogers.** — Fluoride of calcium in cannel coal. *Am. Journ. Sc.*, (2), t. II, p. 124 ; 1846.
- Roscoe.** — On the composition of the aqueous acids of constant boiling point. *Chem. Soc.*, t. XIII, p. 162 ; 1860.
- H. Rose.** — Des combinaisons du chrome avec le fluor et le chlore. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. LXI, p. 94 ; *Phil. Mag.*, (3), t. IX, p. 151 ; *Lieb. Ann.*, t. VIII, p. 168 ; 1833 et 1836.
- Ibid.** — Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und auf die Haloïdsalze. *Pogg. Ann.*, t. LV, p. 537 ; *Lieb. Ann.*, t. XLIV, p. 246 ; 1842.
- Ibid.** — Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie. *Journ. prak. Chem.*, t. XLV, p. 119 ; 1848.
- Ibid.** — Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors. *Pogg. Ann.*, t. LXXIX, p. 112 ; *Lieb. Ann.*, t. LXXII, p. 343 ; *Journ. prak. Chem.*, t. XLIX, p. 309 ; *Journ. Ph.*, (3), t. XVIII, p. 227 ; 1849 et 1850.
- Ibid.** — Ueber die Verbindungen des Tantal mit Fluor. *Journ. prak. Chem.*, t. LXIX, p. 468 ; 1856.
- Ibid.** — Ueber die Verbindungen des Unterniobs mit Chlor und Fluor. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXVIII, p. 183 ; 1859.
- Ibid.** — Nouveau procédé pour l'attaque des silicates. *Rep. Chim.*, p. 16. ; *Pogg. Ann.*, t. CVIII, p. 20 ; 1860.
- G. Rose.** — Ueber die chemische Zusammensetzung des Apâtit. *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 212 ; 1827.
- Ibid.** — Ueber einige neue Formen des regulären Krystallisations-systems. *Pogg. Ann.*, t. XII, p. 383, 1828.
- Rubens und Snow.** — Ueber die Brechung der Strahlen von grosser Wellenlänge in Steinsalz, Sylvin und Fluorit. *Wied. Ann.*, t. XLVI, p. 529 ; 1892.
- Rulandus Martinus.** — *Lexicon Alchemiæ* (article Fluores), p. 216 ; Francfort, 1661.
- Sage.** — Analyse d'un spath pesant vert. *Acad. Roy. Sc.*, p. 238 ; 1785.
- Ibid.** — Analyse du spath pesant, aéré, transparent et strié d'Alstonswoor. *Acad. Roy. Sc.*, p. 143 ; *Journ. Phys.*, t. XXXII, p. 256 ; 1788.

**1802.**

**Wollaston.** — Method of examining refractive and dispersive power. *Phil. Trans.*, t. XCII, p. 371.

**1803.**

**Wollaston.** — Nouvelle méthode d'examen du pouvoir des corps pour la réfraction et la dispersion de la lumière. *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. XLVI, p. 50.

**1806.**

**Delaméthérie.** — Note sur la présence de l'acide fluorique dans les os fossiles. *Journ. Phys.*, t. LXII, p. 225.

**Proust.** — Lettre sur l'acide fluorique des os fossiles. *Journ. Phys.*, t. LXII, p. 224.

**1808.**

**Davy.** — On the decomposition and composition of the fixed alkalies (fluoric acid non conductor in gaseous state). *Phil. Trans.*, t. XCVIII, p. 43.

**1809.**

**Thenard et Gay-Lussac.** — Mémoire sur l'acide fluorique. *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. LXIX, p. 204.

**1812.**

**J. Davy.** — An account of some experiments on different combinations of Fluoric acid. *Phil. Trans.*, t. CIII, p. 352.

**1813.**

**Davy.** — Some experiments and observations on the substances produced in different chemical processes on Fluor-spar. *Phil. Trans.*, t. CIII, p. 263.

**Ibid.** — De quelques expériences sur différentes combinaisons de l'acide fluorique. *Ann. Chim. Ph.*, (1), t. LXXXVI, p. 178.

**1814.**

**Davy.** — An account of some new experiments on the Fluoric compounds with some observations on other subjects of chemical inquiry. *Phil. Trans.*, t. CIV, p. 62.

**1816.**

**Davy.** — Lettres à Ampère sur le fluor. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. II, p. 31.

**Berzelius.** — Supplément pour l'éclaircissement de plusieurs objets dans la dissertation de M. Berzelius. Analyse de quelques minéraux trouvés dans les environs de Fahlun. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. III, p. 34.

**1817.**

**Berzelius.** — Nouveaux minéraux trouvés en Suède. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. IV, p. 243.

**Ghan, Berzelius, Wallman, Eggertz.** — Examen de quelques minéraux trouvés dans les environs de Fahlun et de leurs gisements. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. V, p. 5.

**1819.**

**Berzelius.** — Suite des expériences pour déterminer la composition de plusieurs combinaisons inorganiques qui servent de base aux calculs relatifs à la théorie des proportions chimiques. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XI, p. 120.

**1820.**

**Jessup.** — Fetid Fluor-spar. *Am. Journ. Sc.*, t. II, p. 176.

**1821.**

**Barton.** — Virginia and Illinois Fluor-spar. *Am. Journ. Sc.*, t. III, p. 243.

**Boyd.** — Fluor-spar on the Genesee River. *Am. Journ. Sc.*, t. III, p. 235.

**1822.**

**Barton.** — On the Virginia Fluor-spar. *Am. Journ. Sc.*, t. IV, p. 277.

**Cooley.** — Fluuate of lime in Deerfield. *Am. Journ. Sc.*, t. V, p. 407.

**Hayden.** — Fluor-spar in Tennessee. *Am. Journ. Sc.*, t. IV, p. 51.

**Hitchcock.** — Fluor-spar and oxide of Titanium. *Am. Journ. Sc.*, t. V, p. 405.

## 1824.

**Berzelius.** — Untersuchungen über die Flussspathsäure und deren merkwürdigste Verbindungen. *Pogg. Ann.*, t. I, p. 169 et t. II, p. 113; *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXVII, p. 53, 167 et 287.

**Ibid.** — Note sur l'urane, le silicium, le zirconium, etc. (fluosilicates). *Journ. Ph.*, (2), t. X, p. 461.

**Ibid.** — Extrait d'une lettre à Dulong. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXVI, p. 39.

**Webb.** — Notice on Fluor-spar. *Am. Journ. Sc.*, t. VII, p. 54.

## 1825.

**Berzelius.** — Untersuchungen über die Flussspathsäure und deren merkwürdigste Verbindungen. *Pogg. Ann.*, t. IV, p. 1; *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXIX, p. 295 et 337.

## 1826.

**Berzelius.** — Ueber das Gewicht der Atome der einfachen Körper (Fluor). *Pogg. Ann.*, t. VIII, p. 18.

**Dumas.** — Lettre à Arago. Note sur quelques composés nouveaux (fluorures). *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXXI, p. 433; *Journ. Ph.*, (2), t. XII, p. 297.

## 1827.

**Berzelius.** — Tafel der Atomgewichte der einfachen Körper und deren Oxyde. *Pogg. Ann.*, t. X, p. 339.

**Ibid.** — Sur le fluorure de chrome. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. I, p. 137.

**Breithaupt.** — Flusssäure im Periklin, Petalit, Tetartin, Orthoklas, etc. *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 179.

**Dumas.** — Ueber einige Punkte in der Atomtheorie. *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 418.

**Ibid.** — Note sur quelques fluorures. *Ann. Min.*, (2), t. I, p. 112.

**Kuhlmann.** — Ueber das Verhalten des Flussspaths gegen wasserfreie Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. *Pogg. Ann.*, t. X, p. 618.

**G. Rose.** — Ueber die chemische Zusammensetzung der Apatite (Fluor isomorph mit Chlor). *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 212.

**1828.**

- Unverdorben.** — Sur le fluorure d'arsenic. *Ann. Min.*, (2), t. I, p. 112.  
**Ibid.** — Sur le fluorure de chrome. *Ann. Min.*, (2), t. I, p. 135.  
**Bonsdorf.** — Lettre à Gay-Lussac sur les fluorures. *Ann. Min.*, (2), t. III, p. 135.  
**G. Rose.** — Ueber einige neue Formen des regulären Krystallisations-systems (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. XII, p. 483.  
**Wöhler.** — Sur un fluorure de manganèse gazeux. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. XXXVII, p. 105 ; *Ann. Min.*, (2), t. III, p. 163.

**1830.**

- Pearsall.** — Ueber die Wirkung der Elektrizität auf die bei Erwärmung phosphorescirenden Mineralien. *Pogg. Ann.*, t. XX, p. 252.

**1833.**

- Ferrari.** — Nouveau gaz désinfectant (gaz fluoborique). *Journ. Ph.*, (2), t. XIX, p. 48.  
**H. Rose.** — Chromfluorid. *Lieb. Ann.*, t. VII, p. 168.

**1834.**

- Aimé.** — Notiz über Fluor. *Journ. prak. Chem.*, t. II, p. 469.

**1835.**

- Berzelius.** — Untersuchung über die Eigenschaften des Tellurs (Fluortellur). *Pogg. Ann.*, t. XXXII, p. 623.  
**Aimé.** — Note sur le fluor. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. LV, p. 443 ; *Ann. Min.*, (3), t. VII, p. 373.  
**Dumas et Pélignot.** — Fluorwasserstoffsaires Methylen. *Lieb. Ann.*, t. XV, p. 59.

**1836.**

- Baudrimont.** — Annonce de l'isolement du fluor. *C. R.*, t. II, p. 421 ; *Phil. Mag.*, (3), t. IX, p. 149 ; *Journ. prak. Chem.*, t. VII, p. 447.  
**Dumas et Pélignot.** — Nouvelles combinaisons du méthylène. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. LXI, p. 193.

**J. Knox and Th. Knox.** — On Fluorine. *Phil. Mag.*, (3), t. IX, p. 107; *Journ. prak. Chem.*, t. IX, p. 119.

**H. Rose.** — Des combinaisons du chrome avec le fluor et le chlore. *Ann. Chim. Ph.*, (2), t. LXI, p. 94; *Phil. Mag.*, (3), t. IX, p. 151.

**1837.**

**Lassaigne.** — Dépose un pli cacheté portant pour suscription: observations sur quelques composés du fluor. *C. R.*, t. IV, p. 913.

**1838.**

**J. Knox and Th. Knox.** — On fluorine. *Phil. Mag.*, (3), t. XII, p. 105.

**1839.**

**Brewster.** — On a new phenomenon of color in certain specimens of Fluor-spar. *Am. Journ. Sc.*, t. XXXV, p. 295.

**Bunsen.** — Ueber das Alkarsin und einige daraus entstehende Verbindungen (Fluorarsin). *Lieb. Ann.*, t. XXXI, p. 178.

**Rees.** — On the supposed existence of fluoric acid in animal matter. *Phil. Mag.*, (3), t. XV, p. 558.

**Wöhler.** — Analyse des Pyrochlors. *Pogg. Ann.*, t. XLVIII, p. 83.

**1840.**

**J. Knox.** — Researches on fluorine. *Phil. Mag.*, (3), t. XX, p. 175; *Journ. prak. Chem.*, t. XX, p. 172.

**Louyet.** — Dépose un pli cacheté renfermant le résultat de ses recherches sur le fluor et ses combinaisons. *Bl. Acad. Sc. Brux.*, (1), t. VII, p. 5.

**Rees.** — Ueber das Vorkommen des Fluors in thierischen Körpern. *Journ. prak. Chem.*, t. XIX, p. 446.

**Reinsch.** — Einige Versuche über die Wirkung der Flusspathsäure auf Alkohol und Terpentinöl. *Journ. prak. Chem.*, t. XIX, p. 314.

**1841.**

**Bunsen.** — Untersuchungen über die Kakodylreihe (Kakodylfluoride). *Lieb. Ann.*, t. XXXVII, p. 38.

- Daubrée.** — Sur les gisements, la composition et l'origine des amas de minerais d'étain. *C. R.*, t. XII, p. 854.
- Kuhlmann.** — Ueber verschiedene Stickstoffverbindungen. *Lieb. Ann.*, t. XXXIX, p. 320.
- Regnault.** — Specifische Wärme zusammengesetzter Körper. *Lieb. Ann.*, t. XL, p. 165.

**1842**

- H. Rose.** — Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und auf die Haloïdsalze. *Pogg. Ann.*, t. LV, p. 537; *Lieb. Ann.*, t. XLIV, p. 246.

**1843.**

- Berzelius.** — Einige Versuche, die Verschiedenheit in der chemischen Natur der Fluorborsäure und der Borfluorwasserstoffsäure zu bestimmen. *Pogg. Ann.*, t. LVIII, p. 503; *Lieb. Ann.*, t. XVI, p. 48.
- Bineau.** — Recherches sur les combinaisons de l'eau avec les acides (acide fluorhydrique). *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. VII, p. 272.
- Bunsen.** — Untersuchungen über die Kakodylreihe (Kakodylsuperfluoride). *Lieb. Ann.*, t. XLVI, p. 45.
- Schafhäütl.** — Chemisch-mineralogische Untersuchungen. *Lieb. Ann.*, t. XLVI, p. 344.

**1844.**

- Daubeny.** — On the occurrence of fluorine in recent as well as in fossil bones. *Phil. Mag.*, t. XXV, p. 122; *Chem. Soc. M.*, t. II, p. 97.
- H. B. Leeson.** — Abstract of a letter on the preparation of fluoride of iodine. *Chem. Soc.*, t. II, p. 162.
- Middleton.** — On fluorine in recent and fossil bones, and the source whence it is derived. *Phil. Mag.*, t. XXV, p. 119; *Chem. Soc.*, t. II, p. 134.

**1845.**

- Faraday.** — On the liquefaction and solidification of gases. *Phil. Trans.*, t. CXXXV, p. 155; *Pogg. Ann.*, t. LXIV, p. 467; *Lieb. Ann.*, t. LVI, p. 155.

- Scheerer.** — Beiträge zur Kenntniss norwegischer Mineralien (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. LXV, p. 286.
- Smith.** — Source of fluorine in fossil bones. *Am. Journ. Sc.*, t. XLVIII, p. 99.
- Wolff.** — Chemisch-mineralogische Notizen (Flussspath). *Journ. prak. Chem.*, t. XXXIV, p. 237.

**1846.**

- Dana.** — On the occurrence of fluor-spar, apatite and chondrodite in Limestone. *Am. Journ. Sc.*, (2), t. II, p. 88.
- Fresenius.** — Ueber die Löslichkeitsverhältnisse von einigen bei der quantitativen Analyse als Bestimmungsformen, etc. dienenden Niederschläge. *Lieb. Ann.*, t. LIX, p. 117.
- A. Laurent et J. Delbos.** — Sur la fluosilicanilide. *C. R.*, t. XXII, p. 697.
- Louyet.** — Démonstration expérimentale de l'oxygène des acides silicique et borique (action du fluorure d'argent). *C. R.*, t. XXII, p. 962.
- Ibid.** — Nouvelles recherches sur l'isolement du fluor, la composition des fluorures et le poids atomique du fluor. *C. R.*, t. XXIII, p. 960.
- Ibid.** — Écrit qu'il a au cours de ses recherches regardé comme pur un gaz mélangé de gaz nitreux. *C. R.*, t. XXIII, p. 1118.
- Quet et Colin.** — Recherches sur le fluor. *C. R.*, t. XXIII, p. 1067.
- Rogers.** — Fluoride of calcium in cannel coal. *Am. Journ. Sc.*, (2), t. II, p. 124.
- Wilson.** — On the solubility of fluoride of calcium in water, and its relation to the occurrence of fluorine in minerals and in recent and fossil plants and animals. *Am. Journ. Sc.*, (2), t. II, p. 114; *Am. Journ. Sc.*, t. XX, p. 233.

**1847.**

- Louyet.** — De la véritable nature de l'acide fluorhydrique. *C. R.*, t. XXIV, p. 434.
- Ibid.** — Recherches sur le fluor. *Journ. Ph.*, (3), t. XI, p. 300; *Lieb. Ann.*, t. LXIV, p. 239.



## 1851.

**De Senarmont.** — Künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien *Lieb. Ann.*, t. LXXX, p. 217.

**Aubrée, Millet et Leborgne.** — Présentent deux photographies obtenues rapidement à la lumière électrique au moyen du fluorure de brome comme accélérateur. *C. R.*, t. XXXIII, p. 501.

## 1852.

**Flückiger.** — Ueber die Fluorsalze des Antimons. *Lieb. Ann.*, t. LXXXIV, p. 248.

**Fresenius.** — Notizen über Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure. *Journ. prak. Chem.*, t. LVII, p. 315.

**H. Kopp.** — Ueber die Ausdehnung einiger fester Körper durch die Wärme (Flusspath). *Lieb. Ann.*, t. LXXXI, p. 46; *Pogg. Ann.*, t. LXXXVI, p. 157.

**Wilson.** — Ueber die Gegenwart von Fluor in den Stengeln der Gramineen, etc. *Journ. prak. Chem.*, t. LVII, p. 246.

**Ibid.** — On a new process for the detection of fluorine when accompanied by silica. *Chem. Soc.*, t. V, p. 151; *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. XXXVI, p. 364.

## 1853.

**Kenngott.** — Mineralogische Notizen. *Wien. Sitz. Ber.*, t. II, p. 16.

**Müller.** — Ueber die Palladamine (Fluor-palladamine). *Lieb. Ann.*, t. LXXXVI, p. 364.

**Städeler.** — Gefässe zur Aufbewahrung der Flusssäure. *Lieb. Ann.*, t. LXXXVI, p. 137.

## 1854.

**Bouquet.** — Étude chimique des eaux minérales et thermales de Vichy, Cusset, Vaisse, Hauterive, etc. (Présence du fluor dans l'eau de Vichy). *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. XLII, p. 300.

**Forchhammer.** — Ueber die Einwirkung des Kochsalzes bei der Bildung der Mineralien. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 568.

**Fremy.** — Recherches sur les fluorures. *C. R.*, t. XXXVIII, p. 303.  
*Journ. Ph.*, (3), t. XXV, p. 241; *Journ. prak. Chem.*, t. LXII, p. 6.  
*Lieb. Ann.*, t. XCII, p. 246.

**Maumené.** — Expérience pour déterminer l'action des fluorures sur l'économie animale. *C. R.*, t. XXXIX, p. 538 et 600.

**Sainte-Claire Deville et Fouqué.** — Mémoire sur les pertes qu'éprouvent les minéraux par la chaleur. Détermination de leur nature et de leur quantité principalement en ce qui concerne le fluor. *C. R.*, t. XXXVIII, p. 317; *Journ. prak. Chem.*, t. LXII, p. 78.

## 1855.

**Deport.** — Reexamination of American Minerals (fluor-spar). *Am. Journ. Sci.*, (2), t. XX, p. 251.

**Fremy.** — Décomposition des fluorures au moyen de la pile. *C. R.*, t. XL, p. 966; *Journ. Ph.*, t. XXVII, p. 401; *Journ. prak. Chem.*, t. LXVI, p. 118.

**Hermann.** — Untersuchungen über Ilmenium, Niobium und Tantal (Fluopyrochlor). *Journ. prak. Chem.*, t. LXV, p. 77.

**Jenensch.** — Fluor in Kalkspath und Aragonit. *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 160.

## 1856.

**Briegleb.** — Ueber die Einwirkung des phosphorsauren Natrons auf Fluorspath in der Glühhitze. *Lieb. Ann.*, t. XCVII, p. 95; *Journ. prak. Chem.*, t. LXVIII, p. 307.

**Fremy.** — Recherches sur les fluorures. *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. XLVII, p. 3.

**Hermann.** — Untersuchungen über Niobium (Fluopyrochlor). *Journ. prak. Chem.*, t. LXVIII, p. 96.

**Nickles.** — Presence du fluor dans le sang. *C. R.*, t. XLIII, p. 885.

**Pithek.** — Adresse une note sur les resultats auxquels il est arrivé en repetant les expériences de M. Fremy sur les fluorures. *C. R.*, t. XLII, p. 1175.

**H. Rose.** — Ueber die Verbindungen des Tantals mit Fluor. *Journ. prak. Chem.*, t. LXIX, p. 468.

- De Senarmont.** — Remarques au sujet du mémoire de H. Sainte-Claire Deville. *C. R.*, t. XLII, p. 52.
- H. Sainte-Claire Deville.** — Préparation et propriétés du fluorure d'aluminium. *C. R.*, t. XLII, p. 49; *Journ. prak. Chem.*, t. LXVII, p. 364.
- Ibid.** — De quelques affinités spéciales. Mémoire sur des faits nouveaux concernant l'iodure d'argent et les fluorures métalliques. *C. R.*, t. XLIII, p. 970.
- Stromeyer.** — Ueber die quantitative Bestimmung der Borsäure. *Lieb. Ann.*, t. C, p. 92.
- Tissier.** — Note sur la transformation du fluorure double d'aluminium et de sodium en aluminat de soude. *C. R.*, t. XLIII, p. 102.

**1857.**

- Hermann.** — Untersuchungen über Tantal (Fluortantal-Fluorkalium). *Journ. prak. Chem.*, t. LXX, p. 158.
- Nicklès.** — Recherche du fluor. Action des acides sur le verre. *C. R.*, t. XLIV, p. 679; *Journ. Ph.*, (3), t. XXXI, p. 334.
- Ibid.** — Présence du fluor dans les eaux minérales de Plombières, de Vichy et de Contrexéville. *C. R.*, t. XLIV, p. 783; *Journ. Ph.*, (3), t. XXXII, p. 50 et 269.
- Ibid.** — Sur l'acide sulfurique fluorifère et sur sa purification. *C. R.*, t. XLV, p. 250.
- Ibid.** — Recherches sur la diffusion du fluor. *C. R.*, t. XLV, p. 331.
- Sainte-Claire Deville.** — Ueber das Jodsilber und die Fluormetalle. *Journ. prak. Chem.*, t. XXXI, p. 293.
- Wilson.** — On M. Nicklès claim to be the discoverer of Fluorine in the blood. *Phil. Mag.*, (4), t. XIII, p. 162.

**1858.**

- Knop.** — Ueber einige neue Verbindungen des Fluorkiesels. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXIV, p. 41.
- Marignac.** — Sur l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates et sur le poids atomique du silicium. *C. R.*, t. XLVI, p. 854; *Journ. prak. Chem.*, t. LXXIV, p. 161.

- Nicklès.** — Recherches sur la diffusion du fluor. *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. LIII, p. 433 ; *Journ. Ph.*, (3), t. XXXIV, p. 113 et 185.
- Pfaff.** — Untersuchungen über die Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. CIV, p. 182.
- Sainte-Claire Deville et Caron.** — Mémoire sur l'apatite et la wagnérite. *C. R.*, t. XLVII, p. 985.
- Schönbein.** — Ueber den riechenden Flussspath von Wölsendorf in Bayern. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXIV, p. 325.
- Tissier.** — Recherches sur la composition des aluminates déduite de celle des fluorures. *Rép. Chim.*, t. I, p. 289.

**1859.**

- Briegleb.** — Verbesserter Apparat zur Darstellung von chemisch-reiner Fluorwasserstoffsäure. *Lieb. Ann.*, t. CXI, p. 380.
- Dumas.** — Mémoire sur les équivalents (fluor). *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. LV, p. 129.
- Luboldt.** — Darstellung der Fluorwasserstoffsäure aus Kryolith. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXVI, p. 330.
- Nicklès.** — Adresse un opuscule intitulé : Recherches sur la diffusion du fluor. *C. R.*, t. XLVIII, p. 637.
- M. Rose.** — Ueber die Verbindungen des Unterniobs mit Chlor und Fluor. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXVIII, p. 183.
- Schafhäütl.** — Ueber den blauen Stinkfluss von Wölsendorf in der Oberpfalz. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXVI, p. 129.
- Tissier.** — Recherche sur la composition des aluminates déduite de celle des fluorures. *C. R.*, t. XLVIII, p. 627.

**1860.**

- Finkener.** — Sur le fluorure de mercure. *Journ. Ph.*, (3), t. XXXVIII, p. 158.
- Hofmann.** — Zersetzung von Gasen durch elektrisches Glühen (Fluorsilicium). *Journ. prak. Chem.*, t. LXXX, p. 322.
- Horstmar.** — Ueber das Fluor in der Asche von *Lycopodium clavatum*. *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 339.

- De Luca.** — Recherches sur le fluorure de calcium de la Toscane et sur l'équivalent du fluor. *C. R.*, t. L, p. 299.
- Marchand.** — Sur la présence du fluor dans les eaux. *Journ. Ph.*, (3), t. XXXVIII, p. 130.
- Marignac.** — Recherches sur les fluozirconates et sur la formule de la zircone. *C. R.*, t. L, p. 952; *Journ. prak. Chem.*, t. LXXX, p. 426.
- Méne.** — Note sur la présence du fluor dans les eaux et le moyen d'en constater sûrement la présence. *C. R.*, t. L, p. 731; *Journ., Ph.*, (3), t. XXXVII, p. 431.
- Nicklès.** — Sur la recherche du fluor. *Journ. Ph.*, (3), t. XXXVIII, p. 182.
- Roscoe.** — On the composition of the aqueous acids of constant boiling point. *Chem. Soc.*, t. XIII, p. 162.
- H. Rose.** — Nouveau procédé pour l'attaque des silicates. *Rép. Chim.*, p. 16.
- Schönbein.** — Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXX, p. 280.
- Schrötter.** — Ueber das Vorkommen des Ozons im Mineralreiche (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 562.

## 1861.

- Finkener.** — Ueber Quecksilberoxyfluorid und Quecksilberfluorid. *Zeit. Chem.*, t. IV, p. 21.
- Hermann.** — Untersuchungen über Didym-, Lanthan-Cerit und Lanthano-Cerit (Fluorlanthan). *Journ. prak. Chem.*, t. XXXII, p. 400.
- Horstmar.** — Ueber die Notwendigkeit des Lithions und des Fluorkaliums zur Fruchtbildung der Gerste. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIV, p. 140.
- De Luca.** — Recherches sur le fluorure de calcium de la Toscane et sur l'équivalent du fluor. *Journ. Ph.*, t. XXXIX, p. 193.
- Marignac.** — Ueber das Fluorzirkon und seine Verbindungen. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIII, p. 201.
- Ibid.** — Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates (formule de la zircone). *Rép. Chim.*, p. 39.

**Phipson.** — Note on fluorine. *Chem. News*, t. IV, p. 215.

**Sainte-Claire Deville.** — Sur l'analyse de quelques minerais argileux. *Ann. Chim. Ph.*, (3), t. LXI, p. 241 ; *Chem. News*, t. IV, p. 255.

**Schönbein.** — Ueber das Vorkommen des freien positiv-activen Sauerstoffes in dem Wölsendorfer Flussspath. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIII, p. 95.

### 1862.

**Borodine.** — Faits pour servir à l'histoire des fluorures et préparation du fluorure de benzoyle. *C. R.*, t. LV, p. 553 ; *Rép. Chim.*, p. 334 ; *Zeit. Chem.*, t. V, p. 577 ; *Chem. News*, t. VI, p. 267.

**Kammerer.** — Ueber Brom- und Jodsäure, sowie über Fluor. *Zeit. Chem.*, t. V, p. 435 ; *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXV, p. 452.

**Knop et Wolf.** — Nouveaux réactifs applicables à l'analyse des métaux alcalins. *Journ. Ph.*, (3), t. XLII, p. 169 ; *Chem. News*, t. VI, p. 301.

**Marignac.** — Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *C. R.*, t. LV, p. 888.

**Pfaundler.** — Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen. *Zeit. Chem.*, t. V, p. 698 et 725.

**Seguin.** — Sur le spectre de l'étincelle électrique dans les gaz composés, en particulier dans le fluorure de silicium. *C. R.*, t. LIV, p. 933 ; *Chem. News*, t. VI, p. 282.

**Tissier.** — Ueber Aluminate und Fluorüre. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXV, p. 429.

### 1863.

**Borodine.** — Zur Geschichte der Fluorverbindungen und über das Fluorbenzoyl. *Lieb. Ann.*, t. CXXVI, p. 58.

**Chydenius.** — Ueber die Thorerde und deren Verbindungen (Fluorthorium). *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 467.

**Fresenius.** — Chemische Analyse anorganischer Körper (Fluorthorium). *Zeit. an. Chem.*, t. II, p. 366.

**P. Hautefeuille.** — De la reproduction du rutile, de la brookite et de leurs variétés ; protofluorure de titane. *C. R.*, t. LVII, p. 148 ; *Rép. Chim.*, p. 558.

- Kammerer.** — Note sur les acides bromique et iodique et sur le fluor. *Rép. Chim.*, p. 3.
- Kenngott.** — Ueber die Zusammensetzung des Apophyllit. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 449.
- Marignac.** — Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Journ. prak. Chem.*, p. 83.
- Ibid.** — Recherches sur les acides silicotungstiques et sur la constitution de l'acide tungstique. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XX, p. 5; *Lieb. Ann.*, t. CXXV, p. 362.
- Pfaundler.** — Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 135.
- Schönbein.** — Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes, etc. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 7; *Rép. Chim.*, p. 547.
- Tissier.** — Action de la magnésie sur les fluorures alcalins. *C. R.*, t. LVI, p. 848; *Chem. News*, t. VII, p. 245.

**1864.**

- Gibbs.** — Ueber die Anwendung des Fluorwassertoff-Fluorkaliums in der Analyse. *Zeit. an. Chem.*, t. III, p. 399; *Chem. News*, t. X, p. 37 et 49.
- Hautefeuille.** — Ueber die Nachbildung des Rutils und Brookits. *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 220.
- Joy.** — Ueber die Beryllerde (Zersetzung durch Fluorammonium). *Journ. prak. Chem.*, t. XCII, p. 230.
- Kobell.** — Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors in Eisen-Mangan-Phosphaten, etc. *Journ. prak. Chem.*, t. XCII, p. 385.
- Kuhlmann.** — Sur le fluorure de thallium. *C. R.*, t. LVIII, p. 1037; *Chem. News*, t. X, p. 37.
- Popp.** — Untersuchung über die Yttererde (Yttriumfluoride). *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 190.
- Stolba.** — Sur les fluosilicates. Action de l'acide fluorhydrique sur le cristal de roche. *Journ. prak. Chem.*, t. XC, p. 193; *Journ. Ph.*, (3), p. 276; *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 177.

- Stolba.** — Ueber das Kieselfluorlithium. *Journ. prak. Chem.*, t. XCI, p. 456; *Journ. Ph.*, (3), t. XLVI, p. 75.
- Strengé.** — Ueber das fluorochromsaure Kali, eine neue Fluorverbindung. *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 225; *Journ. Ph.*, (3), t. XLV, p. 359.
- Weber.** — Sur quelques nouvelles combinaisons du titane. *Journ. prak. Chem.*, t. XC, p. 212; *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 184.
- Werther.** — Ueber Silicatanalysen. *Journ. prak. Chem.*, t. XCI, p. 322.

## 1865.

- Arnot.** — On the estimation of phosphates and the detection of fluorine in coprolites. *Chem. News*, t. XI, p. 49.
- Buchner.** — Ueber das Fluorhallium. *Journ. prak. Chem.*, t. XCVI, p. 404.
- Delafontaine.** — Sur la composition des molybdates alcalins (fluoxymolybdates). *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXIII, p. 5; *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 261; *Journ. Ph.*, t. XCV, p. 145.
- Diacon.** — Recherches sur l'influence des éléments électronégatifs sur le spectre des métaux (spectre des fluorures). *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. VI, p. 19.
- Gibbs.** — Ueber die Anwendung des Fluorwasserstoff-Fluorkalium in der Analyse. *Zeit. Chem.*, t. VIII, p. 16.
- P. Hautefeuille.** — Étude sur la reproduction des minéraux titanifères. Action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de titanates et de fluoritanates. *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. IV, p. 134.
- Kobell.** — Sur le dosage du fluor dans les phosphates de fer et de manganèse. *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 70.
- Kuhlmann.** — Sur le fluorure de thallium. *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 57.
- Marignac.** — Ueber Wolframsäure, Fluorwolframsäure und Kieselwolframsäure. *Journ. prak. Chem.*, t. XCIV, p. 356.
- Müller.** — Chemische Mittheilungen (Flusssäureapparat, etc.). *Journ. prak. Chem.*, t. XCV, p. 51.
- Renault.** — Action de la lumière sur quelques sels haloïdes de cuivre (fluorures). *C. R.*, t. LIX, p. 558; *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 157.

- Kammerer**. — Note sur les acides bromique et iodique et sur le fluor. *Rép. Chim.*, p. 3.
- Kenngott**. — Ueber die Zusammensetzung des Apophyllit. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 449.
- Marignac**. — Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Journ. prak. Chem.*, p. 83.
- Ibid.** — Recherches sur les acides silicotungstiques et sur la constitution de l'acide tungstique. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XX, p. 5; *Lieb. Ann.*, t. CXXV, p. 362.
- Pfaundler**. — Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 135.
- Schönbein**. — Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes, etc. *Journ. prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 7; *Rép. Chim.*, p. 547.
- Tissier**. — Action de la magnésie sur les fluorures alcalins. *C. R.*, t. LVI, p. 848; *Chem. News*, t. VII, p. 245.

**1864.**

- Gibbs**. — Ueber die Anwendung des Fluorwassertoff-Fluorkaliums in der Analyse. *Zeit. an. Chem.*, t. III, p. 399; *Chem. News*, t. X, p. 37 et 49.
- Hautefeuille**. — Ueber die Nachbildung des Rutils und Brookits. *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 220.
- Joy**. — Ueber die Beryllerde (Zersetzung durch Fluorammonium). *Journ. prak. Chem.*, t. XCII, p. 230.
- Kobell**. — Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors in Eisen-Mangan-Phosphaten, etc. *Journ. prak. Chem.*, t. XCII, p. 385.
- Kuhlmann**. — Sur le fluorure de thallium. *C. R.*, t. LVIII, p. 1037; *Chem. News*, t. X, p. 37.
- Popp**. — Untersuchung über die Yttererde (Yttriumfluoride). *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 190.
- Stolba**. — Sur les fluosilicates. Action de l'acide fluorhydrique sur le cristal de roche. *Journ. prak. Chem.*, t. XC, p. 193; *Journ. Ph.*, (3), p. 276; *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 177.

**Tessié du Mothay et Maréchal.** — Production chimique de gravures mates sur cristal et sur verre. *C. R.*, t. LXII, p. 301.

**Wyrouboff.** — Sur les substances colorantes des fluorines. *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 334.

### 1867.

**Hoffmann.** — Aufschliessung der Silicate mit Fluorammonium, etc. *Zeit. an. Chem.*, t. VI, p. 366.

**Marignac.** — Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXVIII, p. 5; *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. X, p. 371; *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 323; *Journ. prak. Chem.*, t. C, p. 398; *Zeit. Chem.*, t. X, p. 111.

**Nicklès.** — Sur de nouvelles combinaisons manganiques (fluorure). *C. R.*, t. LXV, p. 107; *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 408.

**Prat.** — Recherches sur la constitution chimique des composés fluorés et sur l'isolement du fluor. *C. R.*, t. LXV, p. 345 et 511; *Journ. Ph.*, (4), t. VI, p. 253; *Zeit. Chem.*, t. X, p. 698.

**Schiff.** — Untersuchungen über die Borsäureäther. *Lieb. Ann. Sup.*, t. V, p. 172.

**Stolba.** — Bestimmung des Wassergehaltes krystallisirter Kieselfluorverbindungen. *Journ. prak. Chem.*, t. CI, p. 157.

**Ibid.** — Ueber das Kieselfluorrubidium. *Journ. prak. Chem.*, t. CII, p. 1.

**Ibid.** — Ueber das krystallisirte Kieselfluorkupfer. *Jour. prak. Chem.*, t. CII, p. 7.

### 1868.

**H. Caron.** — De l'emploi du fluorure de calcium pour l'épuration des minerais de fer phosphoreux. *C. R.*, t. LXVI, p. 744.

**H. Chance.** — On the manufacture of glass (employment of neutral fluorides of the alkalies for etching upon glass). *Chem. Soc.*, t. XXI, p. 256.

**Clarke.** — Neues Verfahren bei Mineralanalysen (Fluornatrium). *Journ. prak. Chem.*, t. CV, p. 246.

- Gills.** — Ueber Prat's angebliche Zerlegung des Fluors. *Zeit. Chem.*, t. XI, p. 660.
- Delafontaine.** — Ueber die Fluoroxymolybdän-Verbindungen. *Zeit. Chem.*, t. XI, p. 106.
- Jean.** — Note sur la fabrication du phosphate de soude et du fluorure de sodium. *C. R.*, t. LXVI, p. 801 et 918.
- Kenngott.** — Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale (Fluorit). *Journ. prak. Chem.*, t. CIII, p. 304.
- Marignac** — Ueber einige Fluordoppelsalze des Antimons und des Arsens. *Lieb. Ann.*, t. CXLV, p. 237.
- Mohr.** — Ueber das Aufschliessen der Silicate durch Fluorverbindungen. *Zeit. an. Chem.*, t. VII, p. 291.
- Nicklès.** — Fluorure manganosomanganique. *C. R.*, t. LXVII, p. 448; *Journ. prak. Chem.*, t. CV, p. 10.
- Ibid.** — Les nouveaux fluosels et leurs usages. *Rev. Sc.*, t. V, p. 390.
- Prat.** — On the chemical Constitution of fluorine compounds and on the isolation of fluorine. *Chem. News*, t. XVII, p. 20.
- Preis.** — Ueber das Kieselfluorcäsium. *Journ. prak. Chem.*, t. CIII, p. 410.
- Stolba.** — Studien über das Kieselfluorkalium. *Journ. prak. Chem.*, t. CIII, p. 396.

## 1869.

- Avery.** — Decomposition of refractory silicates by fluorides in the wet way. *Chem. News*, t. XIX, p. 270.
- Gore.** — On hydrofluoric acid. *Phil. Trans.*, t. CLIX, p. 173; *Proc. Roy. Soc.*, t. XVII, p. 256; *Chem. Soc.*, t. XXII, p. 368; *Chem. News*, t. XIX, p. 74; *Journ. prak. Chem.*, t. CVI, p. 437 et t. CVII, p. 220.
- Ibid.** — On silver fluoride. *Roy. Soc. Proc.*, t. XVIII, p. 157.
- Horsford.** — Ueber den Fluorgehalt des menschlichen Gehirns. *Lieb. Ann.*, t. CXLIX, p. 202.
- Klatzo.** — Recherches sur la glucine. *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XXXIV, p. 354; *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 131; *Journ. prak. Chem.*, t. CVI, p. 227.

- Nicklès.** — Sur quelques réactions particulières aux fluorures alcalins. *Journ. Ph.*, (4), t. IX, p. 273.
- Ibid.** — Fluorure double à base de fer et sodium. *Jour. Ph.*, (4), t. XI, p. 14.
- Rammelsberg.** — Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs (Tantalfluorid- und Doppelfluorür). *Journ. prak. Chem.*, t. CVII, p. 340, et t. CVIII, p. 80.
- Ibid.** — Ueber die chemische Zusammensetzung der Turmaline. *Journ. prak. Chem.*, t. CVIII, p. 174.
- Richters.** — Sur l'emploi du fluorure de calcium à la place de la chaux dans la fabrication du verre. *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 78; *Ding. polyt. J.*, t. CXCI, p. 301.
- Streit und Frantz.** — Ueber Gewinnung reiner Titansäure, sowie über ihre Trennung von Zirkon und Eisen. *Journ. prak. Chem.*, t. CVIII, p. 66.
- Thomsen.** — Thermochemische Untersuchungen (Fluorwasserstoffsäure). *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 201.

**1870.**

- Gore.** — On fluorides of silver. *Phil. Trans.*, t. CLX, p. 227; *Phil. Mag.*, (4), t. XXXIX, p. 374; *Roy. Soc. Proc.*, t. XIX, p. 235; *Zeit. Chem.*, t. XIII, p. 145.
- P. Guyot.** — Dosage volumétrique des fluorures solubles. *C. R.*, t. LXXI, p. 274.
- Schmitt und Gehren.** — Ueber Fluorbenzoësäure und Fluorbenzol. *Journ. prak. Chem.*, (n. f), t. I, p. 394; *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 307.
- Thomsen.** — Thermochemische Untersuchungen (Fluorkieselsäure). *Pogg. Ann.*, t. CXXXIX, p. 217.
- Ibid.** — Ueber die Constitution der Kieselsäure und der Flusssäure in wässriger Lösung. *D. chem. G.*, t. III, p. 593.

**1871.**

- Ditte.** — Sur les spectres de métalloïdes des familles du soufre, du chlore et de l'azote. *C. R.*, t. LXXIII, p. 623 et 738; *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 229.

- Forster.** — Notiz zur Kenntniss der Phosphorescenz durch Temperaturerhöhung (Fluorcalcium). *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 658.
- Gore.** — On Silver fluoride. *Ph. Trans.*, t. CLXI, p. 321; *Phil. Mag.*, (4), t. XLI, p. 309; *Roy. Soc. Proc.*, t. XX, p. 70; *Chem. News*, t. XXIII, p. 13.
- P. Guyot.** — Dosage de l'acide phosphorique. *C. R.*, t. LXXIII, p. 273.
- Moissenet.** — Sur une nouvelle espèce minérale rencontrée dans le gîte d'étain de Montebbras (fluophosphate d'alumine, soude et lithine). *C. R.*, t. LXXIII, p. 327.
- Pisani.** — Analyse de l'amblygonite de Montebbras (Creuse). *C. R.*, t. LXXIII, p. 1479.
- Schmitt und Gehren.** — Sur l'acide fluobenzoïque et la fluobenzine. *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. XXIII, p. 113; *Chem. Soc.*, t. XXIV, p. 368.
- Schultz-Sellack.** — Verbindungen der Haloïdsalze und Salpetersäuresalze. *D. chem. G.*, t. IV, p. 113.

## 1872.

- Atterberg.** — Sur les combinaisons bromées du molybdène. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 22.
- Becquerel.** — Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'uranium phosphorescents (fluorure). *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. XXVII, p. 553.
- Cleve et Hoegland.** — Sur les combinaisons de l'yttrium et de l'erbium. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 193.
- Hagenbach.** — Versuche über Fluorescenz (Flussspath). *Pogg. Ann.*, t. CXLVI, p. 391.
- Pisani.** — Analyse de l'amblygonite d'Hébron (Maine). *C. R.*, t. LXXV, p. 79.
- Rammelsberg.** — Ueber den Amblygonit von Montebbras. *D. chem. G.*, t. V, p. 78.
- Stolba.** — Sur le fluoborate de potassium. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 309.
- Ibid.** — Sur l'emploi du fluosilicate de sodium dans l'analyse. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 452; *Zeit. an. Chem.*, t. XI, p. 199.

**Troost et Hautefeuille.** — Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium (analogie avec les fluorures). *C. R.*, t. LXXV, p. 1819; *Lieb. Ann.*, t. CLXII, p. 292.

### 1873.

**Marignac.** — Notice chimique et cristallographique sur quelques sels de glucine et des métaux de la célite (fluorure). *Arch. Sc. Ph. Nat.*, t. XLVI, p. 193; *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. XXX, p. 45; *Bull. Soc. Chim.*, t. XX, p. 81.

**G. Salet.** — Sur les spectres des métalloïdes. *Ann. Chim. Ph.*, (4), t. XXVIII, p. 34.

**Scheerer und Drechsel.** — Künstliche Darstellung von Flussspath. *Journ. prak. Chem.*, (n. f.), t. VII, p. 63; *Gazz. Chim. Ital.*, t. III, p. 318.

### 1874.

**Atterberg.** — Sur les combinaisons du glucinium (fluosilicate). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 160.

**Basarow.** — Sur l'acide fluoxyborique et ses sels. *C. R.*, t. LXXVIII, p. 1698, et t. LXXIX, p. 483; *D. chem. G.*, t. VII, p. 1121.

**Cleve.** — Recherches sur le didyme, le thorium et le lanthane (fluorures, fluocarbonates). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 118, 201 et 246.

**Friedel.** — Action du sulfate d'aluminium sur le fluorure de calcium. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 241.

**Hagemann et Jörgensen.** — De l'emploi des fluorures dans la fabrication du verre. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 570; *Ding. polyt.* t. CCXIII, p. 221.

**Jolin.** — Sur les combinaisons du cérium (fluorure). *Bull. Soc. Chim.* t. XXI, p. 344.

**Mac-Ivor.** — On arsenic fluoride. *Chem. News*, t. XXX, p. 169.

**Marignac.** — Recherches sur la diffusion simultanée de quelques sels. *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. II, p. 567.

**Radominski.** — Sur un phosphate de cérium renfermant du fluor. *C. R.*, t. 78, p. 764; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 3 et 293.

**Topsoe et Christiansen.** — Recherches optiques sur quelques séries de substances isomorphes (fluosilicates d'ammoniaque, cuivre, nickel, etc.). *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. I, p. 22.

**1875.**

**Bischof.** — The clear etching of glass with hydrofluoric acid, etc. *Chem. Soc.*, t. XXVIII, p. 1299; *Ding. polyt. J.*, t. CCXV, p. 129.

**Ditte.** — Dosage de l'acide borique. Sa séparation d'avec la silice et le fluor. *C. R.*, t. LXXX, p. 561.

**Joly.** — Sur les oxyfluorures de niobium et de tantale. *C. R.* t. LXXXI, p. 1266.

**Klippert.** — Ueber die Einwirkung von Fluorsilicium auf Natriumäthylat. *D. chem. G.*, t. VIII, p. 713.

**Mac-Ivor.** — On the fluorides of arsenic and phosphorus. *Chem. News*, t. XXXII, p. 258.

**1876.**

**Glatzel.** — Ueber die bei der Lösung des Titanmetalls in Säuren entstehende Oxydationsstufe und einige neue Verbindungen des Titans (Fluortitan). *D. chem. G.*, t. IX, p. 1835.

**Kern.** — On the nature and reactions of some silver compounds (silver silicofluoride). *Chem. News*, t. XXXIII, p. 35.

**Mylius.** — Chlorine, Bromine, Iodine and Fluorine. *Chem. News*, t. XXXIII, p. 244.

**Nordenskiöld.** — Crystallographic and chemical investigation of some minerals containing fluorine From Ivitule, Greenland. *Chem. Soc.*, t. XXX, p. 384.

**Thorpe.** — On Phosphorus pentafluoride. *Roy. Soc. Proc.*, t. XXV, p. 122; *Lieb. Ann.*, t. CLXXII, p. 201.

**Troost et Hautefeuille.** — Recherches sur le silicium, ses sous-fluorures, ses sous-chlorures et ses oxychlorures. *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. VII, p. 452.

**1877.**

**Berthelot.** — Sur la formation et la décomposition des composés binaires par l'électrolyse (fluorures de bore et de silicium). *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. X, p. 71.

**Paterno.** — Sopra taluni composti organici fluorurati. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XI, p. 90.

**Schulze.** — Sur l'oxydation des sels halogènes. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 173; *Journ. prak. Chem.*, (n. f.), t. XXI, p. 407.

**Young.** — Note on the formation of an Alcoholic fluoride. *Chem. Soc.*, t. XXXIX, p. 489.

### 1882.

**Berthelot.** — Sur les limites de l'électrolyse (fluorure de potassium). *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. XXVII, p. 98.

**Paterno e Oliveri.** — Ricerche sui tre acidi fluobenzoinici isomeri e sugli acidi fluotoluico e fluoanisico. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XII, p. 85; *Chem. Soc.*, t. XLII, p. 613.

**Sapper.** — Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether. *Lieb. Ann.*, t. CCXI, p. 178.

### 1883.

**Guntz.** — Chaleur de formation des fluorures de potassium. *C. R.*, t. XCVII, p. 256; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 265.

**Ibid.** — Étude thermique de la dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau. *C. R.*, t. XCVI, p. 1659; *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 54.

**Ibid.** — Chaleur de neutralisation par l'acide fluorhydrique des bases alcalines et alcalino-terreuses. *C. R.*, t. XCVII, p. 1483.

**Ibid.** — Sur les fluorures de sodium. *C. R.*, t. XCVII, p. 1558.

**Kessler.** — Sur un procédé de durcissement des pierres calcaires tendres au moyen des fluosilicates à base d'oxydes insolubles. *C. R.*, t. XCVI, p. 1317.

**Klein.** — Sur l'isomorphisme de masse (fluosels). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 11.

**Paterno e Oliveri.** — Fluorobenzina e fluorotoluene. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XIII, p. 533; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 83.

**Sarasin.** — Indice de réfraction du spath fluor. *C. R.*, t. XCVII, p. 850.

**Scheurer-Kestner.** — Note sur l'industrie de la soude (présence du fluor dans les lessives de soude brutes). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 413.

**Smithells.** — On some fluorine compounds of uranium. *Chem. Soc.*, t. XLIII, p. 125.

**1884.**

**Balbiano.** — Sopra alcuni fluorati del rame ed un ossifluorure cuprammonico. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XIV, p. 74.

**Berthelot.** — Sur la chaleur de formation des fluorures. *C. R.*, t. XCVIII, p. 61.

**Berthelot et Guntz.** — Sur les déplacements réciproques entre l'acide fluorhydrique et les autres acides. *C. R.*, t. XCVIII, p. 395.

**Ibid.** — Équilibre entre les acides chlorhydrique et fluorhydrique. *C. R.*, t. XCVIII, p. 463.

**Coppola.** — Transformazione degli acidi fluobenzoici nell'organismo animale. *Gazz. Chim. Ital.*, t. VIII, p. 521; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 489.

**Ditte.** — Recherches sur l'uranium. Action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'uranium. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. I, p. 338.

**Ibid.** — Sur les apatites fluorées. *C. R.*, t. XCIX, p. 792 et 967.

**Gonnard.** — Sur un phénomène de cristallogénie à propos de la fluorine de la roche Cornet, près de Pontgibaud (Puy-de-Dôme). *C. R.*, t. XCIX, p. 1136.

**Gore.** — Electrolysis of fluoride, chlorate and perchlorate of silver. *Chem. News*, t. I, p. 150.

**Guntz.** — Sur le fluorure d'antimoine. *C. R.*, t. XCVIII, p. 300.

**Ibid.** — Recherches sur le fluorhydrate de fluorure de potassium et sur ses états d'équilibre dans les dissolutions. *C. R.*, t. XCVIII, p. 428.

**Ibid.** — Chaleur de formation des fluorures d'argent, de magnésium et de plomb. *C. R.*, t. XCVIII, p. 819.

**Ibid.** — Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. III, p. 5; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 110 et 168.

**Juptner.** — Die Fluormineralien. *Chem. Zeit.*, t. VIII, p. 755.

**Moissan.** — Sur le trifluorure de phosphore. *C. R.*, t. XCIX, p. 655; *Journ. Ph.*, t. X, p. 187; *Journ. prak.*, (n. f.), t. XXX, p. 142.

- Moissan.** — Sur le trifluorure d'arsenic. *C. R.*, t. XCIX, p. 874; *Journ. prak. Chem.*, (n. f.), t. XXX, p. 317.
- Ibid.** — Action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. *C. R.*, t. XCIX, p. 970.
- Olszewski.** — Bestimmung der Erstarrungstemperatur einiger Gase und Flüssigkeiten (Fluorsilicium). *Monat. Chem.*, t. V, p. 127.
- Smith.** — Minerals from Lehigh county (fluorite). *Amer. Chem. Journ.*, t. V, p. 272.
- Tommasi.** — Sur la chaleur de formation de quelques composés solubles et sur la loi des constantes thermiques. *C. R.*, t. XCVIII, p. 44; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 537.
- Truchot.** — Étude thermique des fluosilicates alcalins. *C. R.*, t. XCVIII, p. 1330.
- Vilber.** — Zur Reinigung des Fluorammoniums. *Zeit. an. Chem.*, t. XXIII, p. 537; *Amer. chem. Journ.*, t. V, p. 389.
- Vivier.** — Analyse de l'apatite de Lograzan. *C. R.*, t. XCIX, p. 709.

**1885.**

- Ampère.** — Lettres d'Ampère à Davy sur le fluor (Publication posthume). *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. IV, p. 5.
- Balbiano.** — Sur quelques composés fluorés du cuivre et sur l'oxyfluorure de cuprammonium. *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIV, p. 264.
- Berthelot.** — Recherches sur le fluorure phosphoreux. *C. R.*, t. C., p. 81; *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. VI, p. 358; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 260.
- Gore.** — Effect of heat on the fluo-chromates of ammonium and potassium. *Chem. News*, t. LII, p. 15.
- Griess.** — Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. Kurze Notizen vermischten Inhalts. *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 960.
- Hempel.** — Apparat zur Darstellung von Fluorwasserstoff- und Kieselfluorwasserstoffsäure. *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 1438.
- Moissan.** — Sur une nouvelle préparation du trifluorure de phosphore et sur l'analyse de ce gaz. *C. R.*, t. C, p. 272.
- Ibid.** — Sur le produit d'addition  $PF_3 Br_2$  obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. *C. R.*, t. C, p. 1348

- Moissan.** — Sur la préparation et les propriétés physiques du pentafluorure de phosphore. *C. R.*, t. CI, p. 1490.
- Tammann.** — Ueber den Nachweis und die Bestimmung des Fluors. *Zeit. an. Chem.*, t. XXIV, p. 328.
- Truchot.** — Étude thermochimique du fluosilicate d'ammoniaque. *C. R.*, t. C, p. 794.
- Wingard.** — Vesuvische Humite, Chondrodit von Nyakopparberg, etc. (Directe Fluorbestimmung). *Zeit. an. Chem.*, t. XXIV, p. 344.

**1886.**

- H. Behrens.** — Microchemical analysis of minerals. Test for fluorine. *Chem. News*, t. LIV, p. 301.
- Brühl.** — Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln (Flussspath). *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVI, p. 282.
- Chapman.** — A new and simple method for estimating fluorine, especially applicable to commercial phosphates. *Chem. News*, t. LIV, p. 287.
- Christensen.** — Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors. *Journ. prak. Chem.*, (n. f.), t. XXXV, p. 41.
- Debray.** — Rapport fait au nom de la section de chimie sur les recherches de M. Moissan relatives à l'isolement du fluor. *C. R.*, t. CIII, p. 850; *Journ. Ph.*, (5), t. XIV, p. 499.
- Ditte.** — Recherches sur les apatites et les wagnérites. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. VIII, p. 502.
- Guntz.** — Sur les fluorures des métalloïdes. *C. R.*, t. CIII p. 58.
- Jackson und Comey.** — Ueber die Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Basen. *D. chem. G.*, t. XIX, p. 3194.
- Mackintosh.** — The action of hydrofluoric acid on silica and silicates. *Chem. News*, t. LIV, p. 102.
- Moissan.** — Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore. *C. R.*, t. CII, p. 763.
- Ibid.** — Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore. *C. R.*, t. CII, p. 1245; *Journ. Ph.*, (5), t. XIV, p. 143.
- Ibid.** — Sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. *C. R.*, t. CII, p. 1543, et t. CIII, p. 202 et 256.

- Moissan.** — Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du gaz pentaflore de phosphore. *C. R.*, t. CIII, p. 1257.
- Oettel.** — Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors auf volumetrischem Wege. *Zeit. an. Chem.*, t. XXV, p. 505.
- Olazewski.** — Erstarrung des Fluorwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs etc. *Monat. Chem.*, t. VII, p. 371; *Pull. Soc. Chim.*, t. XLVI, p. 643.
- Wagner.** — Ueber die Verbindungen der Schwermetallfluoride mit den Fluoriden des Ammoniums, Kaliums und Natriums. *D. chem. G.*, t. XIX, p. 896.
- Wallach.** — Ueber einen Weg zur leichten Gewinnung organischer Fluorverbindungen. *Lieb. Ann.*, t. CCXXXV, p. 255.

## 1887.

- Cavazzi.** — Azione del fluoruro di silico sulla china sciolta in liquidi diversi. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XVII, p. 560.
- Christensen.** — Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors. *Journ. prak. Chem.*, (n. f.), t. XXXV, p. 57, 161 et 541.
- Fremy.** — Production artificielle du rubis. *C. R.*, t. CIV, p. 737.
- Fremy et Verneuil.** — Action des fluorures sur l'alumine. *C. R.*, t. CIV, p. 738.
- Krüss und Nilson.** — Ueber das Product der Reduction von Niobfluorkalium mit Natrium. *D. chem. G.*, t. XX, p. 1696.
- Ibid.** — Ueber Kalium-Germanfluorid. *D. chem. G.*, t. XX, p. 1696.
- St. Meunier.** — Reproduction artificielle du spinelle ou rubis balais. *C. R.*, t. CIV, p. 1111.
- Moissan.** — Recherches sur l'isolement du fluor. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XII, p. 472.
- W. Thomson.** — On the antiseptic properties of some of the fluorine compounds. *Chem. News*, t. LVI, p. 132.
- Wallach und Heulser.** — Ueber organische Fluorverbindungen. *Lieb Ann.*, t. CCXLIII, p. 219.

## 1888.

- Comey and Jackson.** — The action of fluoride of silicon on organic bases. *Amer. Chem. Journ.*, t. X, p. 165.
- Ditte.** — Recherches sur le vanadium (action des fluorures sur l'acide vanadique). *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XIII, p. 190.
- Fremy et Verneuil.** — Production artificielle des cristaux de rubis rhomboédriques. *C. R.*, t. CVI, p. 565; 1888.
- Fresenius.** — Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente (Fluor). *Zeit. an. Chem.*, t. XXVII, p. 129.
- Gonnard.** — Sur une association de fluorine et de Babelquartz de Villevieille. *C. R.*, t. CVI, p. 558.
- Lawson and Collie.** — The action of heat on the salts of tetramethylammonium (fluoride of tetramethylammonium). *Chem. Soc.*, t. LIII, p. 626.
- Moissan.** — Préparation et propriétés d'un bi et d'un trifluorhydrate de fluorure de potassium. *C. R.*, t. CVI, p. 547
- Ibid.** — Préparation et propriétés du fluorure d'éthyle. *C. R.*, t. CVII, p. 260 et 992.
- Moissan et Meslans.** — Préparation et propriétés du fluorure de méthyle et du fluorure d'isobutyle. *C. R.*, t. CVII, p. 1155.
- Tammann.** — Sur la présence du fluor dans l'organisme. *Journ. Ph.*, (5), t. XVIII, p. 109.
- Thorpe and Hambly.** — The vapour density of hydrofluoric acid (preliminary notice). *Chem. Soc.*, t. LIII, p. 765.
- Thorpe and Rodger.** — Thiophosphorylfluoride. *Chem. Soc.*, t. LIII, p. 766.

## 1889.

- Berthelot et Moissan.** — Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène. *C. R.*, t. CIX, p. 206; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. II, p. 647.
- Carnot.** — Sur une nouvelle méthode de dosage de la lithine au moyen des fluorures. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. I, p. 280.
- Collie.** — Note on methyl fluoride. *Chem. Soc.*, t. V, p. 16.
- J. Curie.** — Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique et la conductibilité des corps cristallisés (fluorine). *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XVII, p. 429, et t. XVIII, p. 234.

- Edman und Manschins.** — Ueber die Monofluornaphtaline. *D. chem. G.*, t. XVII, p. 1846.
- Kopp et Brunière.** — Sur un fluorure double d'antimoine et de sodium. *Ann. Chim. Ind. Société Industrielle de Rouen*, p. 69.
- Manschins.** — Ueber die 1-5 Fluornaphtalinsulfonsäure. *D. chem. G.*, t. XVII, p. 1844.
- Mendius.** — Préparation et propriétés du fluorure de propyle et du fluorure d'isopropyle. *C. R.*, t. CVIII, p. 352.
- Musman.** — Préparation et propriétés du fluorure de platine anhydre. *C. R.*, t. CVI, p. 807.
- Dani.** — Nouvelles recherches sur la préparation et sur la densité du fluor. *C. R.*, t. CVI, p. 861.
- Dani.** — Sur la couleur et sur le spectre du fluor. *C. R.*, t. CIX, p. 937.
- Dani.** — Action du chlore sur le fluorure de mercure. *Journ. Ph.*, (5), t. XX, p. 483.
- Petersen.** — Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Anverwandten. *Ann. Chem. Phys.*, n. f., t. XL, p. 44; *D. chem. G.*, t. XXV, p. 227; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. I, p. 364.
- Reber.** — Sur l'emploi de l'arséniate de soude comme antiseptique. *Ann. Chim. Ind. Rouen*, t. XX, p. 66.
- Stein.** — Ueber Fluorwasserstoffgas. *Chem. Zeit.*, t. XIII, p. 131.
- Thorp et Hardy.** — The vapour density of hydrogen fluoride. *Philos. Mag.*, t. 45, p. 156; *Chem. Soc. P.*, t. V, p. 27; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. I, p. 71 et 72.
- Thorp et Reber.** — Sur l'arséniate de soude. *Ann. Chim. Ind. Rouen*, t. XX, p. 759; *Chem. Soc. P.*, t. V, p. 154.
- Thorp et Reber.** — Trichosphorylfluoride. *Chem. Soc.*, t. LV, p. 156; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. I, p. 72.

## 1890.

- H. Souverain et Musman.** — Étude de la fluorine de Quincié. *C. R.*, t. LV, p. 156; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 154.

- Besson.** — Sur les combinaisons de l'hydrogène phosphoré gazeux avec les fluorures de bore et de silicium. *C. R.*, t. CX, p. 80.
- **Chabrié.** — Sur la synthèse des fluorures de carbone. *C. R.*, t. CX, p. 279 et 1202.
- Frémy et Verneuil.** — Nouvelles recherches sur la synthèse des rubis. *C. R.*, t. CXI, p. 667.
- Guenez.** — Sur la préparation et les propriétés du fluorure de benzoyle. *C. R.*, t. CXI, p. 681.
- Guntz.** — Sur le sous-fluorure d'argent. *C. R.*, t. CX, p. 1337.
- Hart.** — Zum Gebrauch der Flusssäure. *Zeit. an. Chem.*, t. XXIX, p. 444.
- Krüts und Moraht.** — Untersuchung über das Beryllium (Beryllium-Kaliumfluoride. *Lieb. Ann.*, t. CCLX, p. 190.
- H. Lasne.** — Identité de composition de quelques phosphates sédimentaires avec l'apatite. *C. R.*, t. CX, p. 1376.
- Mauro.** — Ancora dei fluossilobdati ammoniaci. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XX, p. 109.
- Meslans.** — Sur la préparation et sur quelques propriétés du fluoroforme. *C. R.*, t. CX, p. 717. ; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. III, p. 243.
- Ibid.** — Sur le fluorure d'allyle. *C. R.*, t. CXI, p. 882.
- St. Meunier.** — Observations sur le rôle du fluor dans les synthèses minéralogiques. *C. R.*, t. CXI, p. 509.
- A. Minet.** — Électrolyse par fusion ignée du fluorure d'aluminium. *C. R.*, t. CX, p. 1190, et t. CXI, p. 603.
- Moissan.** — Action du fluor sur les différentes variétés du carbone. *C. R.*, t. CX, p. 276.
- Ibid.** — Sur la préparation et les propriétés du tétrafluorure de carbone. *C. R.*, t., CX, p. 951.
- Ibid.** — Recherches sur l'équivalent du fluor. *C. R.*, t. CXI, p. 570.
- Ibid.** — Recherches sur les propriétés et la préparation du fluorure d'éthyle. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XIX, p. 266.
- Ibid.** — Recherches sur le fluorure d'arsenic. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XIX, p. 280.

**Moissan.** — Recherches sur les propriétés anesthésiques des fluorures d'éthyle et de méthyle. *Bulletin de l'Académie de médecine*, (3), t. XXIII, p. 296.

**Tassel.** — Sur la combinaison du pentafluorure de phosphore avec l'acide hypoazotique. *C. R.*, t. CX, p. 1264.

### 1891.

**Benedikt.** — Flusssäure. *Chem. Zeit.*, t. XV, p. 881.

**Berthelot et Moissan.** — Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène. *Ann. Chim. Ph.* (6), t. XXIII, p. 570.

**Effront.** — Action des fluorures solubles sur la diastase et sur la fermentation des matières amylacées. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 149, 476, 731 et 734; *Journ. Ph.*, (5), t. XXIV, p. 224.

**Guntz.** — Observations sur un mémoire de M. Richards. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. VI, p. 145.

**Hintz und Weber.** — Zur Analyse von technischem Fluornatrium. *Zeit. an. Chem.*, t. XXX, p. 30.

**Moissan.** — Nouvelles recherches sur le fluor. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XXIV, p. 224.

**Ibid.** — Sur la place du fluor dans la classification des corps simples. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 880; *Journ. Ph.*, (5), t. XXIII, p. 489.

**Ibid.** — Préparation des fluorures de baryum et de calcium cristallisés. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 152.

**Ibid.** — Action du pentafluorure de phosphore sur la mousse de platine au rouge. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 454.

**Ibid.** — Sur la préparation et les propriétés du fluorure d'argent. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 456; *Journ. Ph.*, (5), t. XXIII, p. 329.

**Ibid.** — Action de l'acide fluorhydrique sur l'anhydride phosphorique. Préparation de l'oxyfluorure de phosphore. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. V, p. 458.

**Pateln.** — Action du fluorure de bore sur les nitriles. *C. R.*, t. CXIII, p. 85.

**Paterno e Peratoner.** — Sulla formula dell'acidi fluoridrico. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XXI, p. 149.

**Poulenc.** — Sur un nouveau corps gazeux, le pentafluochlorure de phosphore. *C. R.*, t. CXIII, p. 75 ; *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XXIV p. 548.

**1892.**

**Ahrens.** — Ueber einige Derivate des Metaxylols (Fluor-nitro-xylol). *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 17.

**Baekeland.** — The use of fluorides in the manufacture of alcohol. *Chem. News*, t. LXVI, p. 203 et 219.

**Carnot.** — Recherche du fluor dans différentes variétés de phosphates naturels. Os modernes, os fossiles. *C. R.*, t. CXIV, p. 1003 et 1189 et t. CXV, p. 243 ; *Journ. Ph.*, (5), t. XXVI, p. 124.

**Ibid.** — Sur le dosage du fluor. *C. R.*, t. CXIV, p. 750 ; *Chem. News*, t. LXV, p. 198.

**Chabrié.** — Sur quelques dérivés organiques halogénés. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. VII, p. 24.

**Duboin.** — Fluorure double d'aluminium et de potassium. *Journ. Ph.*, (5), t. XXVI, p. 320.

**Gabriel.** — Zur Frage nach dem Fluorgehalt der Knochen und Zähne. *Zeit. an. Chem.*, t. XXXI, p. 522.

**Helmolt.** — Ueber einige Doppelfluoride. *Zeit. anorg. Chem.*, t. III, p. 115.

**Meslans.** — Sur les deux fluorhydrines de la glycérine. *C. R.*, t. CXIV, p. 763.

**Ibid.** — Sur la préparation, les propriétés chimiques et l'analyse du fluorure d'acétyle. *C. R.*, t. CXIV, p. 1020 et 1069.

**Ibid.** — Action de l'acide fluorhydrique anhydre sur les alcools. *C. R.*, t. CXV, p. 1080.

**Ibid.** — Determination of fluorine in combustible gases. *Chem. News*, t. LXVII, p. 188.

**Michaelis.** — Die Thionylamine der aromatischen Reihe (Thionylfluorxyloidin). *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIV, p. 236.

**Molssan.** — Détermination de quelques constantes physiques du fluor. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. XXV, p. 125.

- H. Ost.** — Die Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen. *D. chem. G.*, t. XXVI, p. 151.
- Phipson.** — Sur un bois fossile contenant du fluor. *C. R.*, t. CXV, p. 473; *Chem. News*, t. LXVI, p. 181.
- Piccini.** — Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride. *Zeit. an. Chem.*, t. I, p. 51, et t. II, p. 21.
- Poulenc.** — Action du fluorure de potassium sur les chlorures anhydres. Préparation des fluorures anhydres de nickel et de potassium, de cobalt et de potassium. *C. R.*, t. CXIV, p. 746.
- Ibid.** — Sur les fluorures de nickel et de cobalt anhydres et cristallisés. *C. R.*, t. CXIV, p. 1426.
- Ibid.** — Sur les fluorures de fer anhydres et cristallisés. *C. R.*, t. CXV, p. 941.
- Rubens und Snow.** — Ueber die Brechung der Strahlen von grosser Wellenlänge in Steinsalz, Sylvin und Fluorit. *Wied. Ann.* (8), t. XLVI, p. 529.
- Swarts.** — Sur un nouveau dérivé fluoré du carbone. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXIV, p. 309.
- Ibid.** — Sur le fluochloroforme. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXIV, p. 474.
- Thorpe and Kirman.** — Fluosulphonic acid. *Chem. Soc.*, t. LXI, p. 921; *Chem. Soc. P.*, t. VIII, p. 160; *Zeit. an. Chem.*, t. III, p. 63.
- Töhl.** — Ueber einige Halogenderivate methylirter Benzole. *D. chem. G.*, t. XXV, p. 1525.

## 1893.

- Gibson.** — The preparation of glucina from beryl (fluorides of aluminium, iron and glucinium, behaviour when heated of). *Chem. Soc. P.*, t. IX, p. 3.
- Poulenc.** — Étude des fluorures de chrome. *C. R.*, t. CXVI, p. 253.
- Ibid.** — Sur les fluorures de zinc et de cadmium. *C. R.*, t. CXVI, p. 581.
- Ibid.** — Sur les fluorures alcalino-terreux. *C. R.*, t. CXVI, p. 987 et 1086.
- Ibid.** — Sur les fluorures de cuivre. *C. R.*, t. CXVI, p. 1446.
- Swarts.** — Sur le fluochlorbrométhane. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXVI, p. 102.

**Töhl und Müller.** — Ueber das Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure. *D. chem. G.*, t. XXV, p. 1108.

**1894.**

**Brauner.** — Fluorplumbates and free fluorine. *Chem. Soc.*, t. LXV, p. 393; *Chem. Soc. P.*, t. X, p. 58; *Zeit. an. Chem.*, t. VII, p. 1.

**Gasselin.** — Action du fluorure de bore sur quelques composés organiques. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. III, p. 5.

**Meslans.** — Recherches sur quelques fluorures organiques de la série grasse. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. I, p. 346.

**Ibid.** — Determination of fluorine in gaseous organic fluorides. *Chem. News*, t. LXX, p. 225.

**Metzner.** — Étude des combinaisons de l'anhydride fluorhydrique avec l'eau. *C. R.*, t. CXIX, p. 682.

**Poulenc.** — Contribution à l'étude des fluorures anhydres et cristallisés. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. II, p. 5.

**Swarts.** — Sur le fluochlorure d'antimoine. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXIX, p. 874.

**1895.**

**Carvallo.** — Spectres calorifiques (application à la fluorine). *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. IV, p. 56.

**J. Casares.** — Ueber das Vorkommen einer beträchtlichen Menge Fluor in einigen Mineralwässern. *Zeit. an. Chem.*, t. XXXIV, p. 546.

**J. Dewar.** — The liquefaction of air and research at low temperatures. *Chem. Soc. P.*, t. XI, p. 231.

**Haga and Osaka.** — The acidimetry of hydrogen fluoride. *Chem. Soc. P.*, t. XI, p. 22.

**Jannasch und Röttgen.** — Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas. *Zeit. an. Chem.*, t. 9, p. 267.

**Lebeau.** — Sur l'analyse de l'émeraude. (présence du fluor). *C. R.*, t. CXXI, p. 601.

**Moissan.** — Action du fluor sur l'argon. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XIII, p. 973; *Chem. News*, t. LXXI, p. 297.

**Piccini.** — Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride. *Zeit. an. Chem.*, t. X, p. 438.

**Werner.** — Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen (Doppelfluoride). *Zeit. an. Chem.*, t. IX, p. 405.

### 1896.

**Carnot.** — Sur les variations observées dans la composition des apatites. *C. R.*, t. CXXII, p. 1375.

**Colson.** — Mode de préparation des fluorures d'acide. *C. R.*, t. CXXII, p. 243.

**J. Van Loon und Victor Meyer.** — Das Fluor und die Esterregel. *D. chem. G.*, t. XXIX, p. 839.

**Meslans.** — Sur les vitesses d'éthérification de l'acide fluorhydrique. *Ann. Chim. Ph.*, (7), t. VII, p. 94.

**Ibid.** — Fluorure de soufre. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XV, p. 391.

**Meslans et Girardet.** — Sur les fluorures d'acides. *C. R.*, t. CXXII, p. 239.; *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XV, p. 343.

**Reich.** — Einwirkung von Fluorsilicium auf ein Gemisch von Thonerde und Kieselsäure. *Monat. Chem.*, t. XVII, p. 152.

**Stahl.** — Hydrofluoric acid. *Chem. News*, t. LXXIV, p. 45.

**Swarts.** — Sur l'acide fluoracétique. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXXI, p. 675.

### 1897.

**Colson.** — Amides et fluorures d'acides synthétiques. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XVII, p. 55.

**Moissan et Dewar.** — Sur la liquéfaction du fluor. *C. R.*, t. CXXIV, p. 1202; *Chem. News*, t. LXXV, p. 277.

**Ibid.** — Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor. *C. R.*, t. CXXV, p. 505; *Journ. Ph.*, (6), t. VI, p. 401; *Rev. Phy. Ch.*, t. II, p. 14; *Chem. News*, t. LXXVI, p. 197.

**Ibid.** — On the properties of liquid fluorine. *Chem. Soc. P.*, t. XIII, p. 175.

- Spring et Henry.** — Rapport sur le mémoire de Swarts : indice de réfraction du fluor. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXXIV, p. 221.
- Swarts.** — Sur quelques dérivés fluobromés en C<sup>2</sup>. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXXIII, p. 439, et t. XXXIV, p. 307.
- Ibid.** — Sur l'indice de réfraction atomique du fluor. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXXIV, p. 297.
- Weinland und Lauenstein.** — Ueber Fluoroxijodate. *D. chem. G.*, t. XXX, p. 866.
- Zellner.** — Ueber die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure. *Monat. Chem.*, t. XVIII, p. 749.

**1898.**

- Carles.** — Le fluor des eaux de Nérès-les-Bains. *Journ. Ph.*, (6), t. VIII, p. 566.
- Dulk.** — Atomgewicht oder Atomgravitation. *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 1867.
- Landolt, Ostwald und Seubert.** — Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte. *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 2762.
- Lebeau.** — Sur la préparation et les propriétés du fluorure de glucinium et de l'oxyfluorure de glucinium. *C. R.*, t. CXXXVI, p. 1418.
- Paterno e Alvisi.** — Intorno ad alcune reazioni di fluoruri metallici. *Gazz. Chim. It.*, t. XXVIII, p. 18.
- Swarts.** — Sur l'acide dibromfluoracétique. *Mém. Ac. Sc. Belg.*, (3), t. XXXV, p. 849.
- Wallerant.** — Sur le polymorphisme de la fluorine. *C. R.*, t. CXXXVI, p. 494.
- Weinland und Alfa.** — Ueber ein Fluorsulfat des Kaliums bzw. Rubidioms. *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 123.

**1899.**

- Hempel und Scheffler.** — Ueber eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen. *Zeit. an. Chem.*, t. XX, p. 1.

- Paterno.** — Sopra taluni composti organici fluorurati. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XI, p. 90.
- Schulze.** — Sur l'oxydation des sels haloïdes. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 173; *Journ. prak. Chem.*, (n. f.), t. XXI, p. 407.
- Young.** — Note on the formation of an Alcoholic fluoride. *Chem. Soc.*, t. XXXIX, p. 489.

**1882.**

- Berthelot.** — Sur les limites de l'électrolyse (fluorure de potassium). *Ann. Chim. Ph.*, (5), t. XXVII, p. 98.
- Paterno e Oliveri.** — Ricerche sui tre acidi fluobenzoici isomeri e sugli acidi fluotoluico e fluoanisico. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XII, p. 85; *Chem. Soc.*, t. XLII, p. 613.
- Sapper.** — Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether. *Lieb. Ann.*, t. CCXI, p. 178.

**1883.**

- Guntz.** — Chaleur de formation des fluorures de potassium. *C. R.*, t. XCVII, p. 256; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 265.
- Ibid.** — Étude thermique de la dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau. *C. R.*, t. XCVI, p. 1659; *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 54.
- Ibid.** — Chaleur de neutralisation par l'acide fluorhydrique des bases alcalines et alcalino-terreuses. *C. R.*, t. XCVII, p. 1483.
- Ibid.** — Sur les fluorures de sodium. *C. R.*, t. XCVII, p. 1558.
- Kessler.** — Sur un procédé de durcissement des pierres calcaires tendres au moyen des fluosilicates à base d'oxydes insolubles. *C. R.*, t. XCVI, p. 1317.
- Klein.** — Sur l'isomorphisme de masse (fluosels). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 11.
- Paterno e Oliveri.** — Fluorobenzina e fluorotoluene. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XIII, p. 533; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 83.
- Sarasin.** — Indice de réfraction du spath fluor. *C. R.*, t. XCVII, p. 850.
- Scheurer-Kestner.** — Note sur l'industrie de la soude (présence du fluor dans les lessives de soude brutes). *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 413.

**Smithells.** — On some fluorine compounds of uranium. *Chem. Soc.*, t. XLIII, p. 125.

**1884.**

**Balbiano.** — Sopra alcuni fluorati del rame ed un ossifluorure cuprammonico. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XIV, p. 74.

**Berthelot.** — Sur la chaleur de formation des fluorures. *C. R.*, t. XCVIII, p. 61.

**Berthelot et Guntz.** — Sur les déplacements réciproques entre l'acide fluorhydrique et les autres acides. *C. R.*, t. XCVIII, p. 395.

**Ibid.** — Équilibre entre les acides chlorhydrique et fluorhydrique. *C. R.*, t. XCVIII, p. 463.

**Coppola.** — Transformazione degli acidi fluobenzoici nell'organismo animale. *Gazz. Chim. Ital.*, t. VIII, p. 521; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 489.

**Ditte.** — Recherches sur l'uranium. Action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'uranium. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. I, p. 338.

**Ibid.** — Sur les apatites fluorées. *C. R.*, t. XCIX, p. 792 et 967.

**Gonnard.** — Sur un phénomène de cristallogénie à propos de la fluorine de la roche Cornet, près de Pontgibaud (Puy-de-Dôme). *C. R.*, t. XCIX, p. 1136.

**Gore.** — Electrolysis of fluoride, chlorate and perchlorate of silver. *Chem. News*, t. I, p. 150.

**Guntz.** — Sur le fluorure d'antimoine. *C. R.*, t. XCVIII, p. 300.

**Ibid.** — Recherches sur le fluorhydrate de fluorure de potassium et sur ses états d'équilibre dans les dissolutions. *C. R.*, t. XCVIII, p. 428.

**Ibid.** — Chaleur de formation des fluorures d'argent, de magnésium et de plomb. *C. R.*, t. XCVIII, p. 819.

**Ibid.** — Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux. *Ann. Chim. Ph.*, (6), t. III, p. 5; *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 110 et 168.

**Juptner.** — Die Fluormineralien. *Chem. Zeit.*, t. VIII, p. 755.

**Moissan.** — Sur le trifluorure de phosphore. *C. R.*, t. XCIX, p. 655; *Journ. Ph.*, t. X, p. 187; *Journ. prak.*, (n. f.), t. XXX, p. 142.

- 
- Lepierre.** — Fluor dans quelques eaux minérales. Eaux fluorées. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1289.
- Moissan.** — Préparation du fluor par électrolyse dans un appareil en cuivre. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1543.
- Ibid.** — Production d'ozone par la décomposition de l'eau au moyen du fluor. *C. R.*, t. CXXIX, p. 570.
- Ibid.** — Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre. *C. R.*, t. CXXIX, p. 799.
- Parmentier.** — Sur les eaux minérales fluorées. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1100 et 1409.
- Weinland und Alfa.** — Ueber fluorierte Phosphate, Sulfate, etc. *Zeit. an. Chem.*, t. XXI, p. 43.
- Weinland und Lauenstein.** — Ueber Fluorjodate. *Zeit. an. Chem.*, t. XX, p. 30.
- Ibid.** — Ueber die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wis-  
muthsäure bezw. Kaliumwismuthat. *Zeit. an. Chem.*, t. XX, p. 46.
-

# TABLE DES MATIÈRES.

PRÉFACE.....	Pages VII
--------------	--------------

## CHAPITRE PREMIER.

### ISOLEMENT DU FLUOR.

<i>Généralités</i> .....	1
<i>Historique</i> .....	4
<i>Action de l'étincelle d'induction sur quelques gaz fluorés</i> .....	13
Fluorure de silicium.....	13
Trifluorure de phosphore.....	14
Pentafluorure de phosphore.....	16
Fluorure de bore.....	18
Fluorure d'arsenic.....	19
<i>Action du platine sur les fluorures de phosphore et le fluorure de silicium</i> .....	21
Trifluorure de phosphore.....	24
Pentafluorure de phosphore.....	27
Fluorure de silicium.....	29
<i>Électrolyse du fluorure d'arsenic</i> .....	30
<i>Électrolyse de l'acide fluorhydrique. — Préparation du fluor</i> .....	36
Description de l'appareil.....	40
Préparation du fluorhydrate de fluorure de potassium et de l'acide fluorhydrique anhydre.....	42
Conduite de l'expérience.....	45
Propriétés du gaz recueilli au pôle positif.....	51
Discussion de l'expérience.....	57

## CHAPITRE II.

### NOUVEAUX APPAREILS PRODUCTEURS DE FLUOR.

<i>Fluorhydrates de fluorure de potassium</i> .....	68
<i>Nouvel appareil en platine</i> .....	71

	Pages
<i>Préparation du fluor par électrolyse dans un appareil en cuivre</i> .....	79
<i>Disposition des expériences</i> .....	82

## CHAPITRE III.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU FLUOR.

<i>Densité du fluor</i> .....	87
<i>Couleur du fluor</i> .....	93
<i>Spectre du fluor</i> .....	95
<i>Liquéfaction du fluor</i> .....	105
Essais de solidification.....	108
Densité approchée du fluor liquide.....	109
Spectre d'absorption.....	111
Magnétisme.....	111
Capillarité.....	112
<i>Action de quelques substances sur le fluor liquide</i> .....	112
<i>Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène</i> .....	116

## CHAPITRE IV.

## COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LES MÉTALLOÏDES.

*Action du fluor sur les métalloïdes :*

Hydrogène.....	121
Oxygène et ozone.....	121
Soufre.....	122
Sélénium.....	123
Tellure.....	123
Chlore.....	123
Brome.....	123
Iode.....	124
Azote.....	124
Argon.....	124
Phosphore.....	125
Arsenic.....	126
Carbone.....	126
Bore.....	128
Silicium.....	128
<i>Action du fluor sur quelques composés des métalloïdes :</i>	
Eau.....	129
Hydrogène sulfuré.....	132
Anhydride sulfureux.....	132
Acide sulfurique.....	133

	Pages
Acide chlorhydrique gazeux.....	133
Acide fluorhydrique.....	133
Acide iodhydrique gazeux.....	133
Solution aqueuse d'acide iodhydrique.....	134
Acide bromhydrique gazeux.....	134
Acide azotique quadrihydraté.....	134
Gaz ammoniac.....	134
Anhydride phosphorique.....	134
Pentachlorure de phosphore.....	134
Trichlorure de phosphore.....	134
Pentafluorure de phosphore.....	135
Oxyfluorure de phosphore.....	135
Trifluorure de phosphore.....	135
Anhydride arsénieux.....	136
Chlorure d'arsenic.....	136
Fluorure d'arsenic.....	136
Oxyde de carbone.....	136
Anhydride carbonique.....	136
Sulfure de carbone.....	136
Tétrachlorure de carbone.....	137
Cyanogène.....	138
Anhydride borique.....	138
Chlorure de bore.....	138
Silice.....	138
Chlorure de silicium.....	139

## ÉTUDE DE QUELQUES FLUORURES.

<i>Historique</i> .....	139
<i>Trifluorure de phosphore</i> .....	140
Préparation.....	140
Liquéfaction et solidification.....	148
Densité.....	149
Action de la chaleur.....	150
Action de l'étincelle d'induction.....	151
Action de l'eau.....	154
Action des métalloïdes.....	157
Hydrogène.....	157
Oxygène.....	157
Soufre.....	160
Brome. — Bromofluorure de phosphore.....	161
Chlore. — Chlorofluorure de phosphore.....	167
Iode.....	169
Phosphore.....	169
Arsenic.....	169
Bore.....	170
Silicium.....	170

	Pages
Action des métaux.....	171
Sodium.....	171
Cuivre.....	171
Aluminium.....	171
Mercure.....	171
Action de divers composés.....	171
Corps oxydants.....	171
Acide chlorhydrique gazeux.....	172
Ammoniac.....	172
Alcool.....	172
Analyse du trifluorure de phosphore.....	172
Dosage du phosphore.....	172
Dosage du fluor.....	177
Conclusions.....	178
<i>Pentafluorure de phosphore</i> .....	180
Préparation.....	180
Densité.....	181
Liquéfaction et solidification.....	182
Propriétés.....	182
Analyse.....	183
<i>Oxyfluorure de phosphore</i> .....	185
Préparation.....	185
Propriétés.....	187
Analyse.....	189
<i>Sulfofluorure de phosphore</i> .....	189
<i>Fluorure d'arsenic</i> .....	190
Historique.....	190
Formation.....	190
Préparation.....	191
Propriétés physiques.....	192
Action de la chaleur.....	192
Action sur les chlorures de métalloïdes.....	193
Analyse.....	194
<i>Tétrafluorure de carbone</i> .....	196
Propriétés.....	199

## CHAPITRE V.

## COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LES MÉTAUX.

Potassium.....	201
Sodium.....	201
Thallium.....	201
Calcium.....	201

	Pages
<i>Étude de la fluorine de Quincé</i> .....	202
Magnésium.....	206
Aluminium.....	206
Glucinium.....	207
Fer.....	207
Chrome.....	207
Manganèse.....	207
Zinc.....	209
Étain.....	209
Antimoine.....	209
Bismuth.....	210
Plomb.....	210
Cuivre.....	210
Mercure.....	211
Argent.....	213
<i>Étude du fluorure d'argent</i> .....	213
Or.....	216
Palladium.....	216
Iridium.....	216
Ruthénium.....	216
Platine.....	216
Analyse du fluorure de platine.....	220
<i>Action du fluor sur quelques composés des métaux :</i>	
Chlorures.....	222
Bromures.....	224
Iodures.....	225
Iodure de manganèse.....	225
Propriétés du sesquifluorure de manganèse.....	226
Cyanures.....	227
Oxydes.....	228
Sulfures.....	231
Azotures.....	232
Phosphures.....	232
Arséniures.....	233
Carbures.....	234
Borures.....	235
Siliciures.....	235
Sulfates.....	236
Azotates.....	237
Phosphates.....	237
Carbonates.....	238
Borates.....	239

## CHAPITRE VI.

## ACTION DU FLUOR SUR QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES.

	Pages
Carbures.....	240
Alcools.....	242
Éthers.....	243
Aldéhydes.....	243
Acides.....	244
Amines.....	245
Alcaloïdes.....	246
<i>Étude des éthers fluorés.....</i>	<i>247</i>
Historique.....	247
<i>Fluorure d'éthyle.....</i>	<i>250</i>
Préparation.....	251
Propriétés.....	253
Action toxique.....	256
Analyse.....	258
<i>Fluorure de méthyle.....</i>	<i>261</i>
<i>Fluorure d'isobutyle.....</i>	<i>263</i>

## CHAPITRE VII.

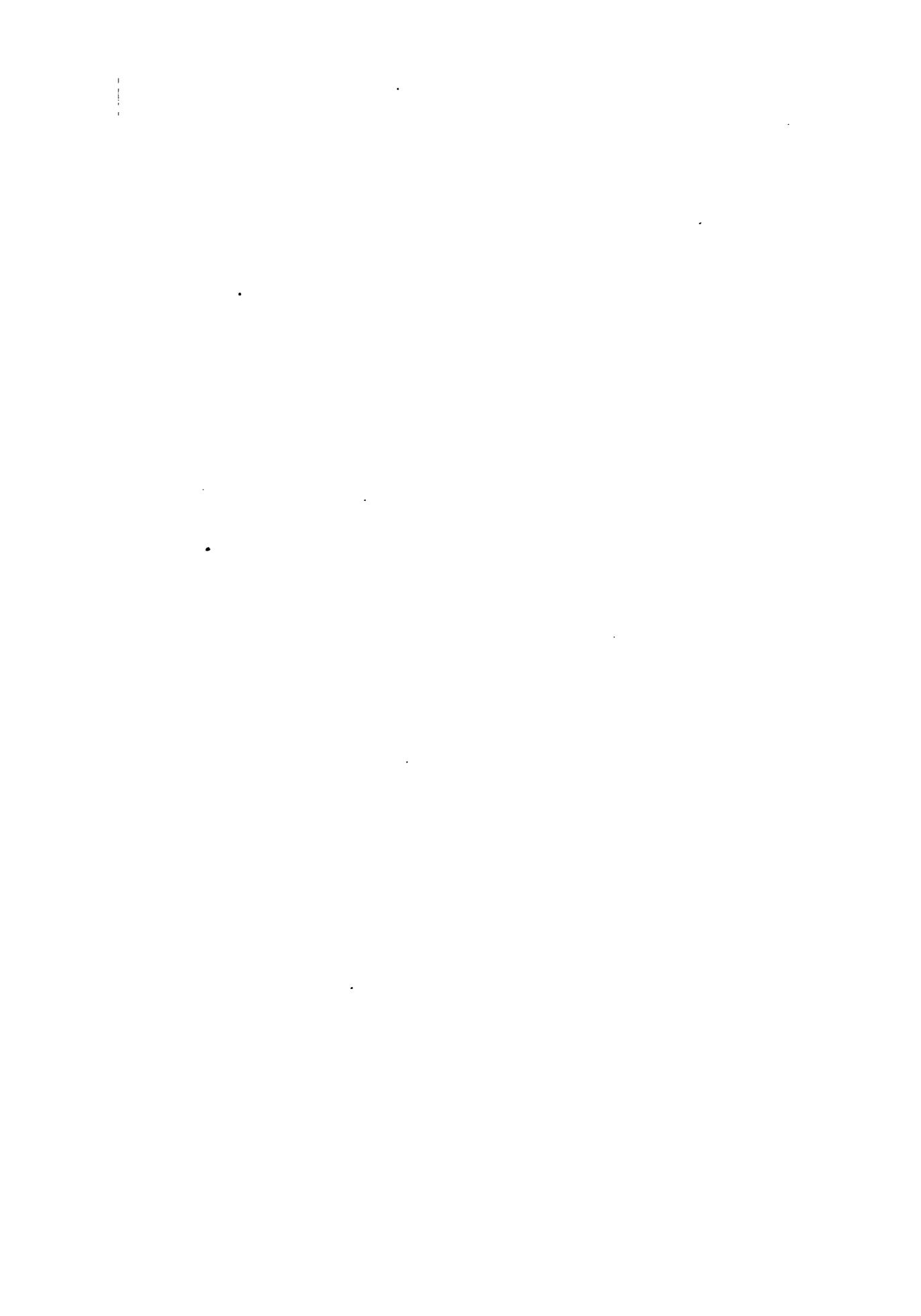
## SUR QUELQUES CONSTANTES DU FLUOR. — NOUVELLES PROPRIÉTÉS DE CE GAZ.

<i>Détermination du poids atomique du fluor.....</i>	<i>267</i>
<i>Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre.....</i>	<i>270</i>
Action de l'acide fluorhydrique sur le verre.....	276
Action du fluor sur le verre.....	279
<i>Sur la composition en volumes de l'acide fluorhydrique.....</i>	<i>286</i>
<i>Place du fluor dans la classification des corps simples.....</i>	<i>291</i>
CONCLUSIONS.....	297
BIBLIOGRAPHIE.....	305
Abréviations.....	306
Ordre alphabétique.....	309
Ordre chronologique.....	347

## ERRATA.

---

- ✓ Page 12, note (2), *au lieu de* Iodsaüre, *lisez* Iodsäure.
- ✓ Page 79, note (1), *au lieu de* 7<sup>e</sup> série, t. XI, p. 6 ; 1897, *lisez* 7<sup>e</sup> série, t. II, p. 5 ; 1894.
- ✓ Page 202, note (4), *au lieu de* der Welsendorfer, *lisez* des Welsendorfer.
- ✓ Page 349, ligne 5, *au lieu de* Frederici Delii, *lisez* Fredericus Delius.

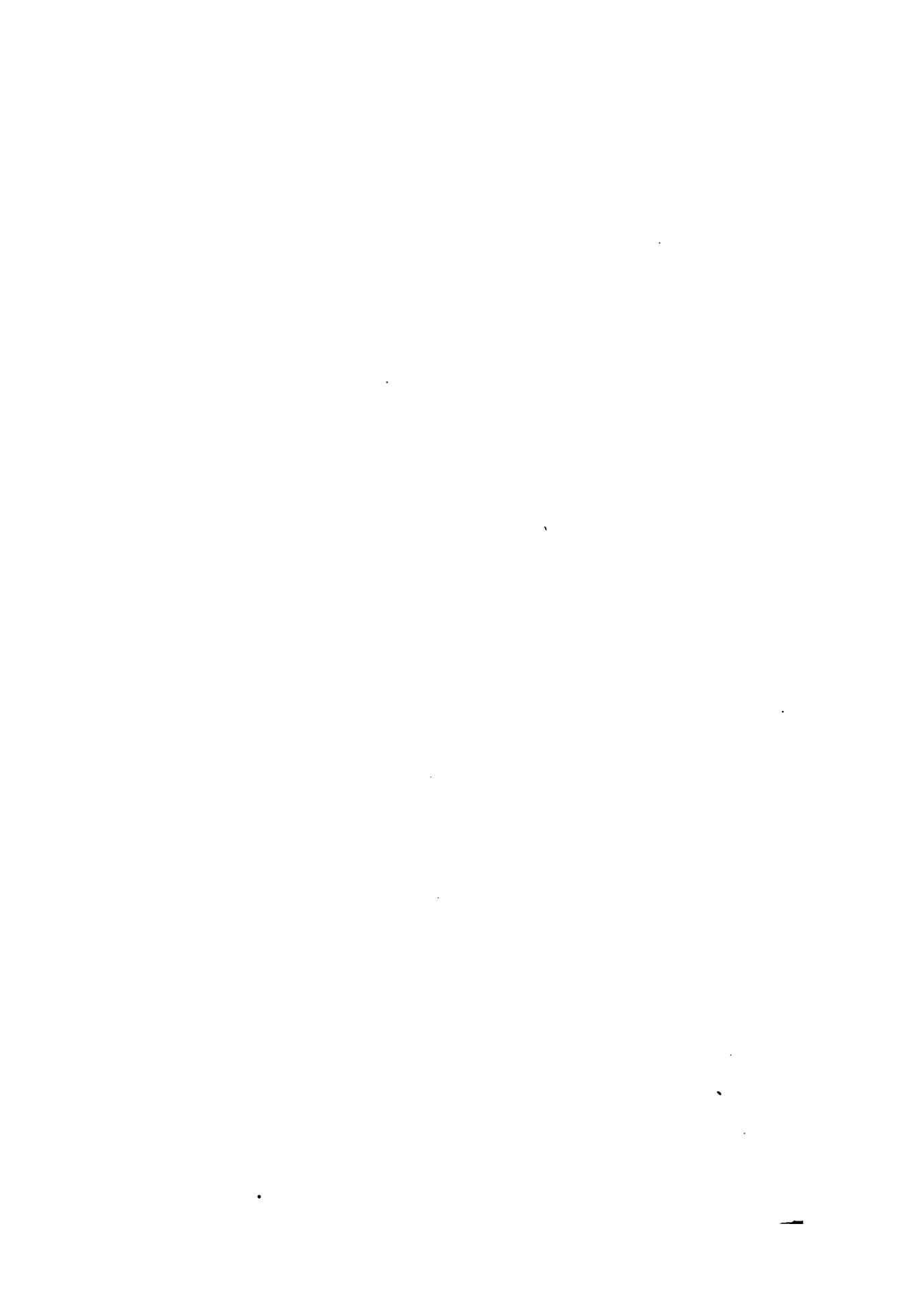






IMPRIMERIE A. G. LEMALG. — HAVRE.

117



1





7

