



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

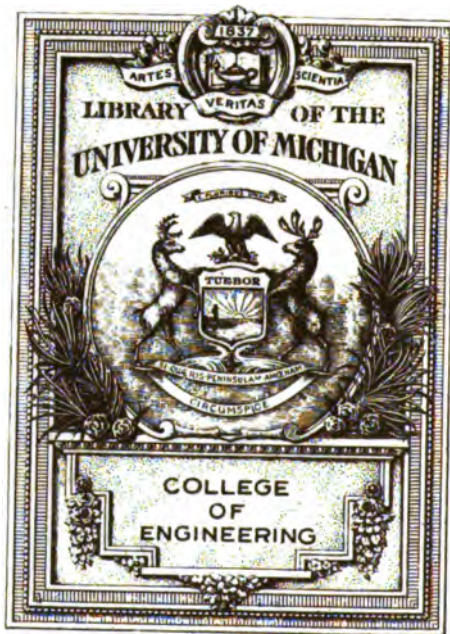
Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit 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>



East Engin
Library

East Eng. 4

Q

15

.m?



TRAITÉ
DE
CHIMIE MINÉRALE
IV

CONDITIONS DE LA PUBLICATION

Le *Traité de Chimie minérale* formera 5 volumes, dont 2 consacrés à l'étude des *Métalloïdes* et 3 à l'étude des *Métaux*.

Pour la rapidité de la publication; *chaque volume sera divisé en 2 fascicules*, qui paraîtront successivement et aussitôt prêts.

L'ouvrage sera complet dans un délai de deux ans.

Il est accepté, jusqu'à la publication de la fin de l'ouvrage, des souscriptions à l'ouvrage complet au prix à forfait de 150 francs.

Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient en aucun cas payé plus de 150 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II*. A ce moment les 2 fascicules seront réunis et *seul le volume complet* sera mis en vente.

Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

Janvier 1905.

EN VENTE :

TOME I (Volume complet). <i>Métalloïdes</i>	28 fr.
TOME III (Volume complet). <i>Métaux</i>	34 fr.

TRAITÉ

DE

CHIMIE MINÉRALE

Publié sous la direction de

HENRI MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

**ALOY, ANDRÉ, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY, CHAVANNE, A. COLSON,
COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON,
H. GAUTIER, GIRAN, HEBERT, LEBEAU, LE CHATELIER, G. LEMOINE
LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE,
PECHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT**

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION

MARCEL GUICHARD

TOME QUATRIÈME

MÉTAUX

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1905



Droits de traduction et de reproduction réservés.

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

Publié sous la direction de

HENRI MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

**ALOY, ANDRÉ, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY, CHAVANNE, A. COLSON,
COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON,
H. GAUTIER, GIRAN, HEBERT, LEBEAU, LE CHATELIER, G. LEMOINE,
LEMOULT, LINDET, MASSOL, NETZNER, MONIOTTE,
PÉCHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT**

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION

MARCEL GUICHARD

TOME QUATRIÈME

MÉTAUX

PARIS

MASSON ET C^o, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1905

STGERMAIN PARIS *visé*

Oratoire

marqué

visé le 27 Juin 1917

MASSON ET C^{IE}
EDITEURS

40^f *net*

Majoration comprise

Chem.
Traquair
1-25-24

AVANT-PROPOS

Classification. — La classification des corps simples adoptée dans ce *Traité de Chimie minérale* a été indiquée par M. Moissan; elle est la suivante :

CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES

Hydrogène. — Hélium.	Calcium. — Strontium. — Baryum. — Radium.
Fluor. — Chlore. — Brome. — Iode.	Terres rares. — Thorium.
Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.	Glucinium. — Magnésium. — Zinc. — Cadmium.
Néon. — Argon. — Krypton. — Xénon.	Aluminium. — Gallium. — Indium.
Azote. — Phosphore. — Arsenic. — Antimoine. — Bismuth. — Vanadium. — Niobium. — Tantale.	Cobalt. — Nickel. — Fer. — Manganèse. — Chrome. — Molybdène. — Tungstène. — Uranium.
Bore.	Thallium. — Plomb.
Carbone.	Cuivre. — Mercure.
Silicium. — Titane. — Zirconium. — Germanium. — Étain.	Argent.
Césium. — Rubidium. — Potassium. — Ammonium. — Sodium. — Lithium.	Or.
	Osmium. — Ruthénium. — Platine. — Palladium. — Iridium. — Rhodium.

A la suite de chaque corps simple se trouvent décrites ses combinaisons avec les éléments qui le précèdent dans la classification.

Une combinaison binaire est donc exposée lorsque les éléments qu'elle renferme ont été eux-mêmes étudiés. C'est ainsi que les composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode viennent se placer après l'oxygène, ce corps simple se trouvant après le chlore, le brome et l'iode dans la classification.

Une combinaison d'un corps simple avec deux autres éléments est exposée lorsque les composés binaires que forme ce corps simple, respectivement avec chacun des deux éléments, ont été étudiés. Les oxychlorures de fer, par exemple, se trouvent décrits seulement après les

oxydes de ce métal, les chlorures ayant été décrits antérieurement.

Une règle analogue fixe la place des combinaisons plus complexes ; voici quelques exemples :

Les ferrocyanures de potassium, de sodium, etc., sont étudiés à l'article fer, car le fer se trouve après le potassium et le sodium, tandis que le ferrocyanure de manganèse est à l'article manganèse, car le manganèse suit le fer. Le sulfocarbonate de bismuth est étudié à l'article carbone, après le sulfure de carbone ; le sulfocarbonate de potassium à l'article potassium, après le sulfure de potassium.

Il a été fait exception pour les hydrates, qui ont été laissés à côté du corps anhydre correspondant : c'est ainsi que les hydrates de chlore sont placés à côté du chlore et non après l'eau — il en est de même pour les hydrates de chlorures, etc. Par exception, encore, les chlorures, bromures, iodures ammoniacaux sont laissés à côté des corps dont ils dérivent par addition d'ammoniac, bien que les règles exposées ci-dessus conduisent à les placer après les combinaisons renfermant de l'azote.

Les composés organiques ne sont pas étudiés dans ce Traité. On n'y rencontrera pas d'autres combinaisons du carbone que les carbures métalliques, carbonates, sulfocarbonates, cyanures, cyanates, sulfocyanates et sélénocyanates.

Bibliographie. — La bibliographie se trouve en renvoi au bas des pages ; elle est numérotée en suivant l'ordre de l'article.

Chaque renvoi comprend : 1° le nom de l'auteur ; 2° le titre du périodique en abrégé ; 3° la série ; 4° le tome ; 5° la page ; 6° l'année.

Abréviations.

Les abréviations employées sont les suivantes :

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Am. chem. J.	American chemical Journal. Baltimore.	An. Min.	Annales des Mines. Paris.
Am. J. Pharm.	The american Journal of Pharmacie. Philadelphia.	An. Pharm.	Annalen der Pharmacie. Leipzig.
Am. J. Sc.	The american Journal of Science and Arts. Silliman. Dana. New Haven.	An. Ph. Chem. Pogg.	Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig.
An. Ch.	Annales de Chimie. Paris.	An. Ph. Chem. Wiedm.	Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von G. Wiedemann. Leipzig.
An. Ch. Ph.	Annales de Chimie et de Physique. Paris.	An. Ph. Chem. Wiedm. B.	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Leipzig.
An. Chem. Pharm. Lieb.	Annalen der Chemie und Pharmacie von J. Liebig. Leipzig und Heidelberg.	An. Ph. Gilbert.	Annalen der Physik von Gilbert. Halle und Leipzig.
An. Crell.	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre von Crell. Helmstadt.	An. sc. Éc. Norm.	Annales scientifiques de l'École normale supérieure. Paris.

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Ar. Apot.	Archiv des Apothekervereins im nordlichen Deutschland, Brandes, Schmalkalden.	Chem. Ind.	Die chemische Industrie von E. Jacobsen. Berlin.
Ar. der Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hanover und Halle.	Chem. N.	The chemical News and Journal of physical Science. London.
Ar. für Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Leipzig.	Chem. pharm. Centr. Bl.	Chemisches pharmaceutisches Central Blatt. Leipzig.
Ar. K&stner.	Archiv für Chemie u. Meteorologie vom D ^r K&stner.	Chem. Zeit.	Chemiker Zeitung. Cöthen.
Ar. néerl.	Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Harlem.	C. R.	Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Ar. Physiol. Pflüger.	Archiv für die gesammte Physiologie der Menschen und der Thiere; herausgegeben von D ^r Pflüger. Bonn.	Elektrotechn. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
Ar. Sc. ph. nat.	Archives des Sciences physiques et naturelles. Genève.	Gazzet. ch. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo.
Atti Ac. Lincei.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma.	Inst.	L'Institut; journal des académies et sociétés scientifiques de France et de l'étranger. Paris.
Atti Ac. N. Lincei.	Atti della Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Roma.	Jahresb.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp. Giessen.
B. Ac. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique. Bruxelles.	Jahresb. Techn.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie; herausgegeben von R. Wagner. Leipzig.
B. Ac. Pétersbourg.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.	Jahresb. Thier. Ch.	Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie; herausgegeben von M. Nencki und R. Andreasch. Wiesbaden.
Ber. chem. Gesell.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.	J. am. chem. Soc.	Journal of the american chemical Society. New York.
Berg. hütt. Zeit.	Berg- und huttenmännische Zeitung von D ^r C. Hartmann. Nordhausen und Leipzig.	J. chem. Soc.	Journal of the chemical Society. London.
Bibl. Genève.	Bibliothèque universelle des Sciences, Belles-Lettres et Arts, rédigée à Genève.	J. Chem. Ph. Schweig.	Journal für Chemie und Physik oder Jahrbuch der Chemie und Physik, von J. S. C. Schweigger. Nürnberg.
B. Pharm.	Bulletin de Pharmacie, par Parmentier, Cadet, etc. Paris.	J. Chem. Ph. Schweig. N.	Neues Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger. Halle.
B. Soc. Ch.	Bulletin de la Société chimique. Paris.	J. Ch. médic.	Journal de Chimie médicale. Paris.
B. Soc. Enc.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.	J. Pharm. Ch.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
B. Soc. Min.	Bulletin de la Société minéralogique de France. Paris.	J. Ph. Ch. Nat.	Journal de Physique, de Chimie et de l'Histoire naturelle, par de Lamétherie. Paris.
Chem. Centr. Bl.	Chemisches Central Blatt. Leipzig und Hamburg.	J. Phys.	Journal de Physique. Paris.
Chem. Gaz. Francis.	Chemical Gazette, by Mr. Francis. London.	J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.

ABBREVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABBREVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
J. Soc. ph. ch. russe.	Journal de la Société physico-chimique russe. St-Petersbourg.	Quart. J. Sc. Litt. Arts.	Quarterly Journal of Science, Literature and Arts. London.
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of chemical Industry. London.	Rec. Pays-Bas.	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. Leide.
Mém. Ac. Belg.	Mémoires de l'Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. Bruxelles.	Rep. für Pharm.	Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg.
Mém. Ac. Péters.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St-Petersbourg. St-Petersbourg.	Scheikund. Verhand.	Scheikundige Verhandelingen en onderzwingen. Rotterdam.
Mém. Ph. Ch. Arcueil.	Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil. Paris.	Sitz. Akad. Wien.	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien.
Mém. Sav. étr.	Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences de l'Institut de France ou Collection des Mémoires des savants étrangers. Paris.	Sitz. preuss. Akad.	Sitzungsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin.
Mém. Ac. Sc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.	Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von Fresenius. Wiesbaden.
Miner. petrogr. Mittheil. Tscherm.	Mineralogische und petrographische Mittheilungen; gesammelt von Tschermak. Wien.	Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Monatsb. preuss. Akad.	Monatsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin.	Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie; herausgegeben von Krüss. Hamburg.
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie. Wien.	Z. Biolog.	Zeitschrift für Biologie von L. Buhl. München.
Patent-Blatt.	Patent-Blatt; herausgegeben von dem kaiserlichen Patentamt. Berlin.	Z. Chem. Ph. Math.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; herausgegeben von Kékulé. Erlangen, Heidelberg und Göttingen.
Pharm. J.	The pharmaceutical Journal and Transactions. London.	Z. Elektr.	Zeitschrift für Electrochemie; herausgegeben von Borchers. Halle.
Pharm. Z.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.	Z. Elektrotechn.	Zeitschrift für Electrotechnik; redigirt von Kareis. Wien.
Ph. Mag.	The London, Edinburgh and Dublin philosophical Magazine and Journal of Science. London.	Z. Hygien.	Zeitschrift für Hygien und Infectionskrankheiten; herausgegeben von Koch. Leipzig.
Ph. T. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. London.	Z. Kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie von P. Groth. Leipzig.
Polyt. J. Dingler.	Polytechnischer Journal von J. G. und E. M. Dingler. Stuttgart.	Z. ph. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftlehre; herausgegeben von Ostwald. Riga und Leipzig.
Proc. chem. Soc.	Proceedings of the chemical Society of London. London.	Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie; herausgegeben von Hoppe-Seyler. Strassburg.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London. London.		

AVANT-PROPOS.

Température	T :	Densité à t degrés	D :
Point de fusion	PF :	Densité de vapeur	DV :
Point d'ébullition	PE :	Pression.	H :
Point de solidification	PS :	Petites calories	cal :
Poids atomique	PA :	Grandes calories	Cal :
Poids moléculaire	PM :		

Poids atomiques. — Les poids atomiques et symboles contenus dans le tableau suivant ont été employés dans le *Traité de Chimie minérale*.

Les compositions centésimales données pour les corps importants ont été calculées avec ces poids atomiques.

Aluminium.	Al	27,1	Molybdène.	Mo	96
Antimoine.	Sb	120	Néodyme.	Nd	143,6
Argent.	Ag	107,93	Néon.	Ne	20
Argon.	A	39,9	Nickel.	Ni	58,7
Arsenic.	As	75,0	Niobium.	Nb	94
Azote.	Az	14,04	Or.	Au	197,2
Baryum.	Ba	137,4	Osmium.	Os	191
Bismuth.	Bi	208,5	Oxygène.	O	16
Bore.	B	11	Palladium.	Pd	106
Brome.	Br	79,96	Phosphore.	P	31
Cadmium.	Cd	112,4	Platine.	Pt	194,8
Calcium.	Ca	40,1	Plomb.	Pb	206,9
Carbone.	C	12	Potassium.	K	39,15
Cérium.	Ce	140	Praséodyme.	Pr	140,5
Chlore.	Cl	35,45	Rhodium.	Rh	103
Chrome.	Cr	52,1	Rubidium.	Rb	85,4
Cobalt.	Co	59	Ruthénium.	Ru	101,7
Cæsium.	Cs	133	Samarium.	Sa	150
Cuivre.	Cu	63,6	Scandium.	Sc	44,1
Erbium.	Er	166	Sélénium.	Se	79,1
Étain.	Sn	118,5	Silicium.	Si	28,4
Fer.	Fe	55,9	Sodium.	Na	23,05
Fluor.	F	19	Soufre.	S	32,06
Gadolinium.	Gd	156	Strontium.	Sr	87,6
Gallium.	Ga	70	Tantale.	Ta	183
Germanium.	Ge	72	Tellure.	Te	127,6
Glucinium.	Gl	9,1	Thallium.	Tl	204,1
Hélium.	He	4	Thorium.	Th	232,5
Hydrogène.	H	1,01	Thulium.	Tu	171
Indium.	In	114	Titane.	Ti	48,1
Iode.	I	126,85	Tungstène.	Tu	184
Iridium.	Ir	195	Uranium.	U	238,5
Krypton.	Kr	81,8	Vanadium.	V	51,2
Lanthane.	La	138	Xénon.	X	128
Lithium.	Li	7,03	Ytterbium.	Yb	173
Magnésium.	Mg	24,36	Yttrium.	Y	89
Manganèse.	Mn	55	Zinc.	Zn	65,4
Mercure.	Hg	200,5	Zirconium.	Zr	90,7

Une table alphabétique détaillée de toutes les combinaisons étudiées dans le *Traité de Chimie minérale* se trouvera à la fin du dernier tome.

TRAITÉ

DE

CHIMIE MINÉRALE

TOME IV

ALUMINIUM $Al = 27,1$

État naturel. — L'aluminium est le métal le plus répandu sur la terre; mais on ne l'y trouve jamais à l'état libre. Il est, le plus souvent, combiné à l'oxygène; son oxyde uni à la silice forme la base de bien des roches et des argiles. Il entre dans la constitution des porphyres, des roches ignées, du granit, du gneiss, des micas, des chlorites, des grenats, du lapis-lazzuli, des feldspaths, de la syénite et de certains grès.

Quelques pierres précieuses (saphir, rubis), l'émeri, le corindon, le diaspore, l'hydrargilite sont formés d'oxyde d'aluminium plus ou moins pur, anhydre ou hydraté. La topaze est un fluosilicate d'alumine; la turquoise, un phosphate; l'alunite, un sulfate double basique; la cryolithe, un fluorure double d'aluminium et de sodium; la cryolithionite, récemment découverte, un fluorure double dans lequel le lithium peut remplacer le sodium.

Du sol, l'aluminium peut pénétrer dans les cellules des végétaux, aussi l'a-t-on retrouvé dans les cendres de plantes phanérogames ou cryptogames [Demarçay⁽¹⁾, Berthelot et André⁽²⁾, L'Hôte⁽³⁾, Yoshida⁽⁴⁾]. Parmentier⁽⁵⁾ l'a également retrouvé dans quelques eaux minérales (Vichy).

Il entrerait dans la composition de la cellule animale. *

De tous les minerais de l'aluminium, la cryolithe et la bauxite sont surtout exploitées par l'industrie. La *cryolithe* $Al^2F^6, 6NaF$, se trouve en abondance et dans un grand état de pureté, au fiord d'Arksut et à Evigtok au Groenland, à Miask dans l'Oural. Mais le sodium qu'elle ren-

¹ DEMARÇAY. C. R. 130-91-1900. — ² BERTHELOT et ANDRÉ. C. R. 120-288-1895. — ³ L'HÔTE. C. R. 104-855-1887. — ⁴ YOSHIDA. J. Chem. Soc. 51-748-1887. — ⁵ PARMENTIER.

* Pour la bibliographie complète de cette question, voir « The occurrence of aluminium in vegetable, animal products and natural waters by Langworthy and Peter, New-York, John Wiley and Sons, 1904.

ferme se retrouve en petite quantité dans l'aluminium et le rend très altérable; aussi lui préfère-t-on la bauxite.

La *bauxite*, $Al^3O^2H^6$, hydrate d'alumine plus ou moins pur, fut découverte, en 1822, par Berthier aux Baux (Bouches-du-Rhône); elle est très répandue en France, notamment dans l'Hérault, le Var, les Bouches-du-Rhône, les Alpes-Maritimes, le Puy-de-Dôme, l'Ariège, etc. On en trouve également en Autriche, à Newstadt et Prichora; en Irlande, à Strain et Glenravel; en Amérique, dans la Géorgie, l'Alabama et l'Arkansas.

Grâce aux progrès rapides faits par l'industrie de l'aluminium, le prix de revient de ce métal est tombé de 5000 francs le kilogramme, en 1856, à 2 francs le kilogramme environ à l'époque actuelle (1904). A mesure que s'abaissait le prix de revient, sa production allait en augmentant considérablement dans les différents centres de fabrication comme l'indique, bien qu'il soit au-dessous de la vérité, le tableau suivant :

	1891	1898	1899	1900
France	59,0 tonnes.	565 tonnes.	760 tonnes.	810 tonnes.
Suisse	168,6 —	800 —	890 —	970 —
Angleterre	52,5 —	515 —	470 —	520 —
États-Unis	76,1 —	2550 —	2640 —	2960 —

Historique. — Les alchimistes ont décrit l'alun (alumen) qui a donné son nom au métal. Margraff, en 1754, reconnaissait la nature particulière de l'alumine dont Davy, en 1807, ne parvint à déplacer l'aluminium ni par le potassium ni par l'électrolyse.

Les essais de Davy, Berzélius⁽⁶⁾ et Ørsted (1824) restèrent infructueux. En 1827 Wöhler⁽⁷⁾ parvint enfin à isoler nettement l'aluminium, sous la forme d'une poudre grise, par l'action du potassium sur le chlorure d'aluminium d'Ørsted, mais ce n'est qu'en 1845 que ce savant⁽⁸⁾ put obtenir des globules d'un métal sur lesquels il put constater les propriétés principales de ce corps.

C'est alors que Sainte-Claire-Deville⁽⁹⁾ (1854-1857), comprenant toute l'importance de cette découverte, s'attacha à rendre industrielle la préparation si pénible et si coûteuse de l'aluminium. Après avoir abandonné les procédés électrolytiques, il revint à la méthode de Wöhler qu'il modifia d'abord en substituant au potassium, le sodium, dont il parvint à abaisser fortement le prix de revient et ensuite en utilisant, comme fondant, la cryolithe. Deville⁽⁹⁾ put ainsi isoler l'aluminium en quantité assez considérable pour en montrer les qualités industrielles (Exposition de 1855). A cette même époque, Percy⁽¹⁰⁾ parvint à isoler l'aluminium de la cryolithe. L'industrie chimique de l'aluminium était créée, elle se perfectionna jusqu'à l'emploi des méthodes électrolytiques.

C'est en 1885 que cette industrie devint électrolytique. Cowles, en

C. R. 132-1552-1901. — ⁽⁶⁾ BERZÉLIUS, ØRSTED. Berzélius, *Traité de chimie*. — ⁽⁷⁾ WÖHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 37-86-1828. — ⁽⁸⁾ WÖHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 17-47-1836 et 53-255-1845. — ⁽⁹⁾ SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. C. R. 38-279 et 557-1854; l'Aluminium. Mallet-Bachelier, Paris, 1859; 39-321-1854; 40-1296-1855. — ⁽¹⁰⁾ Percy d'après Rose. *An. Ch. Ph.* (5)-

Amérique, obtint du bronze d'aluminium en dissociant électrolytiquement l'alumine en présence du cuivre. En 1886, l'Américain Hall isole ce métal par l'électrolyse d'un bain de fluorure, et Héroult, en France, emploie le courant électrique à fondre d'abord, à décomposer ensuite, un bain d'alumine en présence d'autres métaux. Kiliani, en Suisse, applique cette méthode à l'obtention de l'aluminium pur. Enfin l'Allemand Bücherer⁽¹⁾, en 1890, électrolyse le sulfure d'aluminium. Une foule de brevets, apportant quelques modifications à ces diverses méthodes, ont été pris jusqu'à nos jours dans tous les pays.

Préparation. — Les principales méthodes que met en œuvre, à l'heure actuelle, l'industrie de l'aluminium, sont basées sur l'emploi de l'énergie électrique: ce sont les procédés de l'ingénieur français Héroult, modifié en Suisse par Kiliani, et de l'ingénieur américain Hall qui n'en diffère guère que par l'emploi des fondants.

Procédé Héroult. — Dans un premier brevet (25 avril 1885), Héroult préconise l'électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe en fusion en présence des métaux à allier (bronzes d'aluminium); plus tard (15 avril 1887) il revendique l'électrolyse directe de l'alumine fondue par l'action du courant lui-même.

Ce procédé est en pleine activité à l'usine de la Praz-sur-l'Arc (Savoie) après avoir été d'abord installé à Froges (Isère); il permet d'obtenir soit de l'aluminium pur à 995 millièmes, soit des alliages.

Le premier appareil comprenait un creuset à revêtement intérieur de charbon et isolé sur des supports; une ouverture inférieure laissait passer une électrode négative en métal, soigneusement isolée des parois du creuset. L'électrode positive, constituée par une masse cylindrique de charbon, était suspendue au-dessus du creuset à l'aide d'une potence, munie d'une vis permettant de l'élever ou de l'abaisser à volonté, afin de régler la résistance.

Dans le creuset, on introduit de la cryolithe fondue qui est décomposée par le courant; l'opération est rendue continue par addition d'alumine pure; celle-ci est dissociée, l'oxygène se combinant au charbon positif, l'aluminium se réunissant dans le fond de la cuve d'où on le retire par un trou de coulée.

L'appareil peut être modifié en vue de la préparation des alliages. Le creuset est alors constitué par une caisse de fonte revêtue d'une couche épaisse de charbon que traversent des pointes de cuivre reliées au pôle négatif. On charge d'abord des fragments de cuivre qui fondent et facilitent le passage du courant, on ajoute alors l'alumine. Celle-ci est fondue par la résistance qu'elle offre au courant, puis dissociée et l'aluminium s'allie au cuivre pour donner un bronze.

Procédé Héroult-Kiliani. — Il est mis en œuvre à l'usine de Newhausen (Suisse); il diffère du précédent en ce que le courant est

45-56C-1855. — (1) BÜCHERER. Brevet allemand B. 111519, 17 septembre 1890. — (2) MINET.

amorcé directement par de la cryolithe qui fond facilement et donne de la fluidité au bain d'alumine. Des usines semblables se sont créées à Rheinfelden (duché de Bade), à Lend-Gastein (Autriche) et à Foyers (Écosse).

Procédé Hall. — C'est encore l'alumine qui est décomposée, mais la fusion de l'électrolyte est facilitée par addition de fluorures doubles d'aluminium et de lithium, potassium, ou calcium. Le bain employé de préférence est un fluorure double d'aluminium et de calcium; il peut être fondu directement ou par le passage du courant; les fluorures ne sont pas altérés de sorte que l'opération est continue. L'alumine pure est ajoutée à de fréquents intervalles pour éviter de trop grandes variations du courant; l'aluminium, moins dense que le bain, est puisé à la surface au moyen d'un siphon.

Mais on peut diminuer la densité du bain en employant un mélange de chlorures d'aluminium, de lithium et de sodium fondus; dans ce bain plonge l'anode formée de charbon et d'alumine intimement mélangés; le courant électrique décompose l'alumine de l'anode, le métal est mis en liberté dans un bain moins dense que lui, il gagne le fond et peut être recueilli par un trou de coulée. On renouvelle l'anode épuisée, il s'échappe du gaz carbonique si la résistance n'est pas trop grande, de l'oxyde de carbone dans le cas contraire. On peut simplement ajouter de l'alumine à l'anode et brasser le bain. En introduisant des métaux dans le bain on peut obtenir des alliages.

Le procédé Hall est mis en œuvre en Amérique dans les usines des chutes du Niagara (Société Pittsburg-Reduction), en France dans les usines de Saint-Michel, en Angleterre dans les usines de Patricroft près de Manchester; il permet d'obtenir un aluminium d'une pureté suffisante de 99,15 pour 100 et d'un prix de revient d'environ 3^{fr},50 le kilogramme.

• **Procédé Bücherer.** — Afin d'éviter la destruction de l'anode en charbon par l'oxygène de l'alumine, Bücherer⁽¹⁾ a proposé l'électrolyse du sulfure d'aluminium fondu à l'aide de chlorures alcalins.

La transformation de l'alumine en sulfure (fusion d'un mélange de sulfures alcalins, d'alumine, de charbon et soufre, ou d'un mélange d'alumine, de soufre et de charbon) n'est pas très économique, toutefois les usines de « l'Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft » à Newhausen obtiennent par ce procédé un aluminium très pur.

Procédé Minet. — La première méthode électrolytique, appliquée en France avec succès, est due à l'ingénieur Minet (1887). Aujourd'hui elle a dû faire place aux méthodes plus économiques de Héroult et de Hall.

Le bain employé répondait à la composition $12\text{NaCl} + \text{Al}^3\text{F}^6, 6\text{NaF}$; entrant en fusion à 675° , il donnait un bain de densité inférieure à celle de l'aluminium qui s'en séparait facilement. Par addition d'alumine, le

C. R. 142-251-1891. — ⁽¹⁾ GOWLES, Monit. Scient. 557-1890. — ⁽²⁾ GÉRARD-LÉCQYER dans Le-

fluorure d'aluminium se reformait ($Al^3O^5 + F^6 + 5C = AlF^6 + 5CO$), de sorte qu'en réalité c'était l'alumine qui se dissociait.

Afin d'éviter l'attaque des fours par les fluorures en fusion, Minet avait adopté une cuve de fonte protégée extérieurement par un bâti en maçonnerie pouvant être porté à haute température. Les électrodes étaient constituées par des cylindres de charbon aggloméré; sous la cathode se trouvait un creuset où se réunissait l'aluminium mis en liberté.

La cuve était mise en dérivation sur la cathode de façon à ne recevoir que 5 pour 100 du courant total. Grâce à cet artifice, les parois de la cuve étaient continuellement recouvertes d'une très mince couche d'aluminium qui les protégeait contre l'action corrosive des fluorures fondus. L'aluminium du creuset était exempt de fer, mais les parois de la cuve se détruisaient rapidement sous l'influence du foyer extérieur et par formation d'un alliage de fer plus fusible que la fonte.

Aussi Minet⁽¹³⁾ modifia-t-il son four en maintenant le bain en fusion par la seule action du courant et en protégeant les parois internes à l'aide d'un pisé de charbon. L'anode était constituée par un cylindre de charbon, la paroi de la cuve formait la cathode. L'aluminium produit était impur, les matériaux employés à la construction de la cuve et des électrodes étant moins purs que ceux utilisés aujourd'hui.

Procédé Cowles⁽¹³⁾. — Ce procédé, aujourd'hui abandonné, était mis en œuvre en Amérique vers 1885, pour la fabrication du bronze d'aluminium et du ferro-aluminium. Il est basé sur la réduction, à très haute température, de l'alumine par le charbon en présence d'un métal à allier. La réaction serait purement électro-thermique.

Le four est un bâti de briques rectangulaire dont les parois latérales, protégées par un pisé de charbon et de chaux, laissent passer deux électrodes de charbon. On y introduit un mélange de minerai, de charbon et de métal à allier; sous l'influence d'un courant, alternatif ou continu, de 75 à 80 volts et 3000 à 5000 ampères, la masse entre en fusion; de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures et de l'azote se dégagent; après une à deux heures, on coule l'alliage.

Cette méthode a été légèrement modifiée par Gérard-Lécuyer⁽¹⁴⁾; Schneller et Astfolck⁽¹⁵⁾ emploient l'action thermique du courant pour fondre les chlorure, fluorure ou oxyde d'aluminium qu'ils réduisent par l'action chimique de l'hydrogène.

Autres méthodes électrolytiques. — Avant d'en arriver aux procédés électriques pratiquement applicables, bien des tentatives ont été faites, bien des brevets ont été pris que nous allons rapidement passer en revue. Certains chimistes se sont attachés à isoler l'aluminium par l'électrolyse de solutions aqueuses. Rumboldt (brevet allemand) électrolysait une solution d'alun, de chlorure d'aluminium et de cyanure de potas-

jal « l'Aluminium » Baillières 153-1894. — ⁽¹⁵⁾ SCHNELLER et ASTFOLCK dans Lejeal « l'Alumi-

sium. Thomer et Tilly ⁽¹⁶⁾ électrolysèrent une solution d'alun et de cyanure de potassium et obtiennent des alliages avec le métal de la cathode: Corbelli ⁽¹⁷⁾, une solution de sulfate d'aluminium et de chlorure de calcium dans des vases non conducteurs dont la cathode est constituée par du mercure; Braun ⁽¹⁸⁾, une solution d'alun en saturant par de la potasse, en présence d'acide tartrique, pour éviter de précipiter l'alumine; Nanhzen et Pfeleger ⁽¹⁹⁾, le sulfate en solution concentrée à — 4°. Basset ⁽²⁰⁾ préconise l'hydroélectrolyse du chlorure en présence d'alcool. Roger ⁽²¹⁾ décompose une solution d'aluminate de soude à l'aide d'une cathode de mercure et distille ensuite l'amalgame formé.

D'autres travaux (Jeanson, Haurd, Bertrand, Senet, Walter, de Montgels, Falk et Schaag, Burghardt et Twining) ont encore été orientés dans cette voie sans que des résultats pratiques aient été obtenus.

De nombreux chimistes, marchant sur les traces de Bunsen ⁽²²⁾ et de Deville qui électrolysèrent le chlorure d'aluminium fondu, s'attachèrent à isoler l'aluminium par la décomposition électrolytique de bains maintenus en fusion par la chaleur d'un foyer ou par la haute température provenant de la résistance opposée par l'électrolyte au passage du courant.

C'est ainsi que Moukton ⁽²³⁾ aurait réduit l'alumine par le charbon sous l'influence de l'arc électrique. Gaudin ⁽²⁴⁾ électrolyse un bain de cryolithe et de chlorure de sodium. Berthaut ⁽²⁵⁾ décompose le chlorure double fondu à l'aide d'une anode de charbon et d'alumine. Graetzel ⁽²⁶⁾ modifie légèrement cette méthode. Lossier ⁽²⁷⁾ s'adresse à un silicate d'alumine en présence de fluorure d'aluminium ou encore à un mélange de fluorure aluminique et de chlorure alcalin. Kleiner-Fiertz ⁽²⁸⁾ électrolyse la cryolithe. Dielh ⁽²⁹⁾ transforme l'alun en fluorure double et l'électrolyse. Feldmann ⁽³⁰⁾ s'adresse aux fluorures doubles d'aluminium et d'alcalino-terreux rendus plus fusibles par addition de chlorure de strontium. Faure ⁽³¹⁾ revient au chlorure d'aluminium. Berg ⁽³²⁾ ajoute au bain des nitrates et des sulfures alcalins. Douglas-Dixon ⁽³³⁾ préconise un mélange de chlorure de magnésium et d'alumine. Péniaïkoff ⁽³⁴⁾ décompose électrolytiquement le sulfure d'aluminium. Minet ⁽³⁵⁾ emploie directement la bauxite. Jæmningen ⁽³⁶⁾ transforme l'aluminate de soude en sulfure qu'il électrolyse. Franck-Valdo ⁽³⁷⁾ décompose un bain de chlorure double d'aluminium et d'alcalino-terreux et de cryolithe par un

nium », 154. — ⁽¹⁶⁾ THOMER ET TILLY. Engl. Pat. 2756-1855. — ⁽¹⁷⁾ CORBELLI. Engl. Pat. 507-1858. — ⁽¹⁸⁾ BRAUN. D. R. P. 28760-1884. — ⁽¹⁹⁾ NANHSEN ET PFELEGER. D. R. P. 46755-1889. — ⁽²⁰⁾ BASSET. Brevet français 256856, 1^{er} juin 1896. — ⁽²¹⁾ ROGER. Brevet français 245559, 4 mars 1895. — ⁽²²⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 1834. — ⁽²³⁾ MOUKTON. Engl. Pat. 264-1862. — ⁽²⁴⁾ GAUDIN. Monit. Scient. 268-1869. — ⁽²⁵⁾ BERTHAUT. Engl. Pat. 4087-1879. — ⁽²⁶⁾ GRAETZEL. D. R. P. 26962-1884. — ⁽²⁷⁾ LOSSIER. D. R. P. 51089. — ⁽²⁸⁾ KLEINER-FIERTZ. D. R. P. 42022; Z. angew. Chem. 142-1888. — ⁽²⁹⁾ DIEHL. Engl. Pat. 815-1889; Z. angew. Chem. 565-1890. — ⁽³⁰⁾ FELDMANN. Engl. Pat. 12275-1887. — ⁽³¹⁾ FAURE. Lejeal « l'Aluminium » 152. — ⁽³²⁾ BERG. Brevet allemand B. 10726, 21 mars 1890. — ⁽³³⁾ DOUGLAS-DIXON. Lejeal « l'Aluminium », 150. — ⁽³⁴⁾ PENIAÏKOFF. Brevet français 229154, 5 avril 1895; Brevet allemand P. 6909-1894. — ⁽³⁵⁾ MINET. Brevet français 245998, 29 novembre 1894. — ⁽³⁶⁾ JENNINGEN. Brevet français 242729,

courant électrique et la vapeur d'eau. Solher et Pillet⁽³⁸⁾ emploient une cathode constituée par une grande surface de mercure. Gooch et Waldo⁽³⁹⁾ prennent, pour électrode fusible, du chlorure d'aluminium cristallisé dont l'eau donne de l'hydrogène se combinant au chlore dégagé du chlorure d'aluminium. Julien⁽⁴⁰⁾ dissout l'alumine dans un bain de spath fluor et de sel ou encore de silicate alcalin, d'acide borique ou de borate. Claude⁽⁴¹⁾ chauffe directement le bain d'alumine et de charbon à l'aide d'un foyer activé par l'oxygène. Hauptmann⁽⁴²⁾ substitue, au chlorure de sodium, le chlorure de potassium plus stable, moins volatil et de résistance électrique moindre.

Méthodes chimiques. — La première méthode chimique ayant donné réellement des rendements industriels est celle de Sainte-Claire-Deville⁽⁴³⁾.

Elle consiste en une série de modifications heureuses apportées à la méthode de Wöhler (déplacement de l'aluminium de son chlorure par le potassium). Il substitua d'abord au potassium le sodium plus facile à manier et dont il sut rendre la préparation peu coûteuse; il remplaça ensuite le chlorure d'aluminium par le chlorure double alumino-sodique, d'un emploi moins dangereux. Cette méthode, mise en œuvre aux usines de Salindres, donnait de l'aluminium à 75 francs le kilogramme en 1888.

Depuis la découverte de Deville, une foule de procédés, permettant la fabrication de l'aluminium par des méthodes chimiques, ont été proposés, mais peu sont devenus industriels.

Pour plus de clarté nous les rangerons en plusieurs catégories.

a) DÉPLACEMENT DE L'ALUMINIUM DE SES HALOGÈNES PAR UN MÉTAL ALCALIN, EN GÉNÉRAL LE SODIUM. — Percy⁽⁴⁴⁾, Rose⁽⁴⁵⁾, Deville⁽⁴⁶⁾, Wöhler⁽⁴⁸⁾ substituent la cryolithe au chlorure double. Gadsden⁽⁴⁷⁾ décompose le fluorure aluminique artificiel par des vapeurs de sodium. Grabau⁽⁴⁸⁾ et Netto⁽⁴⁹⁾ réduisent la cryolithe artificielle ou naturelle, préalablement portée au rouge ou fondue, par le sodium; la réaction est très rapide, condition favorable à l'obtention d'un aluminium pur. Thompson⁽⁵⁰⁾ et Castner⁽⁵¹⁾ préparent le sodium par un procédé à peu près semblable (Voir article Sodium, t. III) et réduisent le chlorure ou le fluorure double d'aluminium et de sodium. Knobloch⁽⁵²⁾ réduit directement la cryolithe par un mélange de carbonate de soude et de charbon. Feldman⁽⁵³⁾ fait réagir le sodium sur le fluorure double d'aluminium et de strontium.

Knowles⁽⁵⁴⁾ et Corbelli⁽⁵⁵⁾ proposent de réduire ce chlorure, additionné d'un fondant, par le cyanure ou le sulfocyanate de potassium.

novembre 1894. — ⁽³⁷⁾ FRANCE-VALDO. Brevet français 242524, 25 octobre 1894. — ⁽³⁸⁾ SOLHER et PILET. Brevet français 257419, 50 mars 1894. — ⁽³⁹⁾ GOOCH et WALDO. Chem. Centr. Bl. 2-807-1895. — ⁽⁴⁰⁾ JULIEN. Brevet français 250110, 6 septembre 1895. — ⁽⁴¹⁾ CLAUDE. Brevet français 261465, 20 novembre 1896. — ⁽⁴²⁾ HAUPTMANN. Brevet français 283482, 28 novembre 1898. — ⁽⁴³⁾ DEVILLE. C. R. 38-279 et 557-1854. — ⁽⁴⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 96-152-1855. — ⁽⁴⁵⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph. 5-46-415-1856. — ⁽⁴⁶⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 99-25-1856. — ⁽⁴⁷⁾ GADSDEN. D. R. P. 7571-1884. — ⁽⁴⁸⁾ GRABAU. Z. angew. Chem. 708-1888. — ⁽⁴⁹⁾ NETTO. Z. anorg. Chem. 449-1889; J. Soc. Chem. Ind. 7-568-1888. — ⁽⁵⁰⁾ THOMPSON. B. Soc. Ch. 34-719-1880. — ⁽⁵¹⁾ CASTNER. Z. angew. Chem. 588-1888; J. Soc. Chem. Ind. 6-175-1887. — ⁽⁵²⁾ KNOBLOCH. Brevet allemand K. 12132, 18 septembre 1894. — ⁽⁵³⁾ FELDMAN. Lejal à l'Alu-

b) DÉPLACEMENT DE L'ALUMINIUM DE SES HALOGÈNES PAR UN MÉTAL DONNANT UN SEL VOLATIL. — Gerhard ⁽⁵⁶⁾ réduit le fluorure par l'hydrogène en présence de fer. Johnson ⁽⁵⁷⁾ a recours aux vapeurs de zinc, de cadmium ou de mercure. Basset ⁽⁵⁸⁾, Dullo ⁽⁵⁹⁾, Wedding ⁽⁶⁰⁾ préconisent le zinc. Bamberg ⁽⁶¹⁾ fait réagir avec succès des vapeurs de zinc sur des vapeurs de chlorure d'aluminium à l'abri de l'air.

Thomson ⁽⁶²⁾, Faure ⁽⁶³⁾ donnent la préférence au fer. Maussier ⁽⁶⁴⁾ s'adresse soit à l'antimoine, soit au zinc, au plomb ou à l'étain. Niewerth ⁽⁶⁵⁾ traite le fluorure d'aluminium par le ferrosilicium; il se forme du ferroaluminium et du fluorure de silicium se volatilise.

c) RÉDUCTION DE L'ALUMINE PAR LE CHARBON SEUL OU EN PRÉSENCE DE MÉTAUX FORMANT DES ALLIAGES. — Benzon ⁽⁶⁶⁾ réduit l'alumine par le charbon en présence de cuivre ou de fer. Fleury ⁽⁶⁷⁾ aurait réduit l'alumine par du charbon dans un courant de gaz carbonique; le métal réuni à l'aide de zinc en est ensuite séparé par distillation. Morris ⁽⁶⁸⁾, Baldwin ⁽⁶⁹⁾, Pearson ⁽⁶⁹⁾ modifient légèrement cette méthode. Seymour et Brown ⁽⁷⁰⁾ chauffent un mélange d'alumine et de charbon avec des minerais de zinc. Faurie ⁽⁷¹⁾ agglomère l'alumine à l'aide de pétrole, décompose par la chaleur, puis chauffe fortement en présence de la poudre du métal à allier.

Brin ⁽⁷²⁾ prépare du ferro-aluminium en réduisant l'alumine par du coke en présence de fer. Basset ⁽⁷³⁾ réduit l'alumine, mélangé à de l'oxyde d'étain, par du charbon et sépare par fusion l'alliage formé. Frishmuth ⁽⁷⁴⁾ obtient de l'aluminium en réduisant par des vapeurs de sodium un mélange fortement chauffé de corindon et de corps riches en carbone.

Moissan ⁽⁷⁵⁾ a montré qu'au four électrique l'alumine n'est pas réduite par le charbon, mais que la réduction se produit quand les vapeurs de ces deux corps sont portées à une très haute température; dans ce cas, l'alumine perd son oxygène et fournit de l'aluminium partiellement carburé.

Meyer ⁽⁷⁶⁾ réduit par le charbon un aluminat alcalin. Blackmore ⁽⁷⁷⁾ traite l'alumine fondue par un courant d'acétylène. Tucker et Moody ⁽⁷⁸⁾ chauffent au four électrique un mélange d'alumine ou d'argile et de chaux; le carbure de calcium formé réduit l'alumine.

d) RÉDUCTION DE L'ALUMINE PAR UN MÉTAL. — Henne ⁽⁷⁹⁾ réduirait directement l'alumine par le sodium. Wilde ⁽⁸⁰⁾ chauffe l'alum, additionné d'uni-

minium », 124. — ⁽⁵⁴⁾ KNOWLES. Rep. of patent. invent. 249-1858; Jahresh. Techn. 1-1858. — ⁽⁵⁵⁾ CORBELLI. Dingler's J. 151-518-1859. — ⁽⁵⁶⁾ GERHARD. Engl. Pat. 2980-1856; Polyt. J. Dingler J. 152-448-1859. — ⁽⁵⁷⁾ JOHNSON. Engl. Pat. 751-1854. — ⁽⁵⁸⁾ BASSET. Génie Ind. 4-152-1864. — ⁽⁵⁹⁾ DULLO. Jahresh. Techn. 16-1865. — ⁽⁶⁰⁾ WEDDING. Jahresh. Techn. 17-1865. — ⁽⁶¹⁾ BAMBERG. Lejeal « l'Aluminium », 114. — ⁽⁶²⁾ THOMSON. Engl. Pat. 2101-1879. — ⁽⁶³⁾ FAURE. Brevet français 211365, 20 février 1891; B. Soc. Ch. 34-719-1880. — ⁽⁶⁴⁾ MAUSSIER. Brevet français 208865, 15 novembre 1891. — ⁽⁶⁵⁾ NIEWERTH. D. R. P. 26182-1884. — ⁽⁶⁶⁾ BENZON. Engl. Pat. 2753-1858. — ⁽⁶⁷⁾ FLEURY. Chem. N. 19-162-1869. — ⁽⁶⁸⁾ MORRIS. Engl. Pat. 1050-1882. — ⁽⁶⁹⁾ BALDWIN-PEARSON. Lejeal « l'Aluminium » 112-113. — ⁽⁷⁰⁾ SEYMOER et BROWN. Engl. Pat. 1659-1884. — ⁽⁷¹⁾ FAURIE. Lejeal « l'Aluminium » 111. — ⁽⁷²⁾ BRIN. Engl. Pat. 5914-1889. — ⁽⁷³⁾ BASSET. Brevet français 250521, 25 mai 1895. — ⁽⁷⁴⁾ FRISHMUTH. Polyt. J. Dingler 254-588-1884. — ⁽⁷⁵⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-13-805-1895. — ⁽⁷⁶⁾ MEYER. Brevet. allemand M. 7766-1891. — ⁽⁷⁷⁾ BLACKMORE. J. Soc. Chem. Ind. 16-219-1897. — ⁽⁷⁸⁾ TUCKER et MOODY. J. Soc. Chem. Ind. 20-970-1901. — ⁽⁷⁹⁾ HENNE. D. R. P. 52644-1885. — ⁽⁸⁰⁾ WILDE. Polyt. J.

fondant, avec du plomb. Warren ⁽⁸¹⁾ réduit l'alumine par l'hydrogène en présence de cuivre (bronze d'aluminium).

e) RÉDUCTION DU SULFURE D'ALUMINIUM. — Petitjean ⁽⁸²⁾ transforme l'alumine en sulfure, à l'aide du sulfure de carbone, qu'il réduit par le gaz carbonique. Cumenge ⁽⁸³⁾ fait réagir le sulfure d'aluminium sur son sulfate, tout le soufre se dégagerait à l'état de gaz sulfureux abandonnant l'aluminium. Niewerth ⁽⁸⁴⁾ chauffe un mélange d'alumine et de son sulfate avec du carbonate de soude, du soufre et du charbon.

Reillon, Montagne et Bourgerel ⁽⁸⁵⁾ préparent un charbon alumineux qu'ils transforment en sulfure d'aluminium, puis décomposent par un courant d'hydrogène carboné en gaz sulfhydrique et aluminium. Lauterborn attaque la cryolithe par le sulfure de calcium et produit du sulfure d'aluminium qu'il réduit par le fer. Walrand ⁽⁸⁷⁾ prépare le sulfure d'aluminium par le soufre, naissant du bisulfure de fer, et en déplace le métal par le zinc, le plomb, l'antimoine ou la fonte.

Peniakoff ⁽⁸⁴⁾ propose, après avoir transformé l'alumine en son sulfure, de le décomposer par le plomb, métal s'alliant mal à l'aluminium; plus tard, il préconise la réduction du sulfure poreux par un carbure d'hydrogène. Peyraudeau ⁽⁸⁸⁾ fait réagir sur le sulfure aluminique le fer ou l'oxygène ($Al^2S^3 + 6O = Al^2 + 3SO^2$). La plupart de ces procédés n'ont reçu aucune sanction industrielle.

Impuretés et purification. — Les principales impuretés de l'aluminium industriellement pur sont le fer et le silicium, provenant des matériaux employés.

Moissan ⁽⁸⁹⁾ a démontré que ce métal renferme encore de petites quantités de carbone et des traces d'azote, suffisantes pour modifier notablement ses propriétés. Ce savant a retrouvé dans les aluminiums de la Praz (France), Newhausen (Suisse), Pitzburg (États-Unis) du sodium libre, de 0,1 à 0,42 pour 100, et attribue, à la présence de ce métal, la plupart des déceptions qu'a fait éprouver l'aluminium.

Pour purifier ce métal du fer, du silicium et des traces de cuivre qu'il renferme, Mallet ⁽⁹⁰⁾ le transforme en bromure qu'il rectifie jusqu'à produit incolore et réduit par le sodium dans un creuset revêtu d'alumine.

Moissan ⁽⁹¹⁾ le débarrasse du silicium en le fondant sous une couche de fluorure alcalin. Placet ⁽⁹¹⁾ met en contact l'aluminium fondu avec des sels peroxygénés ($Cr^2O^7K^2$, MnO^4K) dont l'oxygène brûle les impuretés qui passent dans les scories. Minet ⁽⁹²⁾ indique plusieurs dispositifs électrolytiques pour obtenir un aluminium pur. Bernard ⁽⁹³⁾ traite l'aluminium fondu par un faible courant de gaz sulfhydrique qui n'attaque que

Ingler. 231-480-1879. — ⁽⁸¹⁾ WARREN. Chem. Centr. Bl. 2-727-1894. — ⁽⁸²⁾ PETITJEAN. J. of arts 282-1858. — ⁽⁸³⁾ CUMENGE. Engl. Pat. 461-1858; Jahresh. Techn. 2-1858. — ⁽⁸⁴⁾ NIEWERTH. D. R. P. 27142-1884. — ⁽⁸⁵⁾ REILLON, MONTAGNE et BOURGEREL. Lejeal « l'Aluminium » 112. — ⁽⁸⁷⁾ WALRAND. Brevet français 215633, 20 août 1891. — ⁽⁸⁸⁾ PEYRAUDEAU. Brevet français 240174, juillet 1894. — ⁽⁸⁹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-11-1021-1894; (5)-17-4-1897. — ⁽⁹⁰⁾ MALLET. Chem. N. 46-178-1882. — ⁽⁹¹⁾ PLACET. Brevet français 258522, 24 juillet 1896. — ⁽⁹²⁾ MINET. C. R. 128-1165-1899. — ⁽⁹³⁾ BERNARD. Moissonnier « l'Aluminium » 75. — ⁽⁹⁴⁾ DE BERG. Polyt. J. Din-

les métaux étrangers : les métalloïdes, carbone, phosphore sont brûlés par un faible courant d'air passant dans la masse ; quant au silicium, il est éliminé par un courant de gaz fluorhydrique.

À l'heure actuelle, grâce à l'emploi de matières premières plus pures et de méthodes plus perfectionnées, l'industrie peut livrer de l'aluminium à 980 millièmes, ne renfermant guère que 5 à 10 millièmes de fer et de silicium et des traces de sodium. Le prix de revient est d'environ 2 fr. 50 le kilogramme, il se vend aujourd'hui 550 francs les 100 kilogrammes.

Propriétés physiques et mécaniques. — L'aluminium métallique est d'une belle couleur blanche légèrement nuancée de bleu, sa structure est fibreuse, il se laisse bien polir ; sa poudre est grise, inodore, insipide. Sa *malléabilité* et sa *ductilité* sont très grandes ; sa *dureté* est voisine de celle de l'argent, après martelage elle se rapproche de celle du fer doux ; sa *sonorité* est très grande.

La *ténacité* varie beaucoup avec l'état physique ; d'après de Burg⁽⁹¹⁾, elle se rapprocherait de celle du cuivre alors que Karinasch⁽⁹⁵⁾ l'a trouvée inférieure à celle du zinc.

Sa *résistance* serait de 1892 kilogrammes par centimètre carré (Barlow)⁽⁹⁶⁾, mais elle s'amoindrit, d'après Lechatellier, par le recuit et décroît avec la température.

Sa *conductibilité* pour la chaleur le place au premier rang des métaux après l'argent, le cuivre et l'or. La conductibilité de l'argent étant représentée par 1000, celle de l'aluminium serait 569 alors que d'après Calvert et Jonhson⁽⁹⁷⁾ elle serait 665. La *dilatation linéaire*, entre 0 et 100°, est 0,002218 (Calvert et Jonhson) ; Fizeau⁽⁹⁸⁾ donne la valeur 0,00002515 à 40°. Sa *chaleur spécifique*, d'après Regnault⁽⁹⁹⁾, est de 0,21214 de 15 à 97°. D'après Kopp, 0,202 ; Louguinine⁽¹⁰⁰⁾, 0,218107 ; Mallet⁽¹⁰¹⁾, pour l'aluminium très pur, trouve 0,2255 (voir encore sur la table de Landolt les valeurs trouvées par Tomlinson, Lorenz, Naccari, Le Verrier et Richards). D'après Pionchon⁽¹⁰²⁾, la chaleur spécifique est de 0,201 à 0° et de 0,2894 à 550°. La chaleur spécifique de l'aluminium est donc supérieure à celle de tous les métaux usuels.

La *fusion* de l'aluminium s'opérerait vers 700° d'après Heeren⁽¹⁰³⁾, vers 600°, d'après Pictet⁽¹⁰⁴⁾. Holman, Lawrence et Baar⁽¹⁰⁵⁾ placent le point de fusion, de l'aluminium à 660°. H. Gautier^(104 a), dans des recherches récentes, vient d'établir que le point de fusion de l'aluminium pur était de 650°. Pionchon⁽¹⁰²⁾ a montré que sa *chaleur latente de fusion* était donnée jusqu'à 580° par la formule (a) et de 650 à 800° par la formule (b) :

$$(a) q'_0 = 0,595 t - \frac{291,86 t}{1517,8 + t} \qquad (b) q'_0 = 0,508 t + 46,9.$$

gler. **151-206-1859**. — ⁽⁹⁵⁾ KARINASCH. Polyt. J. Dingler. **151-441-1859**; **55-162-1861**. — ⁽⁹⁶⁾ BARLOW. Jahresh. Techn. **123-1882**. — ⁽⁹⁷⁾ CALVERT et JONHSON. Ph. Mag. (4) **10-240-1855**. — ⁽⁹⁸⁾ FIZEAU. C. R. **68-1125-1869**. — ⁽⁹⁹⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5) **46-266-1856**. — ⁽¹⁰⁰⁾ LOUGUININE. An. Ch. Ph. (5) **27-598-1882**. — ⁽¹⁰¹⁾ MALLET. Chem. N. **46-178-1882**. — ⁽¹⁰²⁾ PIONCHON. C. R. **115-162-1892**. — ⁽¹⁰³⁾ HEEREN. Chem. Centr. Bl. **527-1856**. — ⁽¹⁰⁴⁾ PICTET. C. R. **88-1517-1879**. —

La fluidité de l'aluminium fondu est très grande. La chaleur de fusion de l'aluminium serait égale à celle de l'eau. Un peu avant sa fusion le métal devient très friable.

D'après Granger ⁽¹⁰⁵⁾, vers 600° l'aluminium devient grenu, au-dessus il est pâteux et se laisse facilement écraser.

La volatilisation de l'aluminium, considéré comme un métal réfractaire, a pu être produite par Moissan ⁽¹⁰⁷⁾ dans son four électrique.

L'aluminium peut *occlure* des gaz et notamment, d'après Dumas ⁽¹⁰⁸⁾, l'hydrogène. L'aluminium fondu et refroidi présente dans sa masse des *groupements cristallins* formés d'octaèdres réguliers; Deville ⁽¹⁰⁹⁾ a obtenu, par la pile, des cristaux en octaèdres réguliers.

Les valeurs, données pour le *poids spécifique* de l'aluminium, varient avec l'état physique et le degré de pureté du métal examiné. D'après Deville ⁽¹⁰⁹⁾, sa densité est 2,56; par le laminage elle atteint 2,67. Mallet ⁽¹¹⁰⁾ attribue au métal pur la densité 2,584 à 4°, alors que Karmasch ⁽⁹⁶⁾ indique les valeurs 2,75 à 2,79.

Sa *conductibilité électrique* est très grande; d'après Deville ⁽¹⁰⁹⁾, il conduit huit fois mieux l'électricité que le fer. Poggendorff ⁽¹¹¹⁾ trouve que, si la conductibilité du cuivre est de 100, celle de l'aluminium est égale à 51,5; elle varierait de 55 à 67 suivant l'état de pureté du métal (Richards) ⁽¹¹²⁾; d'après Mathiessen ⁽¹¹³⁾, elle est de 55,74 si celle de l'argent est 100.

Si l'on prend la conductibilité du mercure à 0° comme unité, celle de l'aluminium à 0° est 51,726 d'après Siemens; 50,86 d'après Benoit; 20,97, d'après Lorenz, à 0° et 16,5 à 100°; 50,71 à 20° d'après Weber ⁽¹¹⁴⁾.

Sa *résistance électrique* varierait de 199,6 à 210,9, suivant le degré de pureté du métal, alors que la résistance d'un fil d'argent de même diamètre, d'après Buff ⁽¹¹⁵⁾, serait 100. D'après Cailletet et Bouty ⁽¹¹⁶⁾, le *coefficient d'accroissement de résistance électrique* de l'aluminium avec la température est très voisin de ceux de l'argent et du magnésium : $\alpha = 0,00588$ entre $-90^{\circ},57$ et $+27^{\circ},7$.

L'aluminium est faiblement *magnétique* (Poggendorff, Riess, Deville) ⁽¹⁰⁹⁾. Dans la série de Volta, sa position a été déterminée par Wheatstone: il est négatif dans la potasse vis-à-vis du zinc, positif vis-à-vis du cadmium et de l'étain; dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique étendus, il est négatif vis-à-vis de tous les métaux, sauf le cuivre et le platine. Dans l'acide nitrique fort, il devient passif et forme alors un couple électrique avec l'aluminium ordinaire (Wöhler). Dans la *série*

⁽¹⁰⁵⁾ a) H. GRANGER. C. R. 123-100-1806. — ⁽¹⁰⁷⁾ GRANGER. B. Soc. Ch. 27-789-1902. — ⁽¹⁰⁶⁾ HOLMAN, LAWRENCE et BAAR. Ph. Mag. (5) 42-57-1896. — ⁽¹⁰⁷⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5) 11-825-1894. — ⁽¹⁰⁸⁾ DUMAS. C. R. 90-1027-1880. — ⁽¹⁰⁹⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph. 43-11-1855. — ⁽¹¹⁰⁾ MALLET. Chem. N. 46-178-1882. — ⁽¹¹¹⁾ POGGENDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 97-645-1856. — ⁽¹¹²⁾ RICHARDS. Chem. N. 75-217-1897. — ⁽¹¹³⁾ MATHIESSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 103-428-1858. — ⁽¹¹⁴⁾ Tables de LANDOLT et BERNSTEIN. 468-1894. — ⁽¹¹⁵⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 102-275-1857. — ⁽¹¹⁶⁾ CAILLETET et BOUTY. C. R. 100-1188-1885. —

thermoélectrique, l'aluminium, d'après Thomson, se place entre le zinc et le plomb, après le bismuth.

Le *spectre* de ce métal a été étudié par Thalen, Kirchhoff, Lecoq de Boisbaudran; celui de la flamme est très faible, celui de l'étincelle renferme des lignes claires dans le rouge, le bleu, l'extra-violet (voir pour les longueurs d'onde les tables de Landolt). On peut le produire dans l'azote ou l'hydrogène, mais c'est dans l'oxygène qu'il est le plus éclatant (Hemsalech)⁽¹¹⁷⁾. Sous l'influence d'un courant électrique, l'aluminium paraît légèrement *fluorescent* (Tommasina)⁽¹¹⁸⁾.

L'*adhérence* de ce métal pour le verre, le quartz, le corindon, etc., est, d'après Margot⁽¹¹⁹⁾, très grande; des traces faites sur ces matières restent indélébiles.

Propriétés chimiques. — L'aluminium peut occlure l'hydrogène mais ne s'y combine pas.

Sous l'action de la chaleur, il s'unit aux métalloïdes de la première famille; d'après Wöhler⁽¹²⁰⁾, réduit en feuille, il brûlerait directement dans le chlore. Le fluor l'attaque superficiellement à froid; à chaud, la combinaison est très énergique (Moissan)⁽¹²¹⁾. H. Gautier et Charpy ont démontré qu'un fragment d'aluminium mis en contact du brome s'échauffe peu à peu, devient incandescent, puis continue à brûler en se déplaçant à la surface du liquide, comme un morceau de potassium sur l'eau^(121 a). Matignon⁽¹²²⁾ a fait brûler de l'aluminium en poudre dans des atmosphères de chlore, de brome, d'iode.

L'aluminium pur ne s'oxyde que très superficiellement à l'air; en *masse compacte*, il résisterait à l'action de l'oxygène même à la température d'un four de coupelle (Deville)⁽¹⁰⁹⁾; pourtant Wöhler⁽¹²⁰⁾ a constaté que l'aluminium *en feuille* brûle dans l'air avec vivacité. Kohn-Abrest⁽¹²³⁾ a observé que l'aluminium *pulvérisé* s'oxyde rapidement à l'air vers 400°.

D'après Liversidge⁽¹²⁴⁾, l'aluminium en lame se ternit à l'air; au microscope sa surface présente des boursouffures d'alumine, aussi ne serait-il guère plus inaltérable que le zinc. Ditte⁽¹²⁵⁾ a constaté qu'à l'air les solutions salines l'attaquent, à l'humidité saline il s'altère également. Réduit en poudre et fortement chauffé, il s'enflamme; la combustion continue alors d'elle-même (Matignon)⁽¹²²⁾.

L'aluminium en lame, allié à des traces de mercure, se recouvre à l'air d'efflorescence d'alumine pouvant atteindre 1 centimètre de long (Lebon)⁽¹²⁶⁾. Au début, la température des lames atteint 102°. Jehn et Hintze⁽¹²⁷⁾ avaient déjà signalé ce phénomène.

La *chaleur de combustion* a été déterminée directement par Berthe-

⁽¹¹⁷⁾ HEMSALÉCH. Chem. Centr. Bl. 86-1900. — ⁽¹¹⁸⁾ TOMMASINA. C. R. 129-957-1890. — ⁽¹¹⁹⁾ MARGOT. Ar. Sc. ph. nat. (5)-32-138-1894. — ⁽¹²⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-249-1860. — ⁽¹²¹⁾ MOISSAN. « Le Fluor » 206-1900. — ^(121 a) H. GAUTIER et CHARPY. C. R. 113-597-1891. — ⁽¹²²⁾ MATIGNON. C. R. 130-1590-1900. — ⁽¹²³⁾ KOHN-ABREST. B. Soc. Ch. 34-252-1904. — ⁽¹²⁴⁾ LIVERSIDGE. Chem. N. 74-158-1895; B. Soc. Ch. 14-778-1895. — ⁽¹²⁵⁾ DITTE. C. R. 128-195-1898. — ⁽¹²⁶⁾ LEBON. C. R. 134-706-1900. — ⁽¹²⁷⁾ JEHN et

lot⁽¹²⁸⁾ qui, pour $Al^2 = 54$, a trouvé $+ 580\ 200^{\text{cal}}$; Thomsen avait trouvé indirectement $+ 591\ 600^{\text{cal}}$.

L'eau, comme l'a signalé Deville⁽¹⁰⁹⁾, n'a aucune action sur l'aluminium pur en lame, ni à froid, ni à l'ébullition; il reste inaltéré au rouge vif dans la vapeur d'eau; au rouge blanc, on observerait un commencement de décomposition. Pourtant, en présence de traces de chlorure, de bromure ou d'iode d'aluminium, ce métal décomposerait rapidement l'eau; s'il est associé à un métal plus négatif, la décomposition a lieu, même à froid (Gladstone et Tribe)⁽¹²⁹⁾. D'après Hugouneq⁽¹³⁰⁾, l'aluminium pur est inattaqué par l'eau, mais non celui du commerce où les impuretés forment un couple, l'oxygène se portant sur l'aluminium. L'eau de pluie le corroderait également (Liversidge)⁽¹³¹⁾. Réduit en poudre, il décompose l'eau à l'ébullition; enflammé, il brûle dans une atmosphère de vapeur d'eau (Matignon)⁽¹³²⁾; humecté d'eau et recouvert de magnésium, il brûle après inflammation de ce dernier (Duboin)⁽¹³³⁾. Très légèrement amalgamé, il décompose l'eau avec énergie (Lebon)⁽¹³⁶⁾; Wislicénius⁽¹³⁵⁾ l'emploie comme réducteur énergétique en chimie organique. Tissier⁽¹³⁴⁾ avait expliqué cette action par la formation d'un couple qui ferait disparaître la passivité de l'aluminium. La décomposition de l'eau par l'aluminium est rendue tumultueuse par l'addition d'un peu de permanganate (Schuyten)⁽¹³⁸⁾.

L'aluminium, dans des conditions favorables, s'oxyde donc aux dépens de l'oxygène de l'air ou de l'oxygène de l'eau, mais son affinité pour l'oxygène est telle qu'il peut encore s'oxyder aux dépens de la plupart des composés oxygénés. La réduction sera d'autant plus complète que l'aluminium sera plus divisé parce qu'alors il ne pourra se recouvrir d'une gaine protectrice qui en arrêterait l'attaque.

C'est ainsi qu'enflammée en un point la poudre d'aluminium brûle dans une atmosphère de gaz sulfureux, d'un composé oxygéné de l'azote, d'oxyde de carbone (Matignon)⁽¹³²⁾; il réduit au rouge le gaz carbonique Mallet⁽¹³⁶⁾, Franck⁽¹³⁷⁾], cette réduction est facilitée par la présence de chlore ou d'iode (Guntz et Masson)⁽¹³⁸⁾. Il peut réduire également, parfois avec violence, un grand nombre de composés oxygénés solides. Mallet a pu réduire, mais très imparfaitement, les oxydes de calcium, de strontium, de baryum; Aumann⁽¹³⁹⁾, les oxydes de fer, de cuivre, et, faiblement, la magnésie. Rossel⁽¹⁴⁰⁾ a montré qu'un mélange d'aluminium en poudre et de bioxyde de sodium brûle avec éclat au contact d'une flamme; une goutte d'eau provoquerait la même réaction.

HINTZ. Ber. Chem. Gesell. 7-1498-1874. — ⁽¹²⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-22-479-1901. — ⁽¹²⁹⁾ GLADSTONE et TRIBE. Ber. Chem. Gesell. 8-850-1875. — ⁽¹³⁰⁾ HUGOUNEQ. J. Pharm. Ch. 6-1-557-1895. — ⁽¹³¹⁾ LIVERSIDGE. Chem. N. 77-207-1898. — ⁽¹³²⁾ DUBOIN. C. R. 132-826-1901. — ⁽¹³³⁾ WISLICÉNIUS. Z. anorg. Chem. 16-229-1898; J. prakt. Chem. (2)-54-18-1896. — ⁽¹³⁴⁾ TISSIER. B. Soc. Ch. (Rép.) 380-1859. — ⁽¹³⁵⁾ SCHUYTEN. Chem. Ind. 20-129-1896. — ⁽¹³⁶⁾ MALLET. J. Chem. Soc. 2-549-1876. — ⁽¹³⁷⁾ FRANCK. B. Soc. Ch. 7-41-459-1894. — ⁽¹³⁸⁾ GUNTZ et MASSON. B. Soc. Ch. 17-209-1897. — ⁽¹³⁹⁾ AUMANN. Chem. N. 38-108-1878. — ⁽¹⁴⁰⁾ ROSSEL. B. Soc. Ch. (5)-41-200-1894. — ⁽¹⁴¹⁾ GOLDSCHMIDT.

Goldschmidt⁽¹⁴¹⁾ a fondé une nouvelle métallurgie du chrome et du manganèse, sur la réduction de leurs oxydes par l'aluminium en poudre, la réaction étant amorcée à l'aide d'un ruban de magnésium enflammé (aluminothermie).

Deville⁽¹⁰⁹⁾ a réduit les borates et les silicates; Fonzes-Diacon⁽¹⁴²⁾, les sélénites; Vigouroux⁽¹⁴³⁾, Duboin et Gautier⁽¹⁴⁵⁾ réduisent la silice. Matignon⁽¹²²⁾, les arsénites et les phosphates; Rossel⁽¹⁴⁰⁾, les sulfates, les chlorures, les phosphates alcalino-terreux en présence de silice, réaction qui lui fournit un nouveau mode de préparation du phosphore. Moissan⁽¹⁴⁵⁾ base sur la réduction des oxydes par l'aluminium un nouveau mode de préparation des alliages. Schuyten⁽¹³⁵⁾ oxyde l'aluminium par le permanganate avec forte explosion.

A haute température, l'aluminium en lame ne se combine que superficiellement au soufre, au sélénium et au tellure; ces combinaisons sont obtenues facilement en enflammant le mélange des corps réduits en poudre à l'aide d'un ruban de magnésium (Fonzes-Diacon)⁽¹⁴⁶⁾.

L'hydrogène sulfuré ne l'attaque pas (Deville)⁽¹⁰⁹⁾. Il se combine à l'azote pour former l'azoture Al^3Az^3 (Malet)⁽¹⁴¹⁾. Fonzes-Diacon⁽¹⁴⁶⁾ a montré que, réduit en poudre, il s'unissait avec la plus grande facilité au phosphore rouge, à l'arsenic et, plus difficilement, à l'antimoine.

Il se combine également au bore, au silicium, et donne avec le carbone une combinaison cristallisée C^2Al^4 (Moissan).

Enfin l'aluminium s'unit à la plupart des métaux en fournissant des alliages dont quelques-uns sont très importants.

L'acide sulfurique, étendu ou concentré, n'exerce à froid qu'une action à peine sensible sur l'aluminium (Deville); Ditte⁽¹⁴⁷⁾ a montré que cette passivité était due à la formation d'une gaine gazeuse d'hydrogène qui préserve le métal, et en effet, dans le vide ou en présence de chlorure de platine, l'attaque est continue, il se forme un sulfate basique. L'acide sulfurique, concentré et bouillant, attaque l'aluminium avec dégagement de gaz sulfureux.

L'acide azotique, faible ou concentré, n'agit pas à froid, alors qu'en bouillant, il le dissout lentement (Deville, Høeren, Buff). D'après Stillman⁽¹⁴⁸⁾, en tournure ou en lames minces, il serait attaqué par cet acide mais non en lames épaisses. Ditte⁽¹⁴⁷⁾ a montré que l'acide azotique étendu attaque l'aluminium, mais l'action en est gênée par une couche gazeuse d'azote ou de bioxyde d'azote, qui préserve le métal; aussi dans le vide, la chaleur, la présence de chlorure de platine favoriseraient-ils la dissolution.

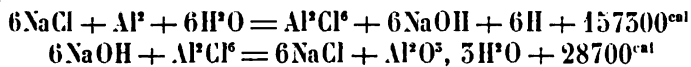
L'acide sulfureux ne l'attaquerait, d'après Degener⁽¹⁴⁹⁾, qu'en présence des chlorures alcalins. Son véritable dissolvant est l'acide chlorhydrique.

Revue des Sciences, n° 21, 1905. — ⁽¹⁴²⁾ FONZES-DIACON. Thèse de doctorat. Paris, 1900. — ⁽¹⁴³⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. 15-1282-1896. — ⁽¹⁴⁴⁾ VIGOUROUX. C. R. 120-1161-1890. — ⁽¹⁴⁵⁾ DEBOIN et GAUTIER. C. R. 129-217-1899. — ⁽¹⁴⁶⁾ FONZES-DIACON. C. R. 130-1514-1900. — ⁽¹⁴⁷⁾ DITTE. C. R. 110-575-1890. — ⁽¹⁴⁸⁾ STILLMAN. J. A. Chem. Soc. 19-711-1897. — ⁽¹⁴⁹⁾ DEGENER. Z. angew. Chem. 20-274-1899; Hygie

faible ou concentré (Deville); toutefois Ditte a démontré que tous les acides l'attaquent, et que son inaltérabilité apparente est due à ce qu'il se recouvre d'une gaine gazeuse, préservatrice, très adhérente.

Wöhler a étudié l'action des solutions alcalines sur l'aluminium; d'après Deville⁽¹⁰⁹⁾ les alcalis en fusion ne l'attaquent pas. Les carbonates alcalins en solution le dissolvent (Cavazzi)⁽¹³⁰⁾; d'après Ditte⁽¹⁵¹⁾ il se forme dans ce cas un aluminate et un bicarbonate alcalin, l'action cessant dès que tout le carbonate est transformé en bicarbonate. L'ammoniaque l'attaque et le recouvre d'une couche jaunâtre préservatrice (Ditte)⁽¹⁵¹⁾; d'après Gœttig⁽¹⁵²⁾, cette réaction n'aurait lieu qu'avec une liqueur ammoniacale à 10 pour 100.

L'aluminium réagit encore sur les sels; c'est ainsi que, d'après Ditte⁽¹⁵¹⁾, il serait attaqué par toutes les solutions salines (NaCl, KCl, KBr, KI, CaCl², MgCl²); avec le sel marin les réactions suivantes ont lieu :



de sorte que tout se passe comme si l'aluminium attaquait l'eau; il en résulte la formation d'une mince couche d'alumine qui arrête l'attaque. Si au sel on ajoutait un acide qui dissoudrait l'alumine, l'attaque se poursuivrait; l'oxygène de l'air facilite cette action. Donath⁽¹⁵³⁾ et Zmerzickao⁽¹⁵⁴⁾ avaient déjà signalé l'attaque de l'aluminium par les chlorures et les nitrates.

L'aluminium réagit également sur ses propres sels; il réduit son chlorure avec dégagement d'hydrogène (Deville); Lemoine⁽¹⁵⁵⁾ a démontré que la quantité d'hydrogène dégagée est plus grande que celle qui correspondrait au métal dissous, et conclut à une action de présence. La cryolithe dissout l'aluminium en formant un sous-fluorure.

Cossa⁽¹⁵⁶⁾ a étudié l'action de l'aluminium sur les solutions métalliques; il déplace l'argent, le cuivre, le mercure, le plomb, le thalium et le zinc. Bernegan⁽¹⁵⁷⁾ a étudié son action sur les divers sels de mercure. Bien d'autres substances corrodent l'aluminium, l'attaque étant d'autant plus faible que le métal est plus pur. D'après Hugouneq⁽¹⁵⁸⁾, l'alcool, même anhydre, l'attaque légèrement; de même le lait, les mets fortement acides (Franck)⁽¹⁵⁹⁾, mais il se recouvre alors d'une couche préservatrice d'alumine. Balland⁽¹⁵⁹⁾ a essayé, sur ce métal, l'action d'une série de substances alimentaires ou usuelles et en conclut que l'aluminium est moins attaqué par ces substances que les métaux usuels, et peut être employé avantageusement à la confection d'ustensiles de cuisine; Moissan⁽¹⁶⁰⁾ et Moissonnier⁽¹⁶¹⁾ partagent complètement cette manière de voir.

Rumseh. 9-116-1890. — ⁽¹⁵⁰⁾ CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 15-202-1885. — ⁽¹⁵¹⁾ DITTE. C. R. 127-919-1898; 128-195-1899. — ⁽¹⁵²⁾ GÖTTIG. Ber. Chem. Gesell. 29-1671-1896. — ⁽¹⁵³⁾ DONATH. Z. angew. Chem. 141-1895. — ⁽¹⁵⁴⁾ ZMÉRZICKAO. Z. angew. Chem. 468-1895. — ⁽¹⁵⁵⁾ LEMOINE. C. R. 129-291-1899. — ⁽¹⁵⁶⁾ COSSA. Il nuovo cimento (2)-3-75-1870. — ⁽¹⁵⁷⁾ BERNEGAN. Chem. Centr. Bl. 1-581-1896. — ⁽¹⁵⁸⁾ FRANCK. Chem. Centr. Bl. 2-989-1897. — ⁽¹⁵⁹⁾ BALLAND. J. Pharm. Ch. (3)-26-49-1882. — ⁽¹⁶⁰⁾ MOISSAN. C. R. 128-895-1899. —

Les combinaisons de l'aluminium qui peuvent se former dans l'emploi d'ustensiles de ce métal sont d'une innocuité absolue (Deville).

États allotropiques. — L'aluminium, allié à des traces de mercure, possède une énergie chimique bien plus grande que le métal pur. Lebon⁽¹⁶²⁾ voit là une modification allotropique du métal alors que Spica⁽¹⁶³⁾ explique ce phénomène par l'oxydation rapide d'un amalgame. Tissier⁽¹⁶⁴⁾ avait déjà donné une explication semblable de cette altérabilité. Billitzer⁽¹⁶⁵⁾ a essayé de préparer électrolytiquement, mais sans succès, l'aluminium colloïdal.

Caractères et analyse. — L'aluminium se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et dans les solutions chaudes de potasse et de soude; l'acide azotique l'attaque lentement même à chaud.

Les sels d'aluminium sont incolores, solubles ou insolubles dans l'eau. Les oxydes solubles ont une saveur douceâtre, astringente; ils rougissent le tournesol et sont décomposés par la chaleur. La plupart des sels insolubles sont attaqués par l'acide chlorhydrique; les composés insolubles sont désagrégés par le carbonate ou le sulfate acide de potassium au rouge, ou, en tubes scellés, par les acides sulfurique et chlorhydrique.

La potasse et la soude donnent un précipité blanc, soluble dans un excès; l'addition de chlorure ammonique en reprécipite l'alumine.

L'ammoniaque et le sulfure ammonique donnent un précipité d'hydrate très peu soluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent à l'ébullition un carbonate basique très peu soluble dans un excès de réactif; le carbonate de baryte précipite également le fer, le chrome et l'alumine, mais on peut séparer cette dernière par dissolution dans l'eau de baryte (Neumann)⁽¹⁶⁴⁾.

En présence de certains acides organiques, les précipités d'alumine ne se forment pas.

Le phosphate de soude donne un précipité blanc de phosphate d'alumine, soluble dans la potasse ou la soude et dans les acides chlorhydrique et azotique.

L'acide oxalique, ni ses sels, ne précipitent les sels d'alumine. Le sulfate de potasse détermine, dans les liqueurs concentrées, un précipité cristallin d'alun.

Les sels d'alumine, chauffés au rouge sur le charbon, laissent un résidu d'oxyde qui, humecté d'une goutte de nitrate de cobalt et porté à nouveau au rouge, donne une masse non fondue *bleu de ciel*; peu caractéristique.

Microchimiquement l'alumine, en solution alcaline, est caractérisée par l'alizarine et l'acide acétique et, en solution sulfurique, par le chlorure de cæsium qui donne des cristaux d'alun de cæsium (Berhens)⁽¹⁶⁵⁾; o

⁽¹⁶¹⁾ MOISSONNIER. « L'Aluminium », Gauthier-Villars, 1905. — ⁽¹⁶²⁾ SPICA. Gazzet. ch. ital. (2) - 34 67-1901. — ⁽¹⁶³⁾ BILLITZER. Ber. Chem. Gesell. 35-1953-1902. — ⁽¹⁶⁴⁾ NEUMANN. B. Soc. Ch. (3) - 12-681-1894. — ⁽¹⁶⁵⁾ BERHENS. B. Soc. Ch. 48-555-1887. — ⁽¹⁶⁶⁾ POZZI-ESCOT. Rev. u

encore à l'état de fluoaluminate d'ammonium octaédrique (Pozzi-Escot)⁽¹⁶⁶⁾.

Dosages. — C'est sous forme d'alumine pure, rarement à l'état de phosphate, qu'on pèse l'alumine; on opère soit par précipitation, soit par calcination.

PAR PRÉCIPITATION. — La liqueur, étant exempte d'acides organiques et de sucre, on l'additionne de chlorure ammonique, puis d'ammoniaque en léger excès; on chauffe pour chasser l'ammoniaque libre, dans un récipient qui ne soit pas en verre; on laisse déposer, on décante sur un filtre en lavant dans le vase le précipité, on sèche lentement, puis on calcine avec précaution et on porte au rouge; on pèse après refroidissement. On peut substituer à l'ammoniaque son carbonate ou son sulfate.

PAR CALCINATION. — Par la chaleur, on peut décomposer tous les sels d'alumine à acides facilement volatils et tous les sels à acides organiques.

AUTRES MÉTHODES. — Stock⁽¹⁶⁷⁾ précipite l'alumine par un mélange d'iodure et d'iodate à chaud, lave, calcine et pèse le précipité; cette méthode peut devenir volumétrique par le dosage de l'iode mis en liberté à l'aide d'une liqueur titrée d'hyposulfite. Allen et Gottschalk⁽¹⁶⁸⁾ précipitent l'alumine d'une solution alcaline par le gaz carbonique, la précipitation est totale si l'alcali n'est pas en excès; on doit opérer en l'absence de fer, de silice, de lithine et des alcalino-terreux.

Bayer⁽¹⁶⁹⁾ indique une méthode volumétrique simple applicable au dosage de l'aluminium dans les aluns, sulfites et aluminates industriels; on précipite par la soude en excès qui redissout le précipité et, sur deux volumes égaux de cette liqueur, on détermine les quantités d'acide nécessaires pour rougir dans un cas le tournesol (saturation de la soude), dans l'autre la tropéoline (saturation de la soude et de l'alumine); la différence de ces deux titrages, multipliée par 0^{er},01715, donne la teneur en alumine.

De nombreuses méthodes ont été indiquées pour séparer l'aluminium des divers métaux qui peuvent l'accompagner. Pour séparer l'aluminium du fer, Vignon⁽¹⁷⁰⁾ emploie la triméthylamine; Ilinski et de Knorre⁽¹⁷¹⁾ s'adressent au nitroso-naphtol. Classen et Ludwig⁽¹⁷²⁾, Hollard et Bertiaux⁽¹⁷³⁾ ont recours à l'électrolyse.

Hanriot⁽¹⁷⁴⁾ additionne la solution de chlorures de fer et d'aluminium, de son volume d'acide chlorhydrique et épuise par l'éther qui n'enlève que le sel ferrique. Gibbs⁽¹⁷⁵⁾ effectue cette séparation à l'aide de l'acétate de soude, Beilstein⁽¹⁷⁶⁾ s'appuie sur l'insolubilité du nitrate

chimie analytique 7-580-1899. — ⁽¹⁶⁷⁾ STOCK. C. R. 130-175-1900; Ber. Chem. Gesell. 33-548-1900. — ⁽¹⁶⁸⁾ ALLEN et GOTTSCHALK. Am. Chem. J. 24-292-1900. — ⁽¹⁶⁹⁾ BAYER. Z. anal. Chem. 24-542-1885. — ⁽¹⁷⁰⁾ VIGNON. C. R. 100-659-1885. — ⁽¹⁷¹⁾ ILINSKI et DE KNORRE. Ber. Chem. Gesell. 18-2728-1885. — ⁽¹⁷²⁾ CLASSEN et LUDWIG. Ber. Chem. Gesell. 18-1795-1885. — ⁽¹⁷³⁾ HOLLARD et BERTIAUX. B. Soc. Ch. (5)-29-928-1905. — ⁽¹⁷⁴⁾ HANRIOT. B. Soc. Ch. 5-7-161-1895. — ⁽¹⁷⁵⁾ GIBBS. J. prakt. Chem. 95-556-1865. — ⁽¹⁷⁶⁾ BEILSTEIN. Revue chimie analytique 1-81-1895. — ⁽¹⁷⁷⁾ BORSTRAGER. Revue chimie analytique 1-100-1895. — ⁽¹⁷⁸⁾ HESS

basique de fer dans le sulfate ammonique qui dissout le nitrate basique d'alumine.

Borntrager⁽¹⁷⁷⁾ précipite les deux oxydes par le savon de potasse et dissout l'oléate de fer dans le pétrole chaud, filtre, incinère et pèse.

Hess et Campbell⁽¹⁷⁸⁾ ont recours à la phénylhydrazine qui ne précipite que l'alumine. Leclère^(178^a) sépare l'alumine à l'état de formiate basique.

Pour séparer l'aluminium du glucinium, Hofmeister emploie la méthode de Rose, dissolution de la glucine dans le carbonate ammonique, qu'il modifie légèrement. Joy⁽¹⁸⁰⁾ critique les diverses méthodes connues et sépare ces deux corps en se basant sur ce que la glucine ne forme pas d'alum. Havens⁽¹⁸¹⁾ amène les deux métaux à l'état de chlorure, ajoute de l'éther saturé d'acide chlorhydrique qui précipite le chlorure d'aluminium ; la liqueur renferme le glucinium.

Barff⁽¹⁸²⁾ donne une méthode pour séparer l'alumine du fer et du chrome. Rose⁽¹⁸³⁾ s'est occupé de la séparation de l'aluminium d'avec la chaux, la magnésie, le manganèse. Dietrich et Hassel⁽¹⁸⁴⁾ séparent le manganèse de l'aluminium à l'aide des persulfates.

Poids atomique. — Berzélius⁽¹⁸⁵⁾, par calcination de l'alum de potassium et pesée de l'alumine, et par le dosage de l'acide sulfurique, a trouvé la valeur 27,51. Dumas⁽¹⁸⁶⁾ décompose le chlorure d'aluminium par le nitrate d'argent : la pesée du chlorure lui donne le nombre 27,40.

Tissier⁽¹⁸⁷⁾ transforme un poids connu d'aluminium en alumine et trouve la valeur 27,16. En calcinant l'alum ammoniacal, Mallet⁽¹⁸⁸⁾ a trouvé 27,04 et 27,095 ; en titrant par le nitrate d'argent le bromure d'aluminium, il a obtenu 27,018 et 27,034, tandis que le dosage de l'hydrogène, dégagé dans l'attaque du métal par la soude lui donne, les nombres 26,99 et 27,005. Terreil⁽¹⁸⁹⁾ traite l'aluminium par l'acide chlorhydrique et dose l'hydrogène : valeur 27,05. Baubigny⁽¹⁹⁰⁾ décompose par la chaleur le sulfate d'aluminium pur et trouve 27,086 et 27,042, pour $S = 16,057$. Mayer et Seubert donnent la valeur 27,04. Thomson⁽¹⁹¹⁾ trouve 26,77 ($H = 1$) et 26,992 ($O = 16$), par dissolution du métal dans la potasse en mesurant l'hydrogène dégagé. Kohn-Abrest^(191^a) trouve 27,09.

La commission internationale des poids atomiques⁽¹⁹²⁾ a adopté les poids 27,1 pour $O = 16$ et 26,9 pour $H = 1$.

Valence. — Pendant longtemps, on a admis que l'aluminium n'entrait dans ses combinaisons que par le groupement hexavalent Al^6 analogue au ferricum. Pourtant Buchton et Odling⁽¹⁹³⁾ avaient pu préparer le méthyl-

et CAMPBELL. *Revue chimie analytique* 3-250-1900. — (178^a) LECLÈRE. *C. R.* 138-116-1904. — (180) JOY. *B. Soc. Ch.* 2-551-1864. — (181) HAVENS. *Z. anorg. Chem.* 16-15-1897. — (182) BARFF. *B. Soc. Ch.* 3-539-1867. — (183) ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* 110-292-1860. — (184) DIETRICH et HASSEL. *Ber. Chem. Gesell.* 35-5270-1902. — (185) BERZÉLIUS. *An. Ph. Chem. Pogg.* 8-187-1826. — (186) DUMAS. *An. Ch. Ph.* (5)-55-152-1859. — (187) TISSIER. *C. R.* 46-1105-1858. — (188) MALLET. *Chem. N.* 41-212-1880. — (189) TERREIL. *B. Soc. Ch.* 31-153-1879. — (190) BAUBIGNY. *C. R.* 97-1569-1885. — (191) THOMSON. *Z. anorg. Chem.* 15-447-1897. — (191^a) KOHN-ABREST. *C. R.* 139-669-1904. — (192) Commission poids atomiques. *Ber. Chem. Gesell.* 36 1-1905. — (193) BUCHTON et ODLING. *An. Chem. Pharm. Lieb. (suppl.)* 4-112-1865. —

aluminium $\text{Al}(\text{CH}^3)^3$. Dans leurs recherches sur la densité du chlorure d'aluminium, Friedel et Crafts⁽¹⁹⁴⁾ ont montré qu'entre 218° et 400°, la molécule répond à la formule Al^3Cl^6 , mais qu'elle se scinde à température plus élevée en 2AlCl^3 , résultats qui confirment ceux de Nilson et Petterson⁽¹⁹⁵⁾.

Louise et Roux⁽¹⁹⁶⁾, d'après les densités de vapeur des aluminiums méthyle et éthyle, leur attribuent les formules $\text{Al}^2(\text{CH}^3)^6$ et $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^6$, interprétation contestée par Meyer⁽¹⁹⁷⁾. D'autre part, la méthode de Raoult, appliquée par ces savants à la détermination des poids moléculaires des composés organiques de l'aluminium, leur fait accepter le type Al^2X^6 , mais Ostwald⁽¹⁹⁸⁾ discute leur interprétation.

D'après Quincke⁽¹⁹⁹⁾, la densité de l'aluminium méthyle, à 10° au-dessus de son point d'ébullition, ne répond ni à la formule $\text{Al}(\text{CH}^3)^3$, ni à la formule $\text{Al}^2(\text{CH}^3)^6$. Combes⁽²⁰⁰⁾ paraît avoir démontré la trivalence de l'aluminium en préparant l'acétylacétonate d'aluminium dont la densité de vapeur correspond à la formule $\text{Al}(\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2)^3$. Nilson et Petterson⁽²⁰¹⁾ ont repris l'étude de la densité de vapeur du chlorure et admettent qu'il se dissocie d'abord et n'atteint l'état gazeux parfait que vers 800°, température à laquelle sa densité correspond au poids moléculaire AlCl^3 . Friedel et Crafts⁽²⁰²⁾ admettent la formule Al^3Cl^6 entre 200° et 400° et la formule AlCl^3 au-dessus de 800°.

Applications et industrie. — L'aluminium, métal de l'avenir pour les uns, métal de la déception pour les autres, est susceptible de nombreuses applications industrielles à condition de ne lui demander que ce qu'il peut donner (Moissan).

Son utilisation à la fabrication d'ustensiles domestiques ou militaires donne d'excellents résultats avec l'aluminium pur que livre actuellement l'industrie (Balland, Moissan, Moissonnier).

Dans la coulée de l'acier, il empêche les soufflures (Minet); ajouté à la fonte il lui donne un grain plus serré et en déplace le carbone (Dagger)⁽²⁰³⁾, il agit alors comme le silicium [Borsig⁽²⁰⁴⁾, Paturel⁽²⁰⁵⁾]. Goldschmidt⁽²⁰⁶⁾ l'applique à l'aluminothermie, méthode qui permet d'obtenir industriellement le chrome et le manganèse par la réduction de leur oxyde; la chaleur de réduction des oxydes peut être utilisée à la soudure de grosses pièces métalliques.

Bien des métaux, ou leurs alliages, ont pu être obtenus par cette méthode [Moissan⁽¹⁴³⁾, Wedekind⁽²⁰⁷⁾, Stavenhagen et Schuchard⁽²⁰⁸⁾].

¹⁹⁴. FRIEDEL et CRAFTS. C. R. 106-1764-1888. — ⁽¹⁹⁵⁾ NILSON et PETERSSON. Z. ph. Chem. 1-534-1884; 4-206-1887. — ⁽¹⁹⁶⁾ LOUISE et ROUX. C. R. 106-73 et 602-1888; 107-600-1888. — ⁽¹⁹⁷⁾ V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 21-701-1888. — ⁽¹⁹⁸⁾ OSTWALD. Z. ph. Chem. 3-57-1889. — ⁽¹⁹⁹⁾ QUINCKE. Ber. Chem. Gesell. 22-551-1889. — ⁽²⁰⁰⁾ COMBES. C. R. 108-103-1889. — ⁽²⁰¹⁾ NILSON et PETERSSON. An. Ch. Ph. (6)-19-145-1890. — ⁽²⁰²⁾ FRIEDEL. An. Ch. Ph. (6)-19-171-1890. — ⁽²⁰³⁾ DAGGER. Chem. Centr. Bl. 1-609-1894. — ⁽²⁰⁴⁾ BORSIG. B. Soc. Ch. (3)-11-574-1894. — ⁽²⁰⁵⁾ PATUREL. Am. Chem. J. 15-276-1893 ou 1894. — ⁽²⁰⁶⁾ GOLDSCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 301-19-1890. — ⁽²⁰⁷⁾ WEDEKIND. Ber. Chem. Gesell. 35-3952-1902. — ⁽²⁰⁸⁾ STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 35-909-1902.

Rössler-Edelmann⁽²⁰⁹⁾ préconise son emploi pour la désargentation du plomb d'œuvre. Il entre dans la composition des couleurs au bronze d'aluminium; il est utilisé à la purification du sucre de betterave. Réduit en feuilles, il peut remplacer le papier d'étain; étiré en fil, on l'a proposé pour les transmissions électriques, mais il doit être alors très pur pour résister à l'action des agents atmosphériques (Kershaw)⁽²¹⁰⁾.

Les modes de soudure de l'aluminium sont nombreux [Bablon⁽²¹¹⁾, Bourbouze⁽²¹²⁾, Nowel⁽²¹³⁾], mais ils laissent tous à désirer. On peut employer ce métal comme électrode dans les bains nitriques ou cyanurés (Hough)⁽²¹⁴⁾; en pyrotechnie; comme plaque lithographique. Mais c'est surtout par sa légèreté que l'aluminium est susceptible de nombreuses applications: tubes, fils, plaques, ustensiles alimentaires, conducteurs électriques, applications à l'aérostation, au cyclisme, à la chirurgie.

Combinaisons de l'aluminium avec les halogènes. — Les métalloïdes de la première famille se combinent avec énergie à l'aluminium, surtout lorsque celui-ci est dans un grand état de division, ce qui empêche la formation d'une gaine protectrice. Ces haloïdes se combinent aux haloïdes alcalins en donnant des sels doubles.

Sous-fluorure d'aluminium. — Par la fusion de l'alumine dans la cryolithe, Hampe⁽²²⁴⁾ et Blackmore⁽²⁷⁾ auraient obtenu un sous-fluorure: $AlF^2, 2NaFl$.

FLUORURE D'ALUMINIUM $Al^2F^6 = 168,2$ (Al: 52,22; F: 67,77)

Historique. — Le fluorure d'aluminium existe dans la nature, c'est la Fluellite de Cornwall, $Al^2F^6, 2H^2O$, en octaèdre rhombique (Wollaston). Deville⁽²¹⁵⁾ l'a soigneusement étudié, Moissan en a fait la synthèse directe.

Préparation. — SEL ANHYDRE. — Deville⁽²¹⁵⁾ l'avait d'abord obtenu dans l'action au rouge du fluorure de silicium sur l'aluminium; il le préparait ensuite directement en chauffant au rouge blanc, dans un courant d'hydrogène, de l'alumine arrosée d'acide fluorhydrique: le fluorure d'aluminium se volatilisait.

Brunner⁽²¹⁶⁾ fait réagir l'acide fluorhydrique gazeux sur l'alumine au rouge. Deville⁽²¹⁷⁾ traite encore, à haute température, un mélange de fluorure de calcium et d'alumine par le gaz chlorhydrique, ou porte à fusion ignée un mélange de cryolithe et de sulfate anhydre d'aluminium. Ce dernier procédé a été rendu industriel par Grabau, grâce à l'addition de spath fluor. Hautefeuille⁽²¹⁸⁾ a obtenu ce fluorure cristallisé dans l'action de l'acide fluorhydrique, chargé de vapeur d'eau, sur l'alumine au rouge. Troost et Hautefeuille⁽²¹⁹⁾ attaquent l'alumine par le fluorur

— (209) ROSSLER-EDELMANN. B. Soc. Ch. (5)-9-1055-1895. — (210) KERSHAW. Monit. Scienc. 339-1901. — (211) BABLON. B. Soc. Ch. 20-517-1875. — (212) BOURBOUZE. C. R. 98-149 1884. — (213) NOWEL. C. R. 116-256-1895. — (214) HOUGH. J. Am. Chem. Soc. 20-50 1898. — (215) DEVILLE. C. R. 42-49-1856. — (216) BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. 94 488-1856. — (217) DEVILLE. An. Ch. Ph. 64-555-1861. — (218) HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph.

de silicium. Friedel⁽²²⁰⁾ décompose le sulfate d'aluminium par le fluorure de calcium; Cossa⁽²²¹⁾, par le fluorure de magnésium.

D'après Moissan⁽¹³¹⁾, l'aluminium, au contact du fluor à froid, se recouvre d'une mince couche de fluorure qui empêche une attaque plus profonde. A chaud, l'attaque est complète. Poulenc⁽²²²⁾ a signalé que ce corps prend encore naissance dans l'action du gaz fluorhydrique sur l'aluminium chauffé vers 1000°.

SEL HYDRATÉ. — En saturant de l'acide hydrofluosilicique faible par de l'alumine en excès, Deville a obtenu une liqueur qui, par concentration, dépose une poudre cristalline peu soluble; celle-ci, après dessiccation, répond à la formule $Al^3F^6, 7H^2O$. En ajoutant à la liqueur, deux fois son volume d'alcool, Baud⁽²²³⁾ a obtenu le même hydrate, soluble dans l'eau.

Propriétés. — Le fluorure anhydre cristallise en cristaux rhomboédriques, transparents et incolores, d'un angle de 88°,50 (Deville), inaltérables à l'air. D'après leurs propriétés optiques, ces cristaux seraient tricliniques (Poulenc)⁽²²²⁾. Il est insoluble dans l'eau, les acides, les alcalis. Le carbonate de soude le désagrège au rouge, ainsi que la vapeur d'eau. Sa chaleur de formation serait, d'après Baud⁽²²³⁾, d'environ 499 000^{cal}.

Le fluorure à 7 molécules d'eau est en poudre cristalline (Deville, Baud). La variété soluble se transformerait en la variété insoluble avec dégagement de 1000^{cal}; sa chaleur d'hydratation serait de 66 000^{cal} (Baud); au rouge, il abandonne un oxyfluorure.

Acides hydrofluo-aluminiques. — Deville⁽²¹⁷⁾, par addition d'alcool à une solution fortement acide d'alumine dans l'acide fluosilicique, a précipité une huile cristallisable qui est un acide hydrofluo-aluminique de formule $5Al^3F^6, 4HF, 10H^2O$; la liqueur acide, évaporée directement, abandonnait une matière cristalline de composition $Al^3F^6, HF, 5H^2O$. Enfin, en saturant la moitié d'une solution d'acide fluorhydrique par de l'alumine et mélangeant les deux parties, il préparait l'acide hydrofluo-aluminique $Al^3F^6, 6HF$. La chaleur rouge décompose ces diverses combinaisons avec formation d'oxyfluorures.

Sous-chlorure d'aluminium. — Friedel et Roux⁽²¹⁹⁾, en chauffant en tube scellé de l'aluminium avec son chlorure, ont obtenu une substance grise décomposant l'eau, et paraissant être un sous-chlorure.

CHLORURE D'ALUMINIUM $Al^3Cl^6 = 266,9$ (Al: 20,50; Cl: 79,79)

Préparation. — **Chlorure d'aluminium anhydre.** — (Ersted⁽²²⁵⁾, qui l'a découvert en 1828, l'a obtenu en traitant au rouge, par le chlore, un mélange intime d'alumine et de charbon. Wöhler⁽²²³⁾, Bunsen ont

1-4-155-1865. — ⁽²¹⁹⁾ TROOST et HAUTEFUILLE. C. R. 75-1810-1872. — ⁽²²⁰⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. 21-241-1874. — ⁽²²¹⁾ COSSA. Gazzet. ch. ital. 7-212-1877; B. Soc. Ch. 30-146-1878. — ⁽²²²⁾ POULENC. An. Ch. Ph. (7)-11-66-1894. — ⁽²²³⁾ BAUD. Thèse doctorat. Paris, 1903. — ⁽²²⁴⁾ HAUFF. Chem. Zeit. 13-1-1889. — ⁽²²⁵⁾ (ERSTED-WÖHLER. An. Ch. Ph. 37-66-1828. — ⁽²²⁶⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 101-465-1857; 103-259-1858. — ⁽²²⁷⁾ DUMAS. An. Ch.

[FONSES-DIACON.]

modifié cette méthode, que Deville⁽¹⁹⁹⁾ a rendue vraiment industrielle. Weber⁽²²⁷⁾, Dumas⁽²²⁸⁾ le débarrassent du fer qu'il entraîne en le redistillant sur de l'aluminium divisé.

Warren⁽²²⁹⁾ réduit l'alumine par un mélange de vapeurs de pétrole et de gaz chlorhydrique; Meyer⁽¹³⁰⁾ fait passer, sur de l'alumine au rouge, du tétrachlorure de carbone entraîné par de l'azote; Faure⁽²³¹⁾ dirige sur de l'alumine ou de la bauxite, au rouge, un courant de gaz chlorhydrique chargé de naphthaline; Marbery^(231 a) traite le bronze d'aluminium par le gaz chlorhydrique; Escales⁽²³²⁾ attaque l'aluminium par l'acide chlorhydrique à froid en amorçant la réaction par un peu d'aluminium porté au rouge; Gustavson⁽²³³⁾ dirige un courant de chlore sur de l'aluminium chauffé au début de la réaction; celle-ci se poursuit d'elle-même.

Chlorure d'aluminium hydraté — $Al^2Cl^6, 12H^2O$ ou $AlCl^3, 6H^2O$. — Bonsdorff⁽²³⁴⁾ dissout de l'alumine en gelée dans l'acide chlorhydrique et laisse évaporer spontanément. Hauer⁽²³⁵⁾ chauffe en tube scellé l'hydrate et l'acide. Dennis⁽²³⁶⁾ obtient le chlorure bien cristallisé en refroidissant fortement une solution chlorhydrique de chlorure d'aluminium.

— $Al^2Cl^6, 18H^2O$ ou $AlCl^3, 9H^2O$. — Lubarski⁽²³⁷⁾ dissout l'hydrate d'alumine dans l'acide chlorhydrique à la température du laboratoire; la liqueur laisse déposer $AlCl^3, 6H^2O$, mais les eaux mères, refroidies à -8° , abandonnent l'hydrate $AlCl^3, 9H^2O$.

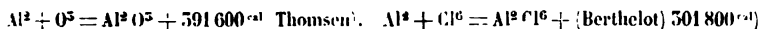
Propriétés. — Le chlorure anhydre est en masse blanche, composée de cristaux brillants, hexagonaux, parfois maclés comme l'aragonite (Seubert et Pollard)⁽²⁴⁰⁾, souvent colorés en jaune par des impuretés (S^{Cl}^2, Te^2Cl^6). Il se sublime quand on le chauffe; mais, sous pression, il fond et entre en ébullition vers $180-185^{\circ}$, d'après Liebig⁽²³⁸⁾; vers $186-190^{\circ}$, d'après Friedel et Crafts; vers $195-194^{\circ}$, d'après Seubert et Pollard⁽²⁴⁰⁾.

Sa densité de vapeur, déterminée par Deville et Troost, est de $9,542$ à 440° ($9,25$ pour Al^2Cl^6). Toutefois les travaux plus récents sur la densité de vapeur de ce corps entrepris par Friedel et Crafts, Nilson et Petterson⁽¹⁹⁵⁻²⁰¹⁾, V. Meyer⁽²⁰⁷⁾, tendent à lui assigner, au moins au-dessus de 800° , la formule $AlCl^3$. Au-dessus de 100° il se dissocie partiellement (Meyer et Zublin)⁽²⁴¹⁾. Sa chaleur de formation est de $+301800$ ⁽²⁴¹⁾ (Berthelot⁽¹²⁸⁾).

Exposé à l'air humide, il émet d'abondantes vapeurs; il se dissout dans l'eau, les alcalis et les acides avec dégagement de chaleur.

Ph. (5); 55-151-1859. — (229) WARREN. Chem. N. 55-192-1887. — (230) MEYER. Ber. Chem. Gesell. 20-681-1887. — (231) FAURE. C. R. 107-559-1888. — (231 a) MARBERY. Ber. Chem. Gesell. 22-2658-1888. — (232) ESCALES. Ber. Chem. Gesell. 30-1514-1897. — (233) GUSTAVSON. Chem. Centr. Bl. 1-814-1901. — (234) BONSDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 27-279-1855. — (235) HAUER. Jahresh. 152-1860. — (236) DENNIS. Chem. Centr. Bl. 2-564-1895. — (237) LUBARSKI. Z. anorg. Chem. 18-587-1898; J. Soc. Ch. Russe (1)-28-476-1896. — (238) LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 17-45-1856. — (240) SEUBERT et POLLARD. Ber. Chem. Gesell. 24-2575-1891. — (241) MEYER et ZUBLIN. Ber. Chem. Gesell. 13-811-1880. — (242) BE-

L'oxygène au rouge ne le décompose que partiellement à l'encontre des données thermiques :



sans doute à cause d'un phénomène d'équilibre ou de la formation d'un oxychlorure (Berthelot)⁽²⁴²⁾. La vapeur d'eau le décompose; distillée avec de l'anhydride sulfurique, il abandonne du sulfate d'alumine avec dégagement de chlore et de gaz sulfureux (Rose)⁽²⁴³⁾. Chauffé au rouge blanc avec de la chaux, il donne du corindon; avec de la magnésie, il donne du spinelle (Daubrée)⁽²⁴⁴⁾. Le potassium et le sodium en déplacent l'aluminium au rouge. Friedel et Crafts⁽²⁴⁵⁾ ont signalé le rôle important que peut jouer ce corps dans les synthèses des composés organiques. D'après Ruff⁽²⁴⁶⁾, il jouerait un rôle semblable en chimie minérale. Dumas a établi sa composition.

Le chlorure d'aluminium hydraté ordinaire renferme douze molécules d'eau; il cristallise en prismes hexagonaux limités par des surfaces rhombodriques; sur l'acide sulfurique, il ne perd pas d'eau (Dennis)⁽²⁴⁶⁾. Il est déliquescents et très soluble dans l'eau et l'alcool; pour sa solubilité, voir Gerlach⁽²⁴⁾ et Sabatier⁽²⁴⁸⁾; sa chaleur de dissolution est de + 26 400^{cal}. Par la chaleur, il perd de l'eau et de l'acide et abandonne de l'alumine conservant la forme des cristaux primitifs. Par ébullition prolongée, sa solution perd de l'acide chlorhydrique et laisse déposer des oxychlorures (Baud)⁽²²⁵⁾; en tube scellé, elle laisse déposer de l'alumine anhydre (de Sénarmont). La solution de chlorure d'aluminium agit comme antiseptique; on l'utilise en teinture.

BROMURE D'ALUMINIUM $\text{Al}^2 \text{Br}^6 = 555,96$ (Al: 10,15; Br: 89,85)

Historique. — Weber l'a préparé par l'action directe du brome sur l'aluminium divisé.

Préparation. — **Sel anhydre.** — Le brome réagit à froid sur l'aluminium divisé, qui devient incandescent, en donnant le bromure qu'on débarrasse du fer par distillation sur l'aluminium. Deville et Troost⁽²⁵⁰⁾ chauffent de l'aluminium dans du brome à une température voisine du rouge. Lowig réduit l'alumine par le charbon au rouge dans un courant de vapeur de brome. Gustavson⁽²⁵⁵⁾ le prépare comme le chlorure.

— **Sel hydraté.** — La solution d'alumine dans l'acide bromhydrique, évaporée sur l'acide sulfurique, abandonne des cristaux d'hydrate $\text{Al}^2 \text{Br}^6, 12 \text{H}^2 \text{O}$. Panfilloff⁽²⁵¹⁾, en refroidissant fortement les eaux mères, a obtenu l'hydrate $\text{Al}^2 \text{Br}^6, 15 \text{H}^2 \text{O}$.

TRELOT, B. Soc. Ch. **31**-254-1879. — ⁽²⁴³⁾ ROSE, An. Ch. Ph. (2)-**51**-28-1872. — ⁽²⁴⁴⁾ DAUBRÉE, C. R. **39**-155-1854. — ⁽²⁴⁵⁾ FRIEDEL et CRAFTS, C. R. **84**-1502 et 1450; **85**-74 et 672-1877. — ⁽²⁴⁶⁾ RUFF, Ber. Chem. Gesell. **35**-4435-1902. — ⁽²⁴⁷⁾ GERLACH, Z. anal. Chem. **8**-250-1869. — ⁽²⁴⁸⁾ SABATIER, B. Soc. Ch. (7)-**1**-90-1889. — ⁽²⁵⁰⁾ DEVILLE et TROOST, An. Ch. Ph. (7)-**58**-279-1860. — ⁽²⁵¹⁾ PANFILOFF, J. Soc. Ch. Russe **27**-77-1895. — ⁽²⁵²⁾ KOLHER, Am. Chem. J. **24**-585-1900. — ⁽²⁵³⁾ BILTZ, Z. ph. Chem. **40**-

Propriétés. — Le bromure anhydre est incolore, cristallisé en lamelles brillantes; il fond à 95° et bout à 260°; sa densité à l'état solide est de 2,54, à l'état de vapeur 18,62 (calculé pour Al^2Br^6 : 18,51), il répondrait donc à la formule Al^2Br^6 (Deville et Troost)⁽²⁵⁰⁾. Kolher⁽²⁵¹⁾ arrive aux mêmes conclusions par la méthode de l'ébullition. D'après Biltz⁽²⁵³⁾, la cryoscopie indiquerait le dédoublement de ce corps. Sa chaleur de formation, déterminée directement par Becketoff⁽²⁵⁴⁾, est de 125.000^{cal}; par une méthode indirecte Berthelot⁽²⁴²⁾ avait trouvé environ 152.600^{cal}. D'après Besson⁽²⁵⁵⁾, c'est un agent bromurant.

Au rouge, il brûle dans l'oxygène conformément aux données thermiques (Berthelot); il est très déliquescent. Au contact de l'eau, il produit une très vive réaction et s'hydrate; il est soluble dans le sulfure de carbone, et peut alors absorber l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré.

Le bromure hydraté à 12 molécules d'eau est en feuillets ou tables transparentes; il se décompose à 155° ou par l'ébullition de sa solution. L'hydrate, à 15 molécules d'eau, est en petits cristaux incolores, fondant à + 7° avec décomposition.

IODURE D'ALUMINIUM $\text{Al}^2\text{I}^6 = 805,5$ (Al : 6,64 : I : 95,36)

Historique. — Weber⁽²²⁷⁾, en chauffant l'iode et l'aluminium en tube scellé, a obtenu leur combinaison avec incandescence.

Préparation. — **Sel anhydre.** — Deville⁽²⁵⁶⁾ le prépare de façon semblable et le purifie sur l'aluminium. Gustavson⁽²⁵⁷⁾ fait passer des vapeurs d'iode, très diluées dans le gaz carbonique, sur de l'aluminium en feuilles et, quand l'incandescence s'est produite, il fait réagir le restant de l'iode; ou bien il attaque l'aluminium à froid par l'iode dissous dans le sulfure de carbone, le benzène ou l'iodure d'éthyle.

— **Sel hydraté.** — L'alumine se dissout à chaud dans l'acide iodhydrique concentré; par concentration sur l'acide sulfurique, cette liqueur laisse déposer l'hydrate $\text{Al}^2\text{I}^6, 12\text{H}^2\text{O}$; les eaux mères, par un fort refroidissement, abandonnent l'hydrate $\text{Al}^2\text{I}^6, 15\text{H}^2\text{O}$ en aiguilles fusibles vers 16° (Panfilloff)⁽²⁵¹⁾.

Propriétés. — L'iodure anhydre est solide, cristallin, incolore, fusible à 125°. $D = 2,65$. $P.E. = 550^\circ$. Sa densité de vapeur est 27 au lieu de 28,5, elle lui a fait attribuer par Deville la formule Al^2I^6 , que Kolher⁽²⁵¹⁾ a vérifiée par la méthode de l'ébullition.

La vapeur d'iodure d'aluminium mélangée d'air fait explosion à l'approche d'une flamme, ce qui s'explique par ce fait que sa chaleur de formation, d'après Berthelot⁽²⁴²⁾, est de + 172 600^{cal}, celle de l'oxyde étant d'environ + 591 600^{cal}.

L'hydrate est soluble dans l'eau, mais, à l'ébullition, il se décompose; au contact du zinc ou de l'aluminium, l'iodure décompose à froid l'eau

185-1902. — ⁽²⁵⁴⁾ BECKETOFF. B. Ac. Pétersbourg (5)-10-79-1890. — ⁽²⁵⁵⁾ BESSON. C. R. 123-884-1896. — ⁽²⁵⁶⁾ DEVILLE. Ann. Ch. Ph. (5)-58-280-1860. — ⁽²⁵⁷⁾ GUSTAVSON. Ann. Chem. Pharm. Lieb. 172-175-1874; B. Soc. Ch. (5)-36-556-1881. — ⁽²⁵⁸⁾ PROCHON. C. R.

et l'alcool. D'après Weber ⁽²²⁷⁾, l'iodeure d'aluminium n'absorbe ni l'ammoniac, ni le gaz sulfhydrique.

Sous-oxyde d'aluminium. — D'après Pionchon ⁽²⁵⁸⁾, la combustion ménagée de l'aluminium donnerait une substance grise, mélange de métal libre, d'alumine et d'un nouvel oxyde, auquel, d'après son mode d'attaque par l'acide chlorhydrique, il attribue la formule $Al^2O^7 = Al^2O, 2Al^2O^2$. Kohn-Abrest ⁽¹²³⁾ pense que, lorsque l'aluminium se dissout dans l'alumine en liqueur ammoniacale, il doit s'oxyder aux dépens de cette dernière et former un sous-oxyde.

OXYDE D'ALUMINIUM $Al^2O^2 = 102,2$ (Al : 53,15; O : 46,96)

État naturel. — On rencontre fréquemment l'alumine dans la nature : à l'état cristallisé, elle fournit des pierres précieuses. Le *corindon* est en cristaux hexagonaux incolores, teintés parfois en jaune par du fer; coloré en rouge par du chrome, c'est le *rubis*; en bleu par du cobalt, le *saphir*; en jaune, la *topaze orientale*; en violet, l'*améthyste orientale*. L'*émeri* est de l'alumine cristallisée mélangée d'oxyde de fer et de silice (Asie Mineure, Amérique). Combinée à d'autres oxydes, l'alumine forme les *spinelles* et, avec la silice, les silicates, tels que les *argiles*, si abondamment répandus sur la terre.

Préparation. — L'alumine amorphe s'obtient par la calcination de l'hydrate ou de ses sels, notamment de l'alun ammoniacal.

L'alumine cristallisée a été l'objet de nombreuses synthèses. Gaudin ⁽²⁶⁰⁾ l'obtient en chauffant fortement un mélange d'alun, de sulfate de potasse et de charbon ou d'alumine et de sulfure de potassium.

Ebelmen ⁽²⁶⁰⁾ dissout à haute température de l'alumine dans du borax, celui-ci se volatilisant abandonne l'alumine en cristaux rhomboédriques; par addition d'oxyde de chrome, il obtient le rubis. Deville et Caron ⁽²⁶¹⁾ font agir, à température très élevée, du fluorure d'aluminium sur de l'anhydride borique. Hautefeuille ⁽²¹⁸⁾ traite l'alumine amorphe au rouge blanc, par un courant d'acide fluorhydrique chargé de vapeur d'eau.

Debray ⁽²⁶²⁾ a obtenu le corindon en portant au rouge un mélange de phosphate d'aluminium et de sulfate alcalin.

Frémy et Feil ⁽²⁶³⁾ chauffent au rouge vif un mélange d'alumine et de minium, les cristaux de corindon sont isolés par l'acide fluorhydrique et les alcalis; l'addition de bichromate ou d'oxyde de cobalt donne le rubis ou le saphir. Frémy et Verneuil ont reproduit le rubis en chauffant l'alumine avec des fluorures ^(263 a).

Daubrée ⁽²⁶¹⁾ aurait reproduit le corindon par l'action du chlorure d'aluminium sur la chaux au rouge.

117-528-1897. — ⁽²⁶⁰⁾ GAUDIN. C. R. 4-909-1857. — ⁽²⁶⁰⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. 33-74-1851. — ⁽²⁶¹⁾ DEVILLE et CARON. An. Ch. Ph. (4)-5-104-1865. — ⁽²⁶²⁾ DERRAY. C. R. 52-96-1861. — ⁽²⁶³⁾ FRÉMY et FEIL. C. R. 85-1026-1877. — ^(263 a) FRÉMY et VERNEUIL. C. R. 104-757-1887 et 111-667-1890. — ⁽²⁶¹⁾ DAUBRÉE. An. Min. 19-694-1851. — ⁽²⁰⁸⁾ DE

De Sénarmont (²⁶⁵), en chauffant vers 550° une solution diluée de chlorure d'aluminium, avait obtenu un mélange de corindon et de diaspore. Bruhns (²⁶⁶) chauffe, en tube scellé, vers 500° de l'alumine hydratée avec des traces d'acide fluorhydrique ; il se forme des cristaux hexagonaux de corindon.

L'alumine anhydre prend encore naissance dans la réduction des composés oxygénés par l'aluminium en poudre (aluminothermie).

Moissan (²⁶⁷) a montré qu'au four électrique l'alumine fond, se volatilise et cristallise. Il a reproduit ainsi le rubis avec facilité. Loyer (²⁶⁸), par l'action du chlore sur l'aluminate de soude au rouge, a obtenu le corindon en tables hexagonales. Duboin (²⁶⁹) a préparé le rubis par combinaison de l'alumine et de l'oxyde de chrome. Enfin Verneuil a reproduit des rubis de plusieurs carats par fusion de l'alumine dans certaines conditions au moyen du chalumeau oxydrique (^{269 a}).

Propriétés physiques. — L'alumine anhydre amorphe est en poudre blanche, douce au toucher, insoluble dans l'eau. Sa densité augmente avec la température à laquelle on l'a portée et passe de 5,75 à 5,90. Elle fond au chalumeau ; au four électrique elle se volatilise (Moissan). Chauffée progressivement, elle éprouve, d'après Le Chatelier (²⁷⁰), une modification exothermique et, à 850°, l'alumine basique devient insoluble dans les acides. L'alumine, exempte de chrome, ne serait pas fluorescente (Lecoq de Boisbaudran) (²⁷¹). Vogel (²⁷²) a remarqué que l'alumine dans une solution ammoniacale de purpurine présente deux bandes d'absorption entre D et E et C et F. L'alumine cristallisée possède une densité variant de 5,6 à 4,18 ; elle est moins dure que le diamant. Le corindon est cristallisé en rhomboèdre (angle du corindon naturel : 122°, 26' 50" ; de l'artificiel : 122°, 25. Ebelmen).

Propriétés chimiques. — C'est un corps des plus stables, comme l'indique sa chaleur de formation déterminée par combustion de l'aluminium, par Berthelot (¹²⁸) $Al^2 + O^2 = Al^2 O^3 + 580\,200^{cal}$.

Baille et Fery (²⁷³), en décomposant par l'air humide l'amalgame d'aluminium, avaient trouvé que la formation de l'alumine anhydre était de 592600^{cal}. Thomsen avait donné la valeur 591600^{cal}.

Sa résistance aux agents chimiques augmente avec sa polymérisation ; si elle n'a pas été trop fortement chauffée, elle se dissout même dans les acides faibles. L'hydrogène la réduirait au rouge vif (Warren) (²⁷⁴). Au contact du fluor, elle devient incandescente en donnant un fluorure et de l'oxygène (Moissan). Le chlore ne l'attaque, à haute température, qu'en présence du charbon ; le chlorure ammoniac la transforme en chlorure

SÉNARMONT, C. R. **32**-762-1851. — ²⁶⁶ BRUHNS, B. Soc. Ch. **5**-3-562-1890. — ²⁶⁷ MOISSAN, C. R. **115**-1054-1892. — ²⁶⁸ LOYER, B. Soc. Ch. (5)-**17**-559-545-587-1897. — ²⁶⁹ DUBOIN, C. R. **134**-840-1902. — ^{269 a} VERNEUIL, Ann. Ch. Ph. (8)-**3**-20-1904. — ²⁷⁰ LE CHATELIER, B. Soc. Ch. (5)-**47**-505-1887. — ²⁷¹ LECOQ DE BOISBAUDRAN, B. Soc. Ch. (5)-**3**-64-1890. — ²⁷² VOGEL, Ber. Chem. Gesell. **10**-157-1876. — ²⁷³ BAILLE et FERY, An. Ch. Ph. **6**-**17**-255-1889. — ²⁷⁴ WARREN, Chem. N. **70**-102-1894 ; B. Soc. Ch. (5)-**14**-95-1895. —

d'aluminium, ainsi que le chlorure de phosphore et le chlorure de silicium en présence de bore.

Le carbone réduit la *vapeur d'alumine* au four électrique (Moissan)⁽²⁷⁵⁾; au rouge, le sulfure de carbone transforme l'alumine en sulfure (procédé industriel). Chauffée avec du fluorure de silicium, elle donne la topaze (Daubrée)⁽²⁶⁴⁾. L'alumine, qui n'a été que faiblement chauffée, est très hygroscopique et s'échauffe au contact de l'eau; fortement calcinée, elle ne s'hydrate plus. Les alcalis en fusion, le bisulfate de potassium et l'acide sulfurique attaquent l'alumine calcinée.

OXYDE D'ALUMINIUM HYDRATÉ

État naturel. — On rencontre dans la nature trois hydrates d'alumine : le *diaspore*, $Al^2O^3(OH)^2$, en masses translucides ou en cristaux rhombiques; la *bauxite*, qui paraît renfermer l'hydrate $Al^2O(OH)^4$ associé à de l'oxyde de fer et à de la silice; la *gibbsite* ou *hydrargilite*, $Al^2(OH)^6$, en stalactites ou en cristaux monocliniques.

Dans les laboratoires, on peut obtenir l'hydrate d'alumine sous deux modifications, l'une soluble, l'autre insoluble dans l'eau.

Préparation. — **Alumine insoluble dans l'eau.** — Les hydrates cristallisés naturels, insolubles dans l'eau, ont été reproduits artificiellement. De Sénarmont⁽²⁶⁵⁾ a obtenu le *diaspore* mélangé au corindon; Mitscherlich⁽²⁷⁶⁾ l'a vu se former dans l'action de l'eau, vers 500°, sur l'alumine anhydre. Bonsdorff⁽²⁷⁷⁾ signale qu'une solution d'alumine dans la potasse a laissé déposer des cristaux de *gibbsite*; Cossa⁽²⁷⁸⁾ l'a obtenue par l'action de l'eau sur l'amalgame d'aluminium et Wieltzen⁽²⁷⁹⁾ en faisant réagir, sur l'aluminium, l'eau oxygénée.

Becquerel⁽²⁸⁰⁾ a vu se former la *gibbsite* dans l'action du chlorure d'aluminium sur une solution potassique d'alumine. D'après Ditte⁽²⁸¹⁾, une solution d'alumine en léger excès dans la potasse laisse déposer des cristaux de *gibbsite*. Schulten⁽²⁸²⁾, en précipitant l'alumine en solution alcaline par le gaz carbonique, ou par lente évaporation d'une solution ammoniacale d'alumine, a vu se former de beaux cristaux d'*hydrargilite*.

L'alumine hydratée peut, d'après Maumené⁽²⁸³⁾, renfermer deux, trois ou six molécules d'eau. On connaît pourtant un plus grand nombre d'hydrates. L'*hydrate à six molécules* a été préparé par Villiers⁽²⁸⁴⁾, en soumettant à un froid intense et prolongé de l'alumine précipitée en suspension dans l'eau. Un *hydrate à cinq molécules* en barbes lanugineuses, blanchâtres, se formerait, d'après Zunino⁽²⁸⁵⁾, par l'action de l'air humide sur l'aluminium amalgamé. L'*hydrate à trois molécules*, ou hydrate

⁽²⁷⁵⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-13-805-1895. — ⁽²⁷⁶⁾ MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. 83-468-1861; B. Soc. Ch. (rép.) 261-1862. — ⁽²⁷⁷⁾ BONSDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 27-275-1833. — ⁽²⁷⁸⁾ COSSA. Jahresb. Techn. 2-445-1870. — ⁽²⁷⁹⁾ WIELTZEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 138-129-1866. — ⁽²⁸⁰⁾ BECQUEREL. C. R. 67-1081-1868; 79-82-1874. — ⁽²⁸¹⁾ DITTE. C. R. 116-185-1893. — ⁽²⁸²⁾ SCHULTEN. C. R. 122-1427-1896. — ⁽²⁸³⁾ MAUMENÉ. B. Soc. Ch. (5)-13-509-1895. — ⁽²⁸⁴⁾ VILLIERS. B. Soc. Ch. (5)-13-509-1895. — ⁽²⁸⁵⁾ ZUNINO. Gazzet. ch. ital. 1-30-194-1890. — ⁽²⁸⁶⁾ LOSEKMAN. Ber. Chem. Gesell. 12-56-1879.

normal, prend naissance par addition d'ammoniaque en excès à une solution de chlorure ou de nitrate d'aluminium; le sulfate donnerait un sel basique. L'ammoniaque peut être remplacée par son carbonate ou son sulfure, par l'hydrogène sulfuré ou le gaz carbonique (Læsekmann)⁽²⁸⁶⁾. Dullo⁽²⁸⁷⁾ a obtenu de l'alumine précipitée, en poudre fine, par électrolyse de l'alun.

L'hydrate normal est en masse gélatineuse, incolore, transparente, se réduisant en poussière par dessiccation. Séché à 100°, il répond à la formule $Al^2O^3, 5H^2O$. D'après Schlumberger⁽²⁸⁸⁾, l'hydrate ordinaire n'aurait jamais exactement cette composition.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les bases; l'alumine précipitée des aluminates est insoluble dans l'acide acétique, elle serait soluble dans l'ammoniaque en l'absence de tous sels (Renz)⁽²⁸⁹⁾.

L'hydrate à deux molécules, d'après Péan de Saint-Gilles⁽²⁹⁰⁾, résulte de la déshydratation de l'hydrate normal, par ébullition prolongée au sein de l'eau; il est insoluble dans les acides et les alcalis. Il prendrait encore naissance, d'après Løwe⁽²⁹¹⁾, dans la précipitation du sulfate d'aluminium par la potasse à l'ébullition en présence de chlorure ammonique. L'hydrate à une molécule résulte de la déshydratation du précédent vers 500°. Enfin, en chauffant l'alumine dans un tube de verre, Mitscherlich⁽²⁷⁶⁾ a pu préparer l'hydrate à une demi-molécule $Al^2O^3 OH$, ou $2Al^2O^3, H^2O$.

Propriétés. — Les hydrates d'alumine, d'après Allen⁽²⁹²⁾, sont plus ou moins riches en eau, suivant qu'ils proviennent d'un chlorure ou d'un aluminat et suivant la température à laquelle ils ont été précipités; leur densité varie également, l'alumine cristallisée étant la plus dense.

L'hydrate ordinaire est une base plus énergique que l'hydrate ferrique, elle est plus fortement basique qu'acide (Carrara et Vespignani)⁽²⁹³⁾. Porté au rouge, il abandonne toute son eau.

Industrie. — L'industrie produit de grandes quantités d'alumine pure notamment pour en extraire l'aluminium.

Si l'on s'adresse à la bauxite, on la désagrège au rouge par le carbonate de soude, on reprend par l'eau qui dissout l'aluminat sodique et on en précipite l'alumine par le gaz carbonique. Bøyer⁽²⁹⁴⁾ a proposé une méthode basée sur ce fait qu'une solution d'aluminat alcalin, agitée avec une petite quantité d'hydrate d'alumine récemment précipitée, laisse déposer la presque totalité de l'alumine dissoute. La séparation est encore plus parfaite si l'on emploie une petite quantité d'alumine cristallisée. Ditte⁽²⁹⁵⁾ a soigneusement étudié le mode de décomposition des aluminates alcalins, soit par le gaz carbonique, soit par l'alumine hydratée cristallisée.

⁽²⁸⁷⁾ DULLO. B. Soc. Ch. 5-78-1866. — ⁽²⁸⁸⁾ SCHLUMBERGER. B. Soc. Ch. (5)-13-48-1895. — ⁽²⁸⁹⁾ RENZ. Ber. Chem. Gesell. 36-2751-1905. — ⁽²⁹⁰⁾ PEAN DE SAINT-GILLES. An. Ch. Ph. (5)-46-57-1856. — ⁽²⁹¹⁾ LÖWE. Z. anorg. Chem. 4-550; Jahresb. 152-1860. — ⁽²⁹²⁾ BØYER. Chem. Zeit. 12-1209-1888. — ⁽²⁹³⁾ DITTE. C. R. 116-185 et 509-1895. — ⁽²⁹⁴⁾ HEBLING.

Hebling⁽²⁹⁴⁾ retire l'alumine de l'argile en la transformant en alun, puis précipitant l'alumine par l'ammoniaque. De nombreux brevets ont été pris pour retirer l'alumine de ses divers minerais.

Alumine colloïdale soluble dans l'eau. — Métalumine de Walter Crum ⁽²⁹⁷⁾. — Ce savant, par hydrolyse d'une solution d'acétate basique d'alumine $Al^2(C^2H^3O^2)(OH)^2$, a obtenu une alumine soluble en une liqueur à peu près transparente. Une trace d'alcali ou d'acide la fait prendre en gelée, qu'un excès redissout; par évaporation, elle abandonne l'hydrate $Al^2O(OH)^2$ déjà préparé par Péan de Saint-Gilles ⁽²⁹⁰⁾.

Alumine colloïdale de Graham. — Graham ⁽²⁹⁸⁾ a donné à l'alumine soluble de Crum le nom de *métalumine* pour la différencier de celle par lui préparée, qu'il obtenait par la dialyse du chlorure d'aluminium. L'alumine colloïdale, restée dans le dialyseur, est coagulée par les acides et les alcalis, et même par l'action du temps.

Alumine colloïdale de Schlumberger ⁽²⁹⁸⁾. — Ce savant prépare une alumine paraissant répondre à la composition d'un hydrate trialuminique, $Al^3O^4H^6$, en saturant, jusqu'à réaction faiblement alcaline, une solution bouillante d'alun, par une solution d'aluminate de soude, l'additionnant de carbonate de soude et maintenant une demi-heure à l'ébullition. Le précipité est recueilli sur un filtre, soigneusement lavé et séché à 100°. On obtient un produit en morceaux blancs, translucides, dont la propriété caractéristique est de se dissoudre dans l'eau aiguisée d'un centième d'acide chlorhydrique en une liqueur visqueuse, colloïdale, qu'un grand nombre de substances précipite.

La dialyse de cette liqueur ne lui enlève pas tout l'acide chlorhydrique, bien que celui-ci soit masqué. Aussi l'auteur en arrive-t-il à la conclusion que les hydrates colloïdaux de Crum et Graham ne sont solubles que grâce à la présence d'une petite quantité d'acide très faible, mais toujours appréciable et nécessaire. Biltz ⁽²⁹⁹⁾ prépare une solution d'alumine colloïdale par la dialyse d'une solution neutre de nitrate d'aluminium. Hardy ⁽³⁰⁰⁾ a fait remarquer que la solution colloïdale d'alumine appartient à la classe des mélanges colloïdaux irréversibles.

OXYCHLORURE D'ALUMINIUM

Graham ⁽²⁹¹⁾ a montré que la solution de chlorure d'aluminium peut dissoudre de notables quantités d'alumine.

Liechti et Suida ⁽²⁹²⁾ ont préparé des dissolutions correspondant aux formules : Al^2Cl^2OH , $Al^2Cl^2(OH)^2$, $Al^2Cl^2(OH)^3$, $Al^2Cl^2(OH)^4$, $Al^2Cl(OH)^5$, mais l'existence de ces corps n'est qu'hypothétique.

C. R. 119-609-1894. — ⁽²⁹⁶⁾ ALLEN. Chem. N. 82-75-1900. — ⁽²⁹⁶⁾ CARRARA et VESPIGNANI. Gazzet. ch. ital. 30-55-1900. — ⁽²⁹⁷⁾ WALTER CRUM. An. Ch. Ph. (5)-41-185-1854. — ⁽²⁹⁸⁾ GRAHAM. An. Ch. Ph. (5)-65-173-1862. — ⁽²⁹⁹⁾ BILTZ. Ber. Chem. Gesell. 39-4451-1902. — ⁽³⁰⁰⁾ HARDY. Z. ph. Chem. 33-585-1900. — ⁽³⁰¹⁾ GRAHAM. An. Ch. Ph. (5)-65-173-1862. — ⁽³⁰²⁾ LIECHTI et SUIDA. J. Soc. Chem. Ind. 2-539. — ⁽³⁰³⁾ TOMASI. B. Soc. Ch. 37-

Tomasi⁽³⁰⁵⁾, en faisant réagir de l'aluminium sur du chlorure de cuivre, aurait obtenu des mélanges de composition $(Al^3O^5, 5H^2O)^2$, $(Al^3Cl^6)^3$ et $Al^3O^5, 5H^2O (Al^3Cl^6)$, qui dissolvent de l'aluminium en donnant l'oxychlorure défini $Al^3Cl^6, Al^3O^6H^6, 12H^2O$. Hautefeuille et Perrey⁽³⁰⁴⁾ opèrent par voie sèche : ils font passer sur de l'aluminium chauffé un mélange d'oxygène et de chlorure d'aluminium ; il se forme un composé cristallin dont la teneur en oxygène et chlore varie avec la température de la réaction, mais ne paraissant pas être un mélange.

D'après Ditte, l'aluminium se dissout dans une solution de chlorure alcalin avec formation d'oxychlorure ; la liqueur se trouble quand elle répond à la composition $Al^3Cl^6, 10Al^3O^5$. Schlumberger⁽³⁰⁸⁾ admet l'existence du composé $Al^3O^{15}H^6Cl$ obtenu par dissolution d'une molécule d'hydrate trialuminique dans une molécule d'acide chlorhydrique. Lefler⁽³⁰⁶⁾, dans la précipitation d'une solution de chlorure d'aluminium, signale l'existence des composés $Al^3Cl^6, 4Al^3(OH)^6$ et $Al^3Cl^6, 11,5Al^3(OH)^6$ et obtient un précipité quand la liqueur répond à la composition $Al^3Cl^6, 25Al^3(OH)^6$.

Baud⁽²²⁵⁾ émet l'opinion que les oxychlorures hydratés peuvent être considérés comme des combinaisons de l'hydrate $Al^3Cl^6, 12H^2O$ avec l'hydrate $Al^3(OH)^6$; il admet l'existence de deux séries isomériques et signale les oxychlorures : $5(Al^3Cl^6, 12H^2O), Al^3(OH)^6 - 2(Al^3Cl^6, 12H^2O), 5Al^3(OH)^6 - Al^3Cl^6, 12H^2O, 5Al^3(OH)^6 - 2(Al^3Cl^6, 12H^2O), 5Al^3(OH)^6$.

Hypochlorite d'aluminium. — D'après Orioli, il prendrait naissance dans l'action de l'hypochlorite de potassium sur le sulfate d'aluminium.

Chlorate d'aluminium. — Berzélius l'a obtenu par double décomposition entre le chlorate de baryum et le sulfate d'aluminium.

Perchlorate d'aluminium. — Serrulas l'a préparé par dissolution de l'hydrate d'alumine dans l'acide perchlorique.

Bromate d'aluminium. — Il prend naissance, d'après Rammeisberg⁽³⁰⁶⁾, par dissolution d'hydrate d'alumine dans l'acide bromique.

Iodate d'aluminium. — Sel déliquescent en masse transparente dans laquelle se trouvent quelques cristaux ; se prépare comme le précédent.

Sous-sulfure d'aluminium. — Regelsberger^(306a) aurait obtenu un composé répondant à peu près à la formule AlS , sous la forme d'une masse cristalline grise, par fusion de l'aluminium sous le soufre. L'eau, les acides, les alcalis le décomposent avec dégagement d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène libre.

445-1882. — ⁽³⁰⁴⁾ HAUTEFEUILLE ET PERREY, C. R. 100-1219-1885. — ⁽³⁰⁵⁾ LEFLER, Chem. N. 77-265-1898. — ⁽³⁰⁶⁾ RAMMEISBERG, An. Ph. Chem. Pogg. 55-67-1842. — ^(306a) REGELSBERGER.

SULFURE D'ALUMINIUM $Al_2S_3 = 150,58$ (Al : 56,04 ; S : 65,95).

Historique. — Ce sulfure fut découvert par Frémy en 1853.

Préparation. — Formation. — Frémy⁽³⁰⁷⁾ réduisait l'alumine par le sulfure de carbone, la réduction était difficilement complète. Vincent⁽³⁰⁸⁾ fond l'aluminium avec du sulfure de sodium ou de calcium ; il obtient de mauvais rendements. Stein⁽³⁰⁹⁾ n'obtient pas de meilleurs résultats en chauffant l'alumine avec du sodium et du soufre.

Reichel⁽³¹⁰⁾ dirige de la vapeur de soufre sur de l'aluminium au rouge, dans une atmosphère d'hydrogène ; la transformation est incomplète.

Violi⁽³¹¹⁾ prétend avoir obtenu ce corps par fusion du sulfate d'aluminium avec du soufre. Knopp et Ebell⁽³¹²⁾ l'ont préparé en projetant du soufre sur de l'aluminium fondu. Spring⁽³¹³⁾ aurait constaté un commencement de combinaison en comprimant, à 65 atmosphères, un mélange de soufre et d'aluminium.

Fonzes-Diacon⁽¹⁴⁸⁾ le prépare avec la plus grande facilité à l'état fondu, en mélangeant, en proportions calculées, le soufre et l'aluminium pulvérisés et enflammant à l'aide d'un ruban de magnésium. Il se forme dans la réduction de la stibine par l'aluminium au four électrique (Mourlot)⁽³¹⁴⁾.

Le sulfure d'aluminium étant utilisé pour la fabrication électrolytique de ce métal, l'industrie en prépare de grandes quantités par l'action du sulfure de carbone sur les composés oxygénés de l'aluminium, notamment le sulfate (Procédés Peniakoff, Bucherer, etc.).

Propriétés. — Fondu, il se présente en masse cristalline grise ; il fond sans volatilisation apparente, ni réduction à la température élevée du four électrique de Moissan (Mourlot). Il n'est réduit ni par le charbon ni par le carbure de calcium au four électrique (Geellmuyden)⁽³¹⁵⁾. L'air humide le décompose, l'eau en dégage violemment de l'hydrogène sulfuré. Il brûle dans l'air au rouge.

Chlorure d'aluminium et hydrogène sulfuré. — Wöhler⁽²¹⁶⁾, en 1828, a obtenu, par sublimation du chlorure anhydre dans un courant de gaz sulfhydrique, une combinaison de ces corps en cristaux lamelleux, se décomposant à l'air. Par l'action sur le chlorure anhydre de l'hydrogène sulfuré liquide, Baud^(316 a) a pu obtenir le composé Al^3Cl^6 , SH^2 , stable à la température ordinaire, formé avec un dégagement de $+9450^{cal}$ et le composé Al^3Cl^6 , $2SH^2$ dissociable vers -45^0 .

Chlorure d'aluminium et tétrachlorure de soufre. — D'après Weber⁽³¹⁷⁾, ces deux corps se combinent en donnant un liquide

Chem. Centr. Bl. 2-265-1898. — ⁽³⁰⁷⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (5)-38-322-1853. — ⁽³⁰⁸⁾ VINCENT. Ph. Mag. (4)-14-127-1857. — ⁽³⁰⁹⁾ STEIN. J. prakt. Chem. (2)-3-43-1874. — ⁽³¹⁰⁾ REICHEL. Jahrb. 200-1875 ; J. prakt. Chem. (2)-42-55-1875. — ⁽³¹¹⁾ VIOLI. Ber. Chem. Gesell. 10-26-1877. — ⁽³¹²⁾ KNOPP ET EBELL. Polyt. J. Dingler. 229-69 et 173-1878. — ⁽³¹³⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 16-1011-1883. — ⁽³¹⁴⁾ MOURLOT. C. R. 123-54-1896. — ⁽³¹⁵⁾ GEELLMUYDEN. C. R. 130-1028-1900. — ⁽³¹⁶⁾ WÖHLER. An. Ch. Ph. (5)-37-71-1828. — ^(316 a) BAUD. C. R. 134-152-1902. — ⁽³¹⁷⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 104-421-1858. — ⁽³¹⁸⁾ OTTO RUFF ET PLATO.

[FONZES DIACON.]

jaune, huileux, cristallisable, bouillant à 100°, décomposable par l'eau. Otto Ruff et Plato⁽³¹⁸⁾ ont obtenu le composé Al^2Cl^6 , $2SCL^4$ par l'action du bichlorure de soufre sur le chlorure d'aluminium.

Hyposulfite d'aluminium. — Obtenu par double décomposition il a été proposé, après Kopp, par Townsend et Walter⁽³¹⁹⁾ pour la fabrication des rouges tures; Seyewetz et Chicandard⁽³²⁰⁾ admettent qu'il se forme, dans l'action de l'hyposulfite de soude sur le sulfate d'aluminium, un hyposulfite d'alumine très instable.

Sulfite d'aluminium. — Berzélius le préparait par dissolution de l'alumine en gelée dans un excès d'acide sulfureux. Scutari et Manzoni^(320 a), par concentration d'une solution de sulfate d'alumine et de sulfite de soude, séparent du sulfate de soude; les eaux mères évaporées abandonnent le sulfite en masses gommeuses. La solution concentrée abandonne vers 74° un sulfite basique auquel Gougginsperg⁽³²¹⁾ attribue la formule $SO^2Al^2O^2$, $4H^2O$ et Rœhrig, la formule $SO^2[Al^2O(2OH)^2]$, $5H^2O$ ou $SO^2Al^2O^2$, $4H^2O$.

Hyposulfate d'aluminium. — Héeren l'a obtenu en précipitant l'hyposulfate de baryum par du sulfate d'aluminium (Berzélius). Cette solution, ou la liqueur résultant de la dissolution de l'alumine dans l'acide hyposulfurique, abandonne, d'après Klüss⁽³²²⁾, le sel cristallisé $(S^2O^4)^2Al^2$, $18H^2O$, perdant 6 molécules d'eau sur l'acide sulfurique.

Sulfate d'aluminium anhydre (SO^4Al^2). — Il résulte de la déshydratation par la chaleur du sulfate hydraté; sa densité est de 2,672 à 22°,5 (Favre et Valson)⁽³²³⁾; calciné plus fortement, il perd tout l'acide sulfurique. Au rouge l'hydrogène le réduit en alumine et gaz sulfureux (Schuman)⁽³²⁶⁾.

Sulfate d'aluminium hydraté $(SO^4)^2Al^2$, $18H^2O$. — On rencontre dans la nature le sulfate neutre $(SO^4)^2Al^2$, $18H^2O$, auquel de la Charlonyy⁽³²⁴⁾, qui en a examiné deux échantillons provenant de la Bolivie, attribue la formule $(SO^4)^2Al^2$, $16H^2O$, et des sulfates basiques, *Websterite*, *alunogène* ou *halotrichite*.

Le sulfate d'aluminium ordinaire peut être préparé par dissolution de l'alumine dans l'acide sulfurique. Boussingault, Berzélius et Rammeisberg⁽³²⁷⁾ admettent qu'il renferme 18 molécules d'eau de cristallisation; de la Charlonyy⁽³²⁴⁾ lui attribue la formule $(SO^4)^2Al^2$, $16H^2O$. Gawalowski aurait obtenu l'hydrate $(SO^4)^2Al^2$, $17H^2O$ en saturant incomplètement de l'acide sulfurique par de l'alumine en gelée.

PRÉPARATIONS INDUSTRIELLES. — L'industrie en emploie de grandes quantités; elle le retire de trois sources principales: le kaolin, la cryo-

Ber. Chem. Gesell. **34**-1749-1901. — ⁽³¹⁹⁾ TOWNSEND et WALTER. B. Soc. Ch. (Rép.) 262-1862. — ⁽³²⁰⁾ SEYEWETZ et CHICANDARD. B. Soc. Ch. **75**-13-15-1895. — ^(320 a) SCUTARI et MANZONI. Gazz. ch. ital. **14**-560-1884. — ⁽³²¹⁾ GOUGGINSBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **45**-132-1845. — ⁽³²²⁾ KLÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. **246**-179-1888. — ⁽³²⁴⁾ DE LA CHARLONYY. C. R. **111** 229-1896; **96**-844-1883. — ⁽³²³⁾ FAVRE et WALSON. C. R. **75**-803-1872. — ⁽³²⁶⁾ SCHUMAN. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-286-1377. — ⁽³²⁷⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **43**-582

lithé, la bauxite. (Pour la description des procédés voir l'article de Buisson dans le bulletin de la Société chimique (3)-9-311-1895.) Les principales impuretés qu'il renferme sont le fer et l'acide sulfurique; au-dessous de 0,01 de fer, les produits sont commercialement purs et employés en teinture et dans la fabrication des papiers blancs.

De nombreux modes de purification ont été indiqués notamment par Deville⁽³²⁹⁾, Ducla⁽³³⁰⁾, Fahlberg⁽³³¹⁾, etc.

Propriétés. — Le sulfate d'aluminium ordinaire est un sel blanc qui cristallise assez difficilement, en aiguilles ou en lamelles blanches nacrées. Sa densité est de 1,767 à 22° (Favre et Valson)⁽³²⁵⁾. L'eau en dissout la moitié de son poids et donne une liqueur fortement acide.

Poggiale⁽³³³⁾ a publié des tables de solubilité dans l'eau des sulfates anhydre et hydraté. Peu soluble dans l'alcool, il se dissout dans l'acide chlorhydrique dans lequel il cristallise en tables incolores (Kane). Par la chaleur, il perd d'abord son eau de cristallisation, se boursoufle ensuite, enfin se dissocie en abandonnant de l'alumine anhydre retenant des traces d'acide sulfurique (Warrentrapp)⁽³³⁴⁾. Dans certaines conditions la décomposition est complète (Baubigny)^(334 a).

Sulfate d'aluminium à 10 molécules d'eau. — Le sel $(SO_4)_3Al_2, 10H_2O$ se précipite en lamelles nacrées, par addition d'alcool à une solution aqueuse (Von Hauer)⁽³³²⁾.

Sulfate acide d'aluminium. — Baud⁽³³⁵⁾, en dissolvant à chaud du sulfate d'aluminium dans de l'acide sulfurique à 75 centièmes, a obtenu, par refroidissement, le composé $Al_2O_3, 4SO_3, 4H_2O$; c'est une poudre blanche que l'auteur compare aux acides chromosulfuriques de Recoura.

Sulfates basiques d'aluminium. — Les sulfates basiques sont au moins aussi nombreux que les oxychlorures et leur constitution n'est guère mieux connue; quelques-uns peuvent être considérés comme dérivant du dihydrate $Al_2O(OH)_4$ ou du monohydrate $AlO.OH$; d'autres ont des constitutions beaucoup plus complexes; on les rencontre parfois dans la nature. Certains chimistes les considèrent comme des mélanges (Pickering)⁽³³⁶⁾.

— $(SO_4)_3Al_2O, H_2O$ ou $Al_2O^3, 2SO_3, H_2O$. — Préparé par Maus⁽³³⁷⁾, en masse gommeuse blanche, en dissolvant l'hydrate d'alumine dans le sulfate. Marguerite⁽³³⁸⁾ a obtenu ce sulfate basique, en rhomboèdres à 12 molécules d'eau, en reprenant par l'eau de l'alun ammoniacal calciné.

— $SO_4(AlO)_2, 9H_2O$ ou $Al_2O^3.SO_3, 9H_2O$. — A l'état naturel ce sulfate basique hydraté porte le nom de *websterite* ou d'*aluminite monoclinique*.

L'*alumiane* est un minéral en cristaux rhomboédriques, qui répond à cette même formule mais sans eau de cristallisation.

1858. — (329) DEVILLE. C. R. 60-1350-1865. — (330) DUCLA. C. R. 84-949-1877. — (331) FAHLBERG. B. Soc. Ch. 38-154-1882. — (332) VON HAUER. Jahresh. 333-1854. — (333) POGGIALE. An. Ch. Ph. (3)-8-467-1845. — (334) WARRENTRAPP. Polyt. J. Dingler. 166-445-1862. — (334 a) BAUBIGNY. C. R. 97-1569-1888. — (335) BAUD. C. R. 137-492-1903. — (336) PICKERING. Chem. N. 45-121-155 et 146-1882. — (337) MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. 11-80-1827. — (338) MARGUERITE.

Berzélius a préparé l'aluminite en précipitant par l'ammoniaque le sulfate neutre d'aluminium. Maus⁽³³⁷⁾ attribue une même formule au corps résultant de la décomposition par l'eau du sulfate basique précédent. Bøettinger⁽³³⁹⁾, en évaporant une solution de sulfate neutre additionnée de sel marin et reprenant par l'eau, ou en chauffant en tube scellé à 140°, a obtenu ce sel basique mais avec 6 molécules d'eau.

— $5\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SO}^3, 30\text{H}^2\text{O}$. — Préparé par Rammelsberg⁽³³⁷⁾ en abandonnant pendant plusieurs années une solution étendue de sulfate neutre d'alumine. Athanasesco⁽³⁴⁰⁾ l'a obtenu cristallisé en rhomboèdre et renfermant 9 molécules d'eau, en portant à 250° une solution de sulfate.

— $5\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SO}^3, 20\text{H}^2\text{O}$. — Debray⁽³⁴¹⁾, en traitant par le zinc une solution de sulfate d'aluminium, portée à l'ébullition dans une capsule de platine, a obtenu un précipité grenu répondant à cette formule.

— $4\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SO}^3, 36\text{H}^2\text{O}$. — Debray⁽³⁴¹⁾, par la même méthode mais opérant à froid, a isolé ce sulfate basique auquel Løve⁽³⁴²⁾ avait attribué la formule $8\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SO}^3, 25\text{H}^2\text{O}$.

— $3\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. — Bley⁽³⁴³⁾ l'a préparé en précipitant incomplètement le sulfate par l'ammoniaque.

— $2\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, n\text{H}^2\text{O}$. — Bley, en précipitant par un excès de carbonate une solution d'alun, a obtenu le sulfate $2\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 12\text{H}^2\text{O}$.

Walter Crum obtient ce même sel, mais ne renfermant que 6 molécules d'eau, en chauffant une solution diluée d'acétate d'aluminium et de sulfate de potassium; c'est la synthèse de la *felsobanyte* (variété de websterite). La *paraluminite*, autre variété de websterite, est un sulfate basique naturel plus hydraté $2\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 15\text{H}^2\text{O}$.

— $2\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 7\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{SO}^4\text{Al}^2(\text{OH})^{10}, 2\text{H}^2\text{O}$. — Schlumberger⁽³³⁸⁾ a donné le nom d'*hydrate sulfodialuminique* au premier produit de la précipitation par une base d'une solution de sulfate d'aluminium.

— $2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 12\text{H}^2\text{O} = \text{Al}^3(\text{SO}^4)^3, \text{Al}^2(\text{OH})^6, 9\text{H}^2\text{O}$. — Gadumer l'a préparé⁽³⁴⁴⁾ par évaporation d'une solution de sulfate d'aluminium et de chromate de potassium.

Sulfate d'aluminium et acide chlorhydrique. — Recoura⁽³⁴⁵⁾ fait réagir à l'ébullition l'acide chlorhydrique sur le sulfate d'aluminium; par refroidissement, il se forme un dépôt cristallin répondant à la formule $\text{AlSO}^4\text{Cl}, 6\text{H}^2\text{O}$ qu'il considère comme un chlorosulfate défini.

Chlorure d'aluminium et gaz sulfureux. — Andriannowsky⁽³⁴⁶⁾ a obtenu le composé $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 2\text{SO}^2$ ou $\text{AlCl}^3, \text{SO}^2\text{Cl}$ en un liquide rouge, par combinaison directe des composants; d'après Baud⁽¹³⁷⁾ il se dissocie vers 200° et le composé $\text{Al}^3\text{Cl}^6, \text{SO}^2$ distille; sa chaleur de formation serait de + 18 550^{cal}.

C. R. 90-1354-1880. — (339) BØETTINGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 244-224-1888. — (340) ATHANASESCO. C. R. 103-271-1886. — (341) DEBRAY. B. Soc. Ch. (1)-7-9-1867. — (342) LØVE. J. prakt. Chem. 79-428-1860. — (343) BLEY. An. Chem. Pharm. Lieb. 89-174-1854. — (344) GADUMER. Chem. Centr. Bl. 2-1067-1895. — (345) RECOURA. B. Soc. Ch. 27-1155-1902. — (346) ANDRIANOWSKI

SÉLÉNIURE D'ALUMINIUM $Al^3Se^5 = 291,5$ (Al : 18,59; Se : 81,40)

Historique. — Wöhler⁽³¹⁶⁾ a signalé que l'aluminium, sous l'action de la chaleur, se combine avec incandescence au sélénium en donnant une poudre noirâtre.

Préparation. — Fonzes-Diacon^(143 à 146) a obtenu le sélénure pur, fondu, en enflammant à l'aide d'un ruban de magnésium, un mélange d'aluminium et de sélénium pulvérisés; la réaction est très violente. Il s'en forme également dans la réduction du séléniure de plomb par l'aluminium.

Propriétés. — Masse fondue à cassure fibreuse d'un gris jaunâtre; densité prise dans l'essence de térébenthine : 5,437. Par l'eau ou les acides dilués il dégage de l'hydrogène sélénié pur; sa chaleur de formation est d'environ + 68 000^{cal} par rapport à Se vitreux et de + 51 000^{cal} par rapport à Se métallique.

Chlorure d'aluminium et tétrachlorure de sélénium.

— Cette combinaison a été décrite par Weber⁽³¹⁷⁾.

Sélénite neutre d'aluminium. — On le prépare en dissolvant dans l'eau du chlorure aluminique bien neutre et précipitant par le sélénite ammoniac (Berzélius). Nilson⁽³⁴⁷⁾ en traitant 100 p. de sel basique par 16,2 p. d'acide sélénieux obtient un sel cristallin, peu soluble, de formule $(SeO^3)^3Al^3, 7H^2O$.

Sélénite basique d'aluminium $5(SeO^3)^3Al^3, Al^3(OH)^6, 55H^2O$.

— Précipité amorphe se formant en traitant le sulfate d'alumine par le sélénite de sodium (Nilson).

Sélénite acide d'aluminium $2(SeO^3)^3Al^3, 5SeO^5H^2, 9H^2O$.

— Ce sel cristallin est obtenu par la digestion de 100 p. de sel basique dans 81,02 p. d'anhydride sélénieux (Nilson).

Sélénite acide d'aluminium $(SeO^3)^3Al^3, 5SeO^5H^2, 2H^2O$.

— Sel cristallin se formant quand on traite 100 p. de sel basique par 210,6 p. d'anhydride sélénieux (Nilson). Berzélius signale l'existence d'un bisélénite obtenu en dissolvant l'alumine ou le sélénite neutre dans l'acide sélénieux en solution.

Séléniure d'aluminium. — Weber⁽³¹⁸⁾ le prépare en dissolvant l'alumine dans l'acide sélénieux; il peut former des aluns. D'après Maus⁽³³⁷⁾, il donne des sels basiques semblables aux sulfates correspondants.

TELLURE D'ALUMINIUM $Al^3Te^3 = 457$ (Al : 12,40; Te : 87,59)

Historique. — Wöhler⁽³¹⁶⁾ a observé que la combinaison du tellure et de l'aluminium est explosive.

B. Soc. Ch. (2)-34-496-1879. — ⁽³⁴⁷⁾ NILSON. B. Soc. Ch. 23-404-1875. — ⁽³¹⁸⁾ WEBER. An. Ph.

[FONZES-DIACON.]

Préparation. — Whitehead⁽³⁴⁹⁾ l'a préparé à partir des éléments : Fonzes-Diacon⁽¹⁴⁶⁾ l'obtient en masses fondues par l'inflammation d'un mélange de tellure et d'aluminium en poudre à l'aide d'un ruban de magnésium.

Propriétés. — Masse grise, fondue, s'altérant à l'air humide ; par l'eau, elle dégage de l'hydrogène ne renfermant que des traces d'hydrogène telluré à odeur très caractéristique. L'alcool absolu est sans action sur ce tellurure, mais s'il renferme un centième d'eau la liqueur brunit par mise en liberté de tellure provenant de la dissociation de l'hydrogène telluré qui prend alors naissance (Fonzes-Diacon).

Tellurite d'aluminium. — Ce sel se précipite en flocons blancs et volumineux.

Tellurate d'aluminium. — Précipite blanc floconneux (Berzélius)⁽⁶⁾.

AZOTURE D'ALUMINIUM $Az^2 Al^3 = 82,28$ (Al : 65,86 ; Az : 34,13)

Historique. — Briegleb et Geuther⁽³⁵⁰⁾ avaient constaté, en 1865, que l'aluminium fondu peut absorber quelques centièmes d'azote ; mais c'est Mallet qui paraît avoir obtenu, le premier, un azoture bien défini, dont Moissan⁽⁸⁹⁾ admet l'existence, en petite quantité, dans certains aluminiums commerciaux.

Préparation, formation. — Mallet⁽¹⁵⁶⁾ a obtenu le composé $Al^3 Az^2$ en portant, à haute température, un mélange d'aluminium et de carbonate de soude sec dans un creuset de charbon. Après refroidissement, la surface du métal était recouverte de particules jaunâtres amorphes ou cristallisées qu'on sépare du culot en dissolvant l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. C'est de l'azoture d'aluminium qui a pris naissance par l'action de l'azote de l'air sur le métal.

Franck et Rossel⁽³⁵¹⁾ auraient obtenu un azoture impur en chauffant à l'air un mélange d'aluminium et de carbure de calcium. D'après Arons⁽³⁵²⁾ ce corps se formerait par l'action de l'étincelle électrique sur une atmosphère d'azote tenant en suspension de l'aluminium en poudre. L'aluminium en poudre enflammé brûle dans les composés oxygénés de l'azote en donnant des quantités notables d'azoture (Maignon)⁽¹²²⁾.

Propriétés. — L'azoture d'aluminium est en cristaux orthorhombiques, translucides et jaune pâle ; à l'air humide il dégage lentement de l'ammoniaque (Mallet).

AZOTATE D'ALUMINIUM $(Az O^3)^6 Al^3 = 426,44$ (Al : 12,70 ; O : 67,55 ; Az : 19,76)

Historique. — La dissolution d'alumine dans l'acide azotique, évaporée

Chem. Pogg. **108**-615-1859. — ⁽³⁴⁹⁾ WHITEHEAD. J. Am. Chem. Soc. **17**-849-1895. — ⁽³⁵⁰⁾ BRIEGLER et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **23**-228-1862. — ⁽³⁵¹⁾ FRANCK et ROSSEL. C. R. **121**-941-1895. — ⁽³⁵²⁾ ARONS. Chem. Centr. Bl. **2**-643-1899. — ⁽³⁵³⁾ THOMAS. B. Soc. Ch. (5) **13**-1009-

à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux rayonnés d'azotate d'aluminium (Berzélius).

Préparation. — Il se forme encore en précipitant le sulfate d'aluminium par le nitrate de plomb. Stillmann ⁽¹⁴⁸⁾ l'a obtenu par dissolution à 100° de l'aluminium dans l'acide azotique de densité 1,35.

Propriétés. — Ce sel cristallise avec 18 molécules d'eau. Par évaporation d'une solution fortement acide, Salm-Hortsmar ⁽³³⁵⁾ a obtenu de volumineux cristaux rhombiques à 15 molécules d'eau. Enfin Ditte ⁽³⁵⁶⁾, par la cristallisation de ce sel dans l'acide azotique monohydraté, a obtenu un nitrate renfermant 4 molécules d'eau. Le nitrate d'aluminium en solution absorbe le spectre ultra-violet à partir de la longueur d'onde 540 (Drossbach) ⁽³⁵⁷⁾. D'après Deville ⁽⁹⁾ il fond facilement dans son eau de cristallisation et, à 140°, perd tout son acide en abandonnant l'hydrate amorphe $Al^2O^3, 5H^2O$.

Azotates d'aluminium basiques. — Berzélius signale l'existence d'un sous-nitrate qui se formerait dans la précipitation de l'azotate d'aluminium par l'ammoniaque. Schlumberger ⁽³⁸⁶⁾ a constaté que l'hydrate trialuminique se dissout dans une molécule d'acide azotique et la solution, par évaporation, abandonne une masse gommeuse de formule $Al^6O^{15}H^9AzO$. D'après Ordway ⁽³⁸⁸⁾, le sel normal, maintenu longtemps à 100°, perd la moitié de son poids et abandonne un sel soluble basique de composition $(AzO^2)^6Al^3, Al^3O^6H^6$.

Chlorure d'aluminium et oxydes de l'azote. — Le chlorure d'aluminium fixe le chlorure de nitrosyle en donnant un corps fusible, volatil, cristallisant par refroidissement et se décomposant à l'air humide. Thomas ⁽³⁸³⁾ a obtenu, par l'action du bioxyde d'azote, le composé Al^2Cl^6, AzO , corps déjà entrevu par Besson ⁽³⁸⁴⁾.

PHOSPHURES D'ALUMINIUM

Wöhler ⁽³¹⁶⁾ a signalé que l'aluminium, chauffé dans une atmosphère de phosphore ou d'hydrogène phosphoré, peut se combiner à ce métalloïde. On a obtenu les combinaisons suivantes :

— Al^3P^2 . — Le phosphure normal a été préparé par Franck ⁽³³⁹⁾ au four électrique. En provoquant la combinaison, à l'aide d'un ruban de magnésium, d'un mélange de phosphore rouge et d'aluminium pulvérisé, Fonzes-Diacon ⁽¹⁴⁰⁾ a obtenu une masse friable, jaune, répondant sensiblement à la formule Al^3P^2 et que Matignon ⁽¹²²⁾ a reconnu être cristallisée; au contact de l'eau il s'en dégage de l'hydrogène phosphoré pur non spontanément inflammable.

— Al^3P^7 . — Il prend naissance, d'après Franck ⁽³⁵⁹⁾, par l'action des

1835. — ⁽³³⁴⁾ BESSON. B. Soc. Ch. (5)-4-771-1889. — ⁽³³⁵⁾ SALM-HORTSMAR. Jahresb. 501-1850.
— ⁽³³⁶⁾ DITTE. C. R. 89-643-1879. — ⁽³³⁷⁾ DROSSBACH. Ber. Chem. Gesell. 35-91-1902. —
⁽³³⁸⁾ ORDWAY. Jahresb. 111-1858. — ⁽³³⁹⁾ FRANCK. Chem. Zeit. 22-256-1898. — ⁽³⁶⁰⁾ ROSE.

vapeurs de phosphore entraînées par un courant d'hydrogène, sur de l'aluminium chauffé au rouge blanc; c'est une poudre noirâtre.

— Al^3P^3 . — Ce phosphure s'obtient en chauffant un mélange intime de phosphore rouge et d'aluminium en poudre dans un courant d'hydrogène (Franck) ⁽³⁵⁹⁾.

— Al^2P . — Corps à aspect métallique préparé par Franck ⁽³⁵⁹⁾ au four électrique.

Tous ces phosphures sont décomposés par l'eau avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

Chlorure d'aluminium et hydrogène phosphoré. — Par sublimation du chlorure d'aluminium dans une atmosphère d'hydrogène phosphoré, Rose ⁽³⁶⁰⁾ a obtenu le produit cristallisé $5Al^2Cl^6, PH^2$, que l'eau décompose.

Chlorure d'aluminium, chlorure et oxychlorure de phosphore. — Weber ⁽³⁶¹⁾, Baudrimont ⁽³⁶²⁾ ont isolé le corps $Al^2Cl^6, 2PCl^3$; c'est une masse blanche, fusible, cristallisable, décomposable par l'eau. Casselman ⁽³⁶³⁾, par combinaison à chaud du chlorure avec l'oxychlorure de phosphore a préparé le composé $Al^2Cl^6, 2POCl^3$ en aiguilles incolores, fusibles à 165° , décomposables par l'eau.

Hypophosphite d'aluminium. — Rose ⁽³⁶⁴⁾ évapore une solution d'alumine dans l'acide hypophosphoreux et obtient ce sel en une masse gommeuse.

Phosphite d'aluminium. — Rose ⁽³⁶⁵⁾ précipite par du phosphate ammoniacal, un sel neutre d'aluminium ou une solution d'alun ammoniacal par du chlorure de phosphore.

Phosphite basique d'aluminium. — Grützner ⁽³⁶⁶⁾ a obtenu un corps répondant sensiblement à la formule $Al^2(HPO^3)^2Al^2O^6H^6$ en dissolvant à chaud de l'alumine colloïdale dans l'acide phosphoreux.

Phosphates d'aluminium. — Il en existe de nombreuses espèces dans la nature : la *wavellite* $5Al^2O^3, 2P^2O^5, 12H^2O$ et sa variété la *fischerite* $2Al^2O^3, P^2O^5, 8H^2O$, en cristaux rhombiques; la *turquoise* en masses bleu pâle et ses variétés la *callaïte* et la *callaïnite*; la *péganite* $2Al^2O^3, P^2O^5, 6H^2O$ en cristaux rhombiques, etc. On les rencontre souvent mélangés à d'autres phosphates, à des fluorures, à des sulfates. On a pu préparer des ortho, pyro et métaphosphates anhydres et hydratés, des phosphates acides et des phosphates basiques.

Orthophosphate d'aluminium anhydre Al^2O^3, P^2O^5 ou $(PO^3)^2Al^2$. — Il a été obtenu en prismes hexagonaux par Schulten ⁽³⁶⁷⁾ en chauffant de l'aluminate de sodium avec un excès d'acide phosphorique

AN. CH. PH. 51-28-1852. — ⁽³⁶¹⁾ WEBER. AN. PH. CHEM. POGG. 107-575-1859. — ⁽³⁶²⁾ BAUDRIMONT. AN. CH. PH. (4)-2-5-1864. — ⁽³⁶³⁾ CASSELMAN. AN. CHEM. PHARM. LIEB. 98-2-2-1856. — ⁽³⁶⁴⁾ ROSE. AN. PH. CHEM. POGG. 12-80-1850. — ⁽³⁶⁵⁾ ROSE. AN. PH. CHEM. POGG. 9-30-1827. — ⁽³⁶⁶⁾ GRÜTZNER. AR. DER PHARM. 235-693-1898. — ⁽³⁶⁷⁾ SCHULTEN. C. R. 91

en tube scellé à 250°; D = 2,59. Seul le carbonate de soude au rouge le désagrège facilement.

Pyrophosphates d'aluminium anhydre $Al^2O^3, 2P^2O^5$ et $2Al^2O^3 \cdot 5P^2O^5$ ou $(P^2O^7)^3(Al^2)^3$. — Hautefeuille et Margottet⁽³⁶⁸⁾, en traitant le métaphosphate d'aluminium par de l'acide métaphosphorique en présence de quantités croissantes de phosphate d'argent, ont obtenu, en très beaux cristaux, ces deux pyrophosphates. Rose⁽³⁶⁹⁾ calcine le pyrophosphate $(Al^2)^3(P^2O^7)^3, 10H^2O$ et obtient le composé anhydre.

Métaphosphate d'aluminium anhydre $Al^2O^3, 3P^2O^5$ ou $(PO^3)^4Al^2$. — Madrell⁽³⁷⁰⁾ a isolé une poudre blanche, insoluble, en dissolvant l'alumine dans l'acide phosphorique, évaporant et chauffant vers 516°. Hautefeuille et Margottet⁽³⁶⁸⁾ l'obtiennent en gros cristaux cubiques modifiés en chauffant de l'alumine amorphe, ou son phosphate, dans un bain d'acide métaphosphorique en fusion. Jonhson⁽³⁷¹⁾ dissolvait au rouge sombre du sulfate d'aluminium dans un excès d'acide métaphosphorique; sel blanc; D = 2,779.

Par l'action de l'acide phosphorique sur l'aluminium vers 400°, Warschauer^(371a) a obtenu, en cristaux tétraédriques, un dimétaphosphate d'aluminium.

Orthophosphate d'aluminium hydraté Al^2O^3, P^2O^5, nH^2O ou $(PO^4)^2Al^2, nH^2O$. — En précipitant une solution chaude de phosphate de soude par du sulfate neutre d'aluminium, on obtient un orthophosphate renfermant, d'après Rammelsberg⁽³⁷²⁾, 9 à 6 molécules d'eau suivant qu'on le dessèche à l'air ou sur l'acide sulfurique; Millot⁽³⁷³⁾ n'a trouvé que 6 à 2 molécules d'eau; Ludwig⁽³⁷⁴⁾, Schweizer⁽³⁷⁵⁾ prétendent que ce précipité renferme un léger excès d'acide phosphorique. Erlenmeyer⁽³⁷⁶⁾, par ébullition de la solution de phosphate monoalumineux, a obtenu l'orthophosphate avec 4 molécules d'eau.

Ce phosphate est soluble dans les acides, sauf l'acide acétique, les alcalis, l'ammoniaque, mais le chlorure ammonique le précipite à nouveau de ses solutions (Carven et Hill)⁽³⁷⁷⁾.

Pyrophosphates d'aluminium hydraté $2Al^2O^3, 5P^2O^5, nH^2O$ ou $(P^2O^7)^3(Al^2)^2$ et $Al^2O^3, 2P^2O^5, nH^2O$. Schwarzenberg⁽³⁷⁸⁾, en précipitant un sel neutre d'alumine par du pyrophosphate de soude, a obtenu le pyrophosphate $2Al^2O^3, 5P^2O^5, 10H^2O$. Millot⁽³⁷³⁾, par le sulfate d'alumine et le phosphate ammonique, prépare un sel à 16 molécules d'eau, n'en retenant que 6 à 110°; en traitant celui-ci par l'acide phosphorique, il a isolé le sel $Al^2O^3, 2P^2O^5, 8H^2O$.

1585-1881. — (368) HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 96-1052-1849 et 1142-1885. — (369) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 76-16-1849. — (370) MADRELL. An. Chem. Pharm. Lieb. 61-59-1847; Jahresb. 356-1847. — (371) JONHSON. Ber. Chem. Gesell. 22-976-1889. — (371a) WARSCHAUER. Z. anorg. Chem. 36-157-1905. — (372) RAMMELSBURG. J. prakt. Chem. 89-116-1865. — (373) MILLOT. C. R. 82-89-1879. — (374) LUDWIG. Pharm. Centralhalle 110-1856. — (375) SCHWEIZER. Ber. Chem. Gesell. 3-510-1870. — (376) ERLIENMEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 194-196-1878. — (377) CARVEN et HILL. J. Soc. Chem. Ind. 16-29-1877; Chem. Centr. Bl. 1-556-1897. — (378) SCHWARZENBERG. Jahresb. 348-1847. — (379) MARGOTTET

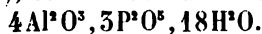
Métaphosphate d'aluminium hydraté $Al^2O^3, 3P^2O^5, nH^2O$ ou $(PO^3)^6Al^2, nH^2O$. — Margottet et Hautefeuille⁽²⁷⁹⁾ ont obtenu un métaphosphate en prismes incolores à 6 molécules d'eau en maintenant à 100° une solution d'hydrate d'alumine dans l'acide phosphorique; à 150-200° ce sel est en aiguille ne renfermant que 4 molécules d'eau, et au-dessus de 200° il se sépare des tétraèdres anhydres.

Phosphates acides d'aluminium. — Erlenmeyer⁽²⁷⁶⁾ a préparé un phosphate monoaluminique, $Al^2(PO^4H^2)^6$ ou $Al^2(P\dot{O}^4)^2, 4PO^4H^2$, en évaporant la solution d'alumine dans un excès d'acide phosphorique. Cette solution, abandonnée sur l'acide sulfurique, laisse déposer un phosphate monodialuminique $Al^2(PO^4H^2)^2PO^4H, 2H^2O$ ou $Al^2(PO^4)^2, 3PO^4H^2, 2H^2O$, que l'eau décompose en ce sel $(Al^2)^2(PO^4H^2)^2(PO^4H)^2$ ou $2[Al^2(PO^4)], 5PO^4H^2$ et en phosphate monoaluminique.

Phosphates basiques d'aluminium — Millot⁽²⁷⁵⁾, en précipitant par l'ammoniaque la solution acide de phosphate d'alumine, a obtenu le composé :



D'après Rammelsberg⁽²⁸⁰⁾, ce sel aurait la formule :



Par précipitation de l'alun de potasse à l'aide du phosphate de soude, Munroë⁽²⁸¹⁾ obtient ce phosphate avec 8 molécules d'eau.

Thiohypophosphate d'aluminium. — Friedel⁽²⁸²⁾, en chauffant en tube scellé de l'aluminium, du soufre et du phosphore, a obtenu des lamelles cristallines, peu stables à l'air, d'un sulfophosphure $P^5S^9Al^2$ correspondant à un hypophosphate.

Thiopyrophosphate d'aluminium. — Par la même méthode, Ferrand⁽²⁸³⁾ a pu préparer un thiopyrophosphate de formule $P^2S^7Al^2$ en petites aiguilles blanches très instables.



Historique. — Wöhler⁽²¹⁶⁾ a signalé que l'aluminium, chauffé au rouge en présence d'arsenic, s'y combine en donnant une poudre noirâtre.

Préparation — Ce corps se prépare très facilement en enflammant, à l'aide d'un ruban de magnésium, un mélange équimoléculaire d'arsenic et d'aluminium en poudre; la réaction, très vive, donne naissance à une masse friable, grisâtre, répondant sensiblement à la formule Al^2As^2 (Fonzes-Diacon)⁽¹⁴⁶⁾.

L'eau chaude en dégage de l'hydrogène arsénié pur.

Arsénite d'aluminium. — Reichard⁽²⁸⁴⁾ a préparé le composé Al^2O^3, As^2O^3 en précipitant un sel d'alumine par l'arsénite de potassium.

et HAUTEFEUILLE. C. R. 106-153-1888. — (280) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 64-407-1845. — (281) MUNROË. An. Chem. Pharm. Lieb. 159-278-1871. — (282) FRIEDEL. B. Soc. Ch. (3)-11-1057-1894. — (283) FERRAND. C. R. 122-886-1896. — (284) REICHARD. Ber. Chem.

Arséniate d'aluminium. — D'après Coloriano⁽³⁸⁵⁾ le sel $(AsO^3)^2 Al^3$ prend naissance dans l'action de l'arséniate trisodique sur le sulfate d'alumine vers 200°. Il se présente sous la forme de disques allongés.

Antimoniure d'aluminium — D'après Wöhler⁽³¹⁶⁾ ces deux corps ne se combinent pas. Debray⁽³⁸⁶⁾ signale un alliage d'antimoine et d'aluminium. Fonzes-Diacon⁽¹⁴⁶⁾, en enflammant un mélange d'antimoine et d'aluminium, à l'aide d'une cartouche de Goldschmidt (bioxyde de baryum et aluminium pulvérisé) a obtenu une masse friable qui, par l'eau, laisse dégager de l'hydrogène renfermant de l'hydrogène antimonié. Van Aubel⁽³⁸⁷⁾ a préparé un alliage d'aluminium et d'antimoine AlSb, fondant vers 1080°; $D = 4,21$. D'après H. Gautier, cet alliage se délite à l'air^(387 a). D'après Baxères, l'incorporation de petites quantités d'antimoine à l'aluminium le rend fibreux et par suite malléable et ductile. Campbell et Mathews⁽³⁸⁸⁾ ont décrit ces alliages.

Antimoniate d'aluminium. — Ce sel se forme par double décomposition.

Alliages d'aluminium et de bismuth. — Ces deux corps donnent des alliages très fusibles, très brillants, mais s'oxydant à l'air; les alliages au centième sont cassants [Debray, Tissier⁽³⁸⁶⁾].

Les alliages bismuth, aluminium, étain constituent les soudures Bourbouze^(384 a). Campbell et Mathews⁽³⁸⁸⁾ ont étudié leurs propriétés.

Alliages d'aluminium et de vanadium. — Cet élément augmenterait les qualités de l'aluminium. Moissan⁽¹⁴³⁾ a préparé, par réduction de l'acide vanadique à l'aide de limaille d'aluminium, en présence d'un excès de ce métal fondu, un alliage très malléable, de peu de dureté, renfermant 2,5 centièmes de vanadium.

Borure d'aluminium Al^3B^4 . — Wöhler et Deville⁽³⁹⁰⁾, l'obtinrent en chauffant du bore en présence d'aluminium ou en réduisant l'anhydride borique par ce métal. Il se forme encore, quand on fait passer un courant d'oxyde de carbone entraînant des vapeurs de chlorure de bore, sur de l'aluminium au rouge. Lamelles hexagonales, transparentes, jaunes; au rouge il ne brûle pas à l'air, mais sa combustion a lieu dans un courant de chlore. L'acide chlorhydrique et la potasse l'attaquent difficilement, l'acide azotique le dissout très bien. Hampe, puis Joly admirent l'existence d'un autre borure en cristaux lamellaires noirs de formule Al^6B^8 .

Borure d'aluminium Al^3B^{24} . — Ce borure a été indiqué par Hampe⁽³⁹¹⁾ dans la réduction de l'acide borique par l'aluminium en l'absence du fer. L'aluminium et l'acide borique étaient chauffés dans un creuset d'argile luté, introduit lui-même dans un second creuset,

Gesell. 27-1019-1894. — ⁽³⁸⁵⁾ COLORIANO. C. R. 103-275-1886. — ⁽³⁸⁶⁾ DEBRAY. C. R. 43-926-1856. — ⁽³⁸⁷⁾ VAN AUBEL. C. R. 132-1266-1901. — ^(387 a) H. GAUTIER. C. R. 123-109-1896. — ⁽³⁸⁸⁾ CAMPBELL et MATHEWS. Am. Chem. J. 3-253-1902. — ⁽³⁸⁹⁾ BOURBOUZE. Lujéal « l'Aluminium » Baillière, 1894. — ⁽³⁹⁰⁾ WÖHLER et DEVILLE. C. R. 69-19-1864. — ⁽³⁹¹⁾ HAMPE.

l'intervalle étant rempli de sable. Par lent refroidissement, le borure cristallisait dans l'excès d'aluminium. On le séparait par l'acide chlorhydrique, la potasse bouillante et enfin l'acide sulfurique. Cristaux monocliniques noirs, rouges par transparence; $D = 2,53$; Joly n'admet pas l'existence de ce borure comme composé défini ^(391 a).

Fluorure de bore et d'aluminium. — Berzélius préparait le fluoborate d'aluminium par double décomposition entre le chlorure d'aluminium et le fluorure double de bore et de sodium. La chaleur le décompose en fluorure de bore et borate d'aluminium.

BORATE D'ALUMINIUM

État naturel. — Damour ⁽³⁹²⁾ a donné le nom de *jereméiowite* à un borate naturel de la Sibérie se présentant en prismes hexagonaux en apparence et répondant à la formule Al^2O^3, B^2O^3 ou $AlBO^3$ (système rhombique).

Préparation. — **Sel anhydre.** — Ebelmen ⁽³⁹⁰⁾ a obtenu le sel basique $3Al^2O^3, B^2O^3$, en chauffant un mélange d'alumine, d'oxyde de cadmium et d'anhydre borique ou un mélange d'alumine et de borax. Cristaux en prismes rectangulaires rayant le quartz; $D = 2,96-3$.

Troost et Hautefeuille ⁽³⁹⁵⁾ ont isolé un borate anhydre en faisant passer des vapeurs de chlorure de bore sur de l'alumine au rouge. Frémy et Feil ⁽³⁹³⁾ chauffent du fluorure d'aluminium avec de l'anhydride borique.

Sel hydraté. — En précipitant, en milieu neutre ou en milieu légèrement acide, une solution froide d'alun par du borax, Rose ⁽³⁹⁴⁾ a obtenu les deux borates $2Al^2O^3, B^2O^3, 5H^2O$ et $3Al^2O^3, 2B^2O^3, 8H^2O$. Leucter ⁽³⁹⁵⁾ a étudié les applications médicales du borate d'aluminium.

CARBURE D'ALUMINIUM $C^2Al^4 = 144,4$ (Al : 75,06; C : 24,95)

Historique. — Sainte-Claire-Deville ⁽¹⁰⁹⁾ pensait que le carbone ne formait avec l'aluminium qu'une fonte; Mallet n'avait pu observer aucune combinaison entre ces deux éléments; le premier, Franck ⁽³⁹⁶⁾ signala la formation possible d'un aluminium carburé en chauffant ce métal avec du noir de fumée; mais c'est Moissan ⁽³⁹⁷⁾ qui, vers la même époque, a isolé un carbure d'aluminium cristallisé, chimiquement défini, dont il a étudié les curieuses propriétés.

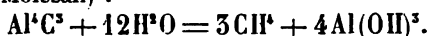
Préparation. — Moissan ⁽³⁹⁷⁾ prépare ce composé en chauffant au four électrique, à la température d'ébullition de l'aluminium, des fragments de ce métal additionné de charbon de sucre dans un creuset de charbon. La masse refroidie est concassée en petits fragments. L'aluminium en excès est enlevé ensuite par un traitement à l'acide chlorhydrique concentré

An. Chem. Pharm. Lieb. **183**-75-1876. — ^(391 a) JOLY. C. R. **97**-456-1885. — ⁽³⁹²⁾ DAMOUR. B. Soc. Min. (2)-**5**-53-1885. — ⁽³⁹³⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. **75**-1819-1872. — ⁽³⁹⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-452-1854. — ⁽³⁹⁵⁾ LEUCTER. Chem. Centr. Bl. **1**-192-1895. — ⁽³⁹⁶⁾ FRANCK. B. Soc. Ch. (3)-**11**-459-1894. — ⁽³⁹⁷⁾ MOISSAN. C. R. **119**-16-1894 et

et froid. Plus tard, ce savant réduisit l'alumine par le carbure de calcium et sépara le carbure d'aluminium en décomposant l'excès de carbure de calcium par l'eau glacée.

Guntz et Masson⁽³⁹⁸⁾ ont constaté qu'en présence de chlorure ou iodure d'aluminium, l'oxyde de carbone ou le gaz carbonique sont intégralement réduits, par l'aluminium, en alumine et carbure de ce métal. Il se forme, d'après Dufau⁽³⁹⁹⁾, en réduisant l'aluminate de calcium par le charbon.

Propriétés. — Beaux cristaux, jaunes, transparents, en hexagones réguliers, répondant à la formule C^3Al^4 (Moissan); $D = 2,36$. Le chlore et le brome l'attaquent, non l'iode. L'oxygène et le soufre le décomposent difficilement. Les oxydants le détruisent avec rapidité. La réaction la plus curieuse est celle qu'il donne avec l'eau froide; du méthane pur prend naissance (Moissan) :



Berthelot⁽⁴⁰¹⁾ a montré que la formation de méthane répondait au maximum d'effet thermique et correspondait à un dégagement de chaleur voisin de $+ 165\ 000^{cal}$.

Carbonates d'aluminium. — Le carbonate neutre, $(CO^2)^3Al^4$, n'a pu être isolé (de Saussure). Parkman⁽⁴⁰²⁾ aurait obtenu un carbonate Al^4O^2, CO^2 en précipitant une solution refroidie d'alun par une solution froide de carbonate de soude; le précipité est lavé à l'eau glacée saturée de gaz carbonique. Divers expérimentateurs ont donné des formules différentes pour le carbonate basique : $3Al^4O^3, 2CO^2$ (Muspratt et Wallace) : $8Al^4O^3, 3CO^2$ (Langlois). D'après Rose⁽⁴⁰³⁾ le précipité renfermerait toujours du carbonate alcalin.

Urbain et Reboul⁽⁴⁰⁴⁾ lui attribuent la formule $2Al^4O^3, CO^2, 8H^2O$, mais Barth⁽⁴⁰⁵⁾ le considère comme n'étant pas défini. Schlumberger⁽³⁸⁸⁾ prétend que la composition des sous-carbonates varie toujours avec celle du sel précipité; il aurait obtenu un carbonate basique répondant sensiblement à la formule $CO^2(Al^4OH^3)^2, H^2O$.

Day⁽⁴⁰⁶⁾ a préparé des carbonates basiques dans la précipitation de l'aluminate de soude par le gaz carbonique.

Bromure d'aluminium et sulfure de carbone. — Par l'action du brome sur le bromure d'aluminium dissout dans le sulfure de carbone, Helle et Urech⁽⁴⁰⁷⁾ ont obtenu une poudre jaune, de formule $AlBr^2, Br^4, S^2C$. Plotnikow⁽⁴⁰⁸⁾ a pu préparer le composé $2AlBr^3, Br^4, S^2C$ en cristaux fusibles à 80^0 .

Cyanure et sulfocyanate d'aluminium. — Le cyanure n'a

B. Soc. Ch. (3)-11-1010-1894; 19-870-1898. — (398) GUNTZ et MASSON. B. Soc. Ch. 17-209-1897. — (399) DUFAU. C. R. 134-541-1900. — (401) BERTHELOT. C. R. 132-281-1901. — (402) PARKMAN. Pharm. Centralhalle 282-1850. — (403) ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 72-120-1849. — (404) URBAIN et REBOUL. J. Pharm. Ch. (4)-30-540-1879. — (405) BARTH. An. Chem. Pharm. Lieb. 202-372-1880. — (406) DAY. Am. Chem. J. 19-707-1898; Chem. Centr. Bl. 1-16-1897. — (407) HELLE et URECH. Ber. Chem. Gesell. 15-275-1882. — (408) PLOTNIKOW. J. Soc. Ch. Russe. 33-429-1901. — (409) HAUFF. Ber. Chem. Gesell. (rep.)

pu être isolé. Le sulfocyanate ou rhodanate ou thiocyanate d'aluminium $\text{Al}^3(\text{CAzS})^6$ a été obtenu par Rammelsberg en faisant dissoudre l'alumine en gelée dans l'acide sulfocyanique; mais, par évaporation, ce sel se décompose. On peut encore précipiter les rhodanates de calcium ou de baryum par le sulfate d'aluminium.

Liechti et Suida⁽³⁰²⁾ ont préparé une solution basique répondant à la composition $\text{Al}(\text{CAzS})^2(\text{OH})^4$ que la chaleur précipite. Hauff⁽⁴⁰⁹⁾ a obtenu le sel basique $\text{Al}^3(\text{CAzS})^2\text{OH}^{13}$ par dissolution de l'alumine dans le sulfocyanate d'aluminium. Il est employé comme mordant en teinture.

Borocarbure d'aluminium $\text{Al}^2\text{C}^2\text{B}^{48}$. — Hampe⁽³⁹¹⁾ a obtenu cette combinaison en réduisant l'anhydride borique par l'aluminium dans un creuset de charbon de cornue brasqué avec du graphite. Le culot, traité par une lessive de potasse, puis par l'acide chlorhydrique dilué, abandonne des cristaux noirs de borure d'aluminium et des cristaux jaunes de borocarbure en prismes droits à base carrée; $D = 2,615$; leur dureté est comprise entre celle du diamant et celle du corindon; leur meilleur dissolvant est l'acide azotique concentré et bouillant.

Combinaisons de l'aluminium avec le silicium ^(400 b). — Aucun siliciure défini n'est signalé; Deville avait observé que le silicium s'unissait à l'aluminium et était nuisible à ses qualités. Moissan et Dilthey⁽⁴¹⁰⁾ ont remarqué que l'aluminium fondu dissout, puis décompose le siliciure de calcium en formant du siliciure d'aluminium dégagant par l'acide chlorhydrique de l'hydrogène silicié spontanément inflammable.

L'aluminium du commerce renferme toujours du silicium, bien préparé, il n'en contient que 0,05. Allié à 4 ou 5 centièmes de silicium, l'aluminium se recouvre rapidement d'une couche épaisse d'oxyde.

Fluosilicate d'aluminium. — On le prépare par dissolution d'alumine en gelée (Berzélius) ou calcinée (Deville)⁽²¹⁷⁾, dans l'acide hydrofluosilicique; par évaporation la liqueur abandonne une masse cornée, lentement soluble. Chabrié⁽⁴¹¹⁾ a obtenu des cristaux nets d'un fluosilicate d'aluminium en maintenant à l'ébullition un grand excès d'acide hydrofluosilicique avec de petites quantités de chlorure ou de fluorure d'aluminium.

SILICATES D'ALUMINIUM

État naturel. — On rencontre, dans la nature, de nombreuses espèces de silicates d'aluminium anhydres ou hydratés, simples ou combinés à d'autres silicates métalliques. Leur histoire constitue un des chapitres les plus intéressants de la minéralogie.

Les silicates anhydres sont le *disthène*, en cristaux tricliniques, l'*andalousite* et la *sillimanite* en cristaux orthorhombiques, répondant à la formule d'un sel basique Al^3SiO^5 ; infusibles au chalumeau.

24-327-1888. — ^(409 b) DEVILLE. B. Soc. Ch. (rep.) 157-1859. — ⁽⁴¹⁰⁾ MOISSAN et DILTHEY. B. Soc. Ch. 27-1201-1902. — ⁽⁴¹¹⁾ CHABRIÉ. B. Soc. Ch. (5)-46-284-1888. — ⁽⁴¹²⁾ WÖHLER. AN.

A côté de ces silicates simples on rencontre des combinaisons renfermant du fluor, telle que la *topaze* $5\text{Al}^2\text{O}^3, \text{Al}^2\text{SiF}^4$, ou des oxydes métalliques tels que la *staurotide* $3(\text{MgFe})\text{O}, 6\text{Al}^2\text{SiO}^5, \text{H}^2\text{O}$; les *feldspaths* qui sont des espèces dans lesquelles la silice est combinée à l'alumine et à une des cinq bases : soude, potasse, lithine, chaux ou magnésie; ils répondent à la formule générale $\text{M}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{SiO}^2$. Les *micas* sont encore des silicates complexes.

Les silicates naturels hydratés sont très nombreux; ils comprennent la *falunite*, l'*halloysite* et surtout les *kaolins* et les *argiles* résultant de la décomposition lente des feldspaths, des granits, des porphyres.

Le kaolin répond à la formule $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Les argiles renferment plus de silice et sont très impures; elles sont très avides d'eau, très plastiques. Leurs propriétés seront étudiées dans l'article *céramique*, p. 61.

Préparation. — Le silicate normal se précipite quand on verse une solution de silicate de sodium dans une solution chaude de sulfate d'aluminium. Un courant de gaz carbonique, dirigé dans une solution alcaline d'un silicate d'alumine, simple ou complexe, en précipite une poudre de composition $2\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SiO}^2, \text{H}^2\text{O}$.

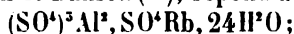
Silicate et fluorure d'aluminium. — La *pycnite* est une combinaison de silicate et de fluorure neutre d'aluminium; la *topaze* renferme du silicate et du fluorure basique de ce métal.

Combinaisons de l'aluminium et du titane. — Les alliages d'aluminium titane ont été signalés par Wöhler⁽⁴¹²⁾. Wöhler et Michel⁽⁴¹³⁾ ont isolé la combinaison Al^2Ti . L'alliage à 7 centièmes, examiné au microscope, présente une surface sillonnée de *coups de sabre* en croix. L'alliage à 5 centièmes serait aussi dur que le fer (Brown)⁽⁴¹⁴⁾; Le Verrier⁽⁴¹⁵⁾ n'a pas obtenu les mêmes résultats.

Alliages de l'aluminium et de l'étain. — Bourbouze, dans ses recherches sur la soudure de l'aluminium, préconise l'alliage à 10 pour 100 d'étain. Ces alliages chauffés se liquatent facilement, Le Verrier⁽⁴¹⁵⁾ puis H. Gautier^(387a) ont relevé leurs points de fusion; jusqu'à 50 pour 100 d'étain, ils se travaillent bien à froid.

Guillet⁽⁴¹⁶⁾ a obtenu, par l'aluminothermie, deux combinaisons définies et cristallines : $\text{Al}^2\text{Sn}, \text{AlSn}$. Campbell et Matthews⁽³⁸⁸⁾ se sont occupés de ces alliages.

Sulfate d'aluminium et de rubidium. — L'alun de rubidium, isolé par Kirchoff et Bunsen⁽⁴¹⁷⁾, répond à la formule :



$D = 1,89$ à 20° (Pettersson)⁽⁴¹⁸⁾. Il est soluble à 2,27 pour 100 à 17° ;

Chem. Pharm. Lieb. 113-248-1860. — ⁽⁴¹³⁾ WÖHLER ET MICHEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 115-102-1860. — ⁽⁴¹⁴⁾ BROWN. Engineer, 3 juin 1902. — ⁽⁴¹⁵⁾ LE VERRIER. Lejeal « L'Aluminium » Baillière, 1894. — ⁽⁴¹⁶⁾ GUILLET. C. R. 113-955-1901. — ⁽⁴¹⁷⁾ KIRCHOFF ET BUNSEN. An. Ph.

[FONNES-DIAGON.]

l'alun potassique étant soluble à 13,5 pour 100 et l'alun de cæsium à 0,619, Redtenbacher⁽⁴¹⁹⁾ a pu les séparer par cristallisation fractionnée. Setterberg⁽⁴²⁰⁾ indique des solubilités un peu différentes; à 0° elle serait de 0,71 pour 100, à 25° de 1,85 et à 80° de 21,60. Il sépare les aluns de rubidium et de cæsium en se basant sur ce que l'alun le moins soluble est insoluble dans une solution saturée de l'alun le plus soluble. Pettersson⁽⁴²¹⁾ puis Fabre^(420 a) ont étudié l'alun sélénique.

Sulfate d'aluminium et de cæsium. — L'alun de cæsium $\text{SO}^4\text{Cs}, (\text{SO}^4)^2\text{Al}^2, 24\text{H}^2\text{O}$, isolé par Kirchhoff et Bunsen⁽⁴¹⁷⁾, a été étudié par Pettersson⁽⁴¹⁹⁾; D à 19° = 1,998. Sa solubilité a été déterminée par Setterberg⁽⁴²⁰⁾; à 0° elle est de 0,19, à 25°, de 0,49, et à 80°, de 5,29. L'alun sélénique a été préparé par Pettersson; Fabre^(420 a) l'a trouvé plus soluble que l'alun sulfurique correspondant.

Fluorure d'aluminium et de potassium : $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{KF}$. — Le fluorure de potassium en excès précipite le fluorure d'aluminium en une masse gélatineuse $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{KF}, 7\text{H}^2\text{O}$. Sa chaleur d'hydratation, d'après Baud⁽⁴²²⁾, est de 88 800^{cal}. Si le fluorure d'aluminium est en excès, le précipité répond à la formule $\text{Al}^2\text{F}^6, 4\text{KF}$, qu'on obtient encore en saturant d'alumine une solution de fluorure de potassium (Berzélius)⁽⁶⁾.

Chlorures d'aluminium et de potassium — $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{KCl}$. — Préparé par Degen⁽⁴²¹⁾ en fondant les deux chlorures; chaleur de formation à partir des sels + 11 900^{cal}, (Baud)⁽⁴²²⁾.

— $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 4\text{KCl}, 2\text{H}^2\text{O}$. — Aurait été obtenu une seule fois, en octaèdre, par Neumann⁽⁴²³⁾.

— $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 3\text{KCl}$ et $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 6\text{KCl}$. — Obtenus par Baud⁽⁴²²⁾ qui donne leur chaleur de formation + 30 590^{cal}, pour le premier et 36 600^{cal}, pour le second.

Bromure d'aluminium et de potassium $\text{Al}^2\text{Br}^6, 2\text{KBr}$. — Préparé par Weber⁽⁴²⁷⁾ au moyen de la fusion des deux sels.

Iodure d'aluminium et de potassium. — L'iodure d'aluminium donne, avec les sels alcalins, des sels doubles tels que $\text{Al}^2\text{I}^6, 2\text{IK}$ (Weber)⁽⁴²⁷⁾.

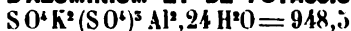
Aluminate de potassium. — Frémy⁽⁴²⁵⁾, par fusion de l'alumine en présence de potasse, a obtenu une masse qui abandonne à l'eau l'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^4\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$. En dissolvant de l'alumine en gelée dans une lessive de potasse, évaporant et reprenant par l'alcool, Unverdorben⁽⁴²⁴⁾ a isolé un aluminate cristallisé. Allen et Roggers⁽⁴²⁵⁾ plongent de l'aluminium dans une solution concentrée de potasse; de l'hydrogène se dégage et l'aluminate de Frémy se dépose en lamelles hygroscopiques.

Chem. Pogg. 113-351-1861. — ⁽⁴¹⁶⁾ PETERSSON. Ber. Chem. Gesell. 9-1563-1876. — ⁽⁴¹⁹⁾ REDTENBACHER. J. prakt. Chem. 94-442-1865. — ⁽⁴²⁰⁾ SETTERBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 211-100-1882. — ^(420 a) FABRE. C. R. 105-114-1887. — ⁽⁴²¹⁾ DEGEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 18-352-1836. — ⁽⁴²²⁾ NEUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 244-520-1888. — ⁽⁴²³⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-12-562-1844. — ⁽⁴²⁴⁾ UNVERDORBEN. An. Ph. Chem. Pogg. 7-523-1826. —

Herz⁽⁴²⁶⁾ prépare l'aluminate AlO^2K^2 en dissolvant dans une solution de potasse, à froid, un excès d'alumine sèche; par dissolution d'alumine en gelée, la liqueur abandonnée l'aluminate AlO^2K .

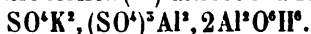
Sulfure d'aluminium et de potassium. — Jaennigen⁽⁴²⁷⁾ le prépare par fusion d'un mélange d'alumine et de carbonate de sodium dans une atmosphère de sulfure de carbone.

SULFATE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM ou *Alun*.



État naturel. — Dans le terrain volcanique de Pouzzoles, près de Naples, on rencontre une roche contenant de l'alun naturel formant des efflorescences à la surface du sol. Cette roche, traitée par l'eau, donne une solution qui laisse déposer de l'alun de potasse en octaèdres; la formation de ce minerai peut s'expliquer par l'action des vapeurs sulfureuses sur les roches feldspathiques et trachyteuses.

En Italie, à la Tolfa près Civita-Vecchia, en Hongrie, dans l'archipel grec, en France (Mont d'Or), en Asie Mineure, on trouve encore un minerai, l'*alunite* ou pierre d'alun, dont la composition est celle d'un alun basique auquel Mitscherlich⁽⁴²⁸⁾ attribue la formule :



et qui fournit l'alun de Rome.

Historique. — L'alun était connu des Arabes. L'alumen de Rocca des Romains est devenu l'*alun de roche*. Au XIII^e siècle, la fabrique d'alun de Smyrne le retirait de l'alunite; plus tard, Agricola et Libavius indiquent sa préparation à partir des schistes alumineux et de la terre d'alun.

Bergmann et Scheele savaient que l'alun renfermait de la potasse, mais ils la considéraient comme une impureté. Margraff et Lavoisier surent voir que c'était un sel double, Chaptal et Vauquelin (1797) montrèrent qu'au potassium on peut substituer l'ammonium.

Constitution. — L'alun est un sulfate double répondant à la formule $(\text{SO}^4)^2\text{Al}^2, \text{SO}^4\text{K}^2, 24\text{H}^2\text{O}$ et cristallisant dans le système cubique. On peut y remplacer l'aluminium par le fer, le chrome, le manganèse; au potassium, on peut substituer le sodium, le lithium, l'ammonium, le rubidium, le thallium, le césium; l'acide sélénique peut y remplir le rôle de l'acide sulfurique. Aussi ce sulfate double est-il devenu le type d'un groupe de corps auxquels on donne le nom générique d'aluns.

L'existence des vingt-quatre molécules d'eau de cristallisation a donné lieu à quelques discussions. Acceptée tout d'abord, elle a été contestée⁽⁴²⁹⁾ par Maumené⁽⁴²⁹⁾ qui a prétendu que, conformément aux idées de Séguin⁽⁴³⁰⁾, l'alun devait renfermer son propre poids d'eau, et, en effet, desséché sur de l'alun anhydre et non sur l'acide sulfurique, il répon-

⁴²⁶ ALLEN et ROGERS. *Am. Chem. J.* 24-304-1900. — ⁽⁴²⁸⁾ HERZ. *Z. anorg. Chem.* 25-155-1900. — ⁽⁴²⁷⁾ JAENNIGEN. *Patent-Blatt.* 16-421-1895; *Chem. Centr. Bl.* 2-205-1895. — ⁴²⁸ MITSCHERLICH. *J. prakt. Chem.* 83-455-1861. — ⁽⁴²⁹⁾ MAUMENÉ. *B. Soc. Ch. (2)*-46-261-

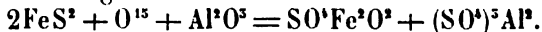
drait, suivant Maumené, à la formule A $(OH^3)^{28,75}$. Boissieu⁽⁴⁵¹⁾ croit pouvoir affirmer l'existence de 24 molécules d'eau et signale un hydrate moins riche. Enfin Lescœur et Mathurin⁽⁴⁵²⁾ confirment également la formule communément acceptée.

Préparation. — L'industrie en prépare de très grandes quantités; elle le retire de divers minerais qui peuvent renfermer tous les éléments de l'alun, tel que l'alun naturel et l'alunite, ou n'en renfermer que quelques-uns tels que les schistes alumineux, la terre alunée, les argiles, la cryolithe, les scories des hauts fourneaux, les phosphates d'alumine naturels ou provenant de la déphosphuration du fer.

Au moyen de l'alun naturel. — A Solfatare, on lessive la lave aluminieuse, on concentre dans des casseroles de plomb à la chaleur des fumeroles, on obtient ainsi l'alun napolitain en cristaux très purs.

Au moyen de l'alunite. — On calcine modérément l'alunite, on laisse effleurir à l'air, on lessive; la solution filtrée et concentrée abandonne l'alun. Le procédé de grillage varie avec les pays; les cristaux de première formation sont rosés par un peu de fer, c'est l'alun de Rome; les eaux mères fournissent ensuite des *cristaux cubiques* d'alun renfermant un léger excès d'alumine (alun basique).

Au moyen des minerais alunogènes. — C'est avec les schistes alumineux et les terres alumineuses que se fabrique une certaine partie de l'alun. Ces minerais renferment du soufre à l'état de sulfure de fer et de l'alumine; on les transforme en sulfate d'alumine et l'on ajoute du sulfate de potasse. Suivant la nature du minerai, on le grille (schistes alumineux) ou on le laisse tomber en efflorescences (terre alunifère) afin d'oxyder la pyrite qui se transforme ainsi en sulfate ferrique basique et acide sulfurique; ce dernier réagissant sur l'alumine la transforme en sulfate :



Ce sulfate ferrique basique peut devenir encore plus fortement basique en donnant une nouvelle quantité de sulfate d'aluminium. Mais la masse calcinée ou effleurie renferme parfois du sulfate ferreux, en assez grande quantité $(S^2Fe + O + H^2O = SO^4Fe + SO^4H^2)$, aussi pour faciliter une oxydation plus complète, combine-t-on fréquemment le grillage et l'efflorescence; l'opération est ainsi beaucoup plus rapide, l'efflorescence directe exigeant plus d'une année.

On soumet alors le minerai oxydé à un lavage méthodique; les liqueurs marquant 18 à 20° Baumé sont mises à clarifier dans des citernes. Par concentration et refroidissement, la majeure partie du sulfate ferreux s'en sépare, puis on réduit le sel ferrique par de la limaille de fer.

Après décantation on précipite l'alun par addition de sulfate ou de chlorure de potassium dissous dans très peu d'eau; par agitation constante on obtient de *l'alun en farine* qu'on lave et essore à la turbine.

1886; 47-745-1887. — ⁽⁴⁵⁰⁾ SÉGIN. An. Ch. Ph. 92-70-1814. — ⁽⁴⁵¹⁾ BOISSIEU. B. Soc. Ch. 47-404-1887. — ⁽⁴⁵²⁾ LESCOEUR ET MATHURIN. B. Soc. Ch. 50-55-1888. — ⁽⁴⁵³⁾ SPENCE. Ber.

Spence⁽⁴³²⁾ modifie ce procédé en traitant directement le minerai par de l'acide sulfurique, de densité 1,515, vers 115°.

Au moyen des argiles. — Les argiles sont des silicates d'alumine hydratés impurs. On les grille légèrement pour les déshydrater et peroxyder le fer et, après pulvérisation, on projette par petites proportions dans l'acide sulfurique bouillant; on épuise la masse fragmentée par l'eau, on en précipite l'alun par addition de sulfate de potassium.

Clemm attaque l'argile par l'acide chlorhydrique et ajoute à la liqueur de la *schaenite* $SO^4K^2, SO^4Mg, 6H^2O$ ou de la *kiésérite* SO^4Mg, H^2O ; l'alun cristallise, le chlorure de magnésium restant en solution.

Au moyen de la bauxite. — Gruneberg⁽⁴³⁴⁾ traite la bauxite, en solution chlorhydrique, par la *kiésérite*.

Augé transforme la bauxite en sulfate dont il sépare le fer en saturant avec précaution à l'aide d'un alcali, qui donne un sulfate basique d'alumine pur. Celui-ci, redissous dans l'acide sulfurique, est transformé en alun.

Au moyen des feldspaths. — Ces minerais renferment l'alumine et la potasse nécessaire à la fabrication de l'alun; on les traite directement ou après désagréments par le carbonate de potassium ou la potasse, par l'acide sulfurique (Mohr et Claude). Turner fond le feldspath avec du sulfate ou du carbonate de potasse, puis traite par l'acide sulfurique bouillant, la silice se précipite, l'alun reste en dissolution.

Au moyen des scories des hauts fourneaux. — On dissout ces scories dans l'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré qui se dégage réduit les sels ferriques, on ajoute alors du carbonate de chaux qui précipite l'alumine et la silice; celle-ci est insolubilisée, on reprend par l'acide sulfurique et on additionne de sulfate de potassium (Crossley)⁽⁴³⁵⁾.

Au moyen des phosphates naturels. — Spence⁽⁴³⁶⁾ désagrège par la chaleur le phosphate de Rotondo (Indes occidentales) mélangé à du charbon, puis le traite par l'acide sulfurique. Neurland⁽⁴³⁷⁾ traite directement le minerai par l'acide sulfurique. Towsend⁽⁴³⁸⁾ traite par l'acide chlorhydrique, puis ajoute du sulfate de potasse.

Au moyen de la cryolithe. — A Copenhague, on emploie le procédé Persoz⁽⁴³⁹⁾ qui consiste à décomposer ce minerai par l'acide sulfurique; en concentrant, du sulfate de soude se précipite; le sulfate d'aluminium resté en solution est transformé en alun.

Purification. — On débarrasse l'alun du fer qu'il renferme par une ou plusieurs cristallisations troublées; l'alun en farine ainsi raffiné est desséché dans un courant d'air chaud.

Propriétés physiques. — CRISTALLISATION. — L'alun cristallise en octaèdres réguliers, transparents, montrant les modifications du cube, renfermant 24 molécules d'eau de cristallisation. Si la liqueur renferme un peu d'alun basique, il cristallise en cubes au-dessous de 45°, c'est

Chem. Gesell. 2-506-1869. — (434) GRUNEBERG. Polyt. J. Dingler. 198-158-1870. — (435) CROSSLEY. Chem. N. 20-55-1869. — (436) SPENCE. Pat. ang., 102, 9 juin 1870; B. Soc. Ch. 15-145-1871. — (437) NEURLAND. Ber. Chem. Gesell. 5-124-1872. — (438) TOWSEND. Ber. Chem.

l'alun de Rome; au-dessus de cette température on obtient dans tous les cas l'alun octaédrique. [Fremy et Pelouze⁽⁴⁴⁰⁾, Leblanc, Kopp⁽⁴⁴¹⁾, von Hauer⁽⁴⁴²⁾]. Leur composition est identique [Læwel⁽⁴⁴³⁾, Persoz⁽⁴⁴⁴⁾]. D'après Polis⁽⁴⁴⁵⁾, on obtient des cubes transparents en ajoutant de la soude à la solution d'alun. Cristallisé dans l'acide chlorhydrique, il présente des facettes hémihédriques [Beudant⁽⁴⁴⁶⁾, Weber⁽⁴⁴⁷⁾, Jannetaz⁽⁴⁴⁸⁾].

Salm-Hortsmar⁽⁴⁴⁹⁾ a pu obtenir *un alun anhydre cristallisé* en chauffant à fusion un mélange d'alumine et de bisulfate de potasse; la masse, reprise par l'eau, abandonne des cristaux à six pans d'alun anhydre.

SOLUBILITÉ. — L'alun hydraté se dissout dans l'eau en donnant une liqueur acide, à saveur douce et astringente. Poggiale⁽⁴⁵⁰⁾ a déterminé sa solubilité entre 0 et 100°; elle varie de 3,9 à 357,5. La solubilité de l'alun anhydre dans l'eau est moins grande que celle de l'alun ordinaire. Gerlach a déterminé la teneur des solutions d'alun d'après leur densité à 17°,5. La solution saturée bout, d'après Mulder, à 110°,9. Godefroy⁽⁴⁵¹⁾ a comparé la solubilité des divers aluns. Jones et Mackay⁽⁴⁵²⁾ admettent, d'après la conductibilité électrique et le point de congélation des solutions qu'au moins à partir d'une certaine concentration, l'alun peut exister en solution. Pour l'accroissement de solubilité des divers aluns, voir Locke⁽⁴⁵³⁾.

DISSOCIATION. — L'alun de potasse perd, sur l'acide sulfurique, 18 molécules d'eau, d'après Graham, Precht et Kraut⁽⁴⁵⁴⁾. A 92°,5 il fond dans son eau de cristallisation et se déshydrate (Mitscherlich); d'après Locke⁽⁴⁵⁵⁾ son point de fusion est à 91°.

Par les mesures des tensions de dissociation de ce sel, de Boissieu⁽⁴⁵¹⁾ a conclu à l'existence d'un hydrate renfermant de 6 à 15 molécules d'eau de cristallisation. Pour Lescœur et Mathurin⁽⁴⁵²⁾, l'alun ne serait ni efflorescent, ni déliquescent à l'air libre; ils définissent par leur tension de dissociation deux hydrates distincts: le sel ordinaire à 24 molécules d'eau et un sel à 6 molécules; à 60° le premier s'effleurit rapidement, alors que le deuxième reste inaltéré.

D'après Muller-Erzbach⁽⁴⁵³⁾, 16 molécules d'eau partent d'abord avec une tension constante, les 17^e et 18^e partent ensuite avec une tension plus faible, les six dernières sont retenues opiniâtrément. D'après Lupton⁽⁴⁵⁶⁾, l'alun perd, à 180°, 25 molécules d'eau et retient la dernière molécule jusqu'à une température plus élevée; il se décompose ensuite en Al_2O_3 , SO_4K_2 , SO_2 et O. L'alun calciné est en masse blanche, poreuse, lentement soluble dans l'eau.

Gesell. 5-596-1872. — ⁽⁴⁵⁰⁾ PERSOZ. Jahresh. Techn. 215-1859. — ⁽⁴⁴⁰⁾ FREMY ET PELOUZE. Traité de chimie. — ⁽⁴⁴¹⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-122-1855. — ⁽⁴⁴²⁾ VON HAUER. Jahresh. 181-1865. — ⁽⁴⁴³⁾ LÆWEL. J. prakt. Chem. 59-152-1855. — ⁽⁴⁴⁴⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (5)-25-257-1849. — ⁽⁴⁴⁵⁾ POLIS. Ber. Chem. Gesell. 13-360-1880. — ⁽⁴⁴⁶⁾ BEUDANT. Traité de minéralogie. — ⁽⁴⁴⁷⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 109-379-1860. — ⁽⁴⁴⁸⁾ JANNETAZ. B. Soc. Ch. (2)-13-5-1870. — ⁽⁴⁴⁹⁾ SALM-HORTSMAR. Jahresh. 359-1851. — ⁽⁴⁵⁰⁾ POGGIALE. An. Ch. Ph. (2)-72-368-1839. — ⁽⁴⁵¹⁾ GODEFROY. Ber. Chem. Gesell. 9-1365-1876. — ⁽⁴⁵²⁾ JONES ET MACKAY. ALI. Chem. J. 19-85-1897. — ⁽⁴⁵³⁾ LOCKE. Am. Chem.-J. 26-166-1901. — ⁽⁴⁵⁴⁾ GRAHAM,

DENSITÉ. — Pour l'alun cristallisé $D = 1,724$ (Kopp), pour l'alun anhydre $D = 2,689$ (Pettersson).

DILATATION. — Tous les aluns, entre 0 et 60° , ont même coefficient de dilatation, le volume moléculaire serait le même; Spring⁽⁴⁵⁷⁾ en conclut que les aluns, sous le même volume, renferment le même nombre de molécules. Pettersson⁽⁴⁵⁸⁾ contredit les faits énoncés par Spring; le volume moléculaire de l'alun de potasse serait 541,2, celui de l'alun de rubidium étant 551,1.

Propriétés chimiques. — L'alun se recouvre, à l'air, d'une couche opaque d'alun basique par l'action des vapeurs ammoniacales atmosphériques. En solution, l'ammoniaque en précipite de l'hydrate d'alumine; il en est de même de l'acide azothydrique (Curtius et Durapski)⁽⁴⁵⁹⁾. Les nitrates alcalins, chauffés avec de l'alun, laissent dégager des vapeurs nitreuses (Perman)⁽⁴⁶⁰⁾. La vapeur d'eau, au rouge, donne de l'acide sulfurique (Blackmore)⁽⁷⁷⁾. Calciné avec le tiers de son poids de charbon, l'alun abandonne un résidu de sulfure de potassium, d'alumine et de charbon en excès s'enflammant spontanément à l'air: c'est le *pyrophore de Homberg*.

Usages. — Les usages de l'alun sont fort nombreux. On l'emploie notamment en teinturerie, en mégisserie; pour la préparation des couleurs de laques: pour la clarification des eaux, pour rendre ignifuge le bois et la toile. En thérapeutique, on utilise ses propriétés astringentes et antiseptiques.

Aluns basiques. — Dans la nature, on rencontre l'*alunite* et la *lœvigite*. Par addition d'alcali à une solution d'alun, il se forme un précipité qui se redissout, la liqueur devient neutre, mais en réalité elle renferme un alun basique qui, obtenu par évaporation spontanée, répond à la formule $SO^4K^2(SO^4)^3Al^2, 2Al^2O^3H^6$; par évaporation à 40° , le sel possède la composition $SO^4K^2, (SO^4)^3Al^2, 2Al^2O^3H^6$. Ce dernier a donc même composition que l'alunite. L'alunite synthétique se forme encore, d'après Mitscherlich, en chauffant en tube scellé, vers 250° , une solution de sulfate d'alumine dans l'alun.

Mitscherlich⁽⁴⁶¹⁾ a fait la synthèse de la *lœvigite* en chauffant en tube scellé, vers 200° , une solution d'alun ordinaire, ou une solution de sulfate de potassium avec du sous-sulfate d'alumine; le précipité qui se forme répond à la formule $SO^4K^2, (SO^4)^3Al^2, 2Al^2O^3H^6, 5H^2O$.

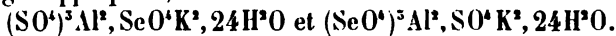
Debray⁽³⁴¹⁾ a obtenu un semblable précipité par l'action du zinc sur une solution d'alun potassique placée dans une capsule de platine.

Séléniate d'aluminium et de potassium. — L'alun sélénique a été préparé par Weber⁽³⁴⁸⁾ en saturant un quart d'une solution d'acide

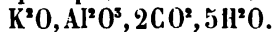
PRECHT et KRAFT. An. Chem. Pharm. Lieb. 177-144-1875. — (455) MULLER-ERZBACH. Ber. Chem. Gesell. 21-2222-1888. — (456) LEPTON. Chem. N. 30-272-1874. — (457) SPRING. Ber. Chem. Gesell. 15-1254-1882. — (458) PETERSSON. Ber. Chem. Gesell. 15-1759-1882. — (459) CURTIUS et DURAPSKI. J. prakt. Chem. 61-410-1900. — (460) PERMAN. Chem. N. 83-195-1901. — (461) MITSCHERLICH. B. Soc. Ch. (rep.) 262-1862. — (462) WOHLWIL. An. Chem. Pharm. Lieb.

sélénique par du carbonate de potasse et les trois autres quarts par de l'alumine en gelée et mélangeant; il est en beaux cristaux, semblables en tout point à l'alun ordinaire. Wohlwil⁽⁴⁶²⁾ l'a étudié; Fabre^(460 a) a décrit toute une série d'aluns séléniques.

Aluns mixtes. — Gerichten⁽⁴⁶⁴⁾ a pu préparer, par cristallisation de mélanges appropriés, les aluns :



Carbonate d'aluminium et de potassium. — Rose a constaté que ces deux sels peuvent se combiner. En traitant par le gaz carbonique une solution de carbonate de potasse et d'aluminate de soude, ou en additionnant de bicarbonate de soude une solution d'aluminate de potassium, on obtient un précipité qui, séché à 90°, répond à la formule :



Sulfocyanate d'aluminium et de potassium. — Rosenheim et Cohn⁽⁴⁶⁵⁾ ont obtenu des cristaux incolores d'un sel (CAzS)⁶AlK³ en saturant d'alumine de l'acide sulfocyanique et ajoutant du sulfocyanate de potassium.

Silicates d'aluminium et de potassium. — Ces silicates doubles sont très répandus dans la nature; l'*orthose* (feldspath, pétunzé, adulaire) est un feldspath potassique $K^2O, Al^2O^3, 6SiO^2$, clinorhombique, peu coloré, entrant dans la constitution du granit, du gneiss, des trachytes; sa lente décomposition donne de l'argile, $D = 2,558$. La *muscovite* est un mica potassique, $K^2Al^2Si^2O^6$ (Rammelsberg). La *leucite* dérive de l'acide silicique normal : $K^2SiO^5Al^2(SiO^5)^5$; on la trouve dans la lave du Vésuve.

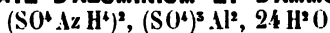
Baur⁽⁴⁶⁶⁾, en maintenant pendant plusieurs heures à une température de 520° des mélanges en diverses proportions de silice et d'aluminate de potassium, a pu faire la synthèse de l'orthoclase pure. Gorgeu⁽⁴⁶⁷⁾, en chauffant un mélange de kaolin pur et d'iodure de potassium, a obtenu le silicate amorphe $2SiO^2, Al^2O^3, K^2O$.

Fluorure d'aluminium et d'ammonium. — Berzélius⁽⁶⁾ l'a obtenu par digestion de l'hydrate d'alumine dans le fluorure ammonique; masse blanche, assez soluble, donnant par calcination un fluorure basique. L'addition de fluorure ammonique à la solution de fluorure d'aluminium donne le composé $6AzH^4F, Al^2F^6$ (Helmolt).

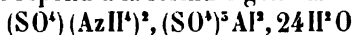
Baud⁽³²⁵⁾ a pu préparer le sel double $Al^2F^6, 4AzH^4F, 5H^2O$.

Chlorure d'aluminium et d'ammonium. — Baud⁽²²⁵⁾, par fusion des deux sels en tube scellé, a obtenu le composé $Al^2Cl^6, 2AzH^4Cl$; chaleur de formation + 26550^{cal}.

114-180-1860. — ⁽⁴⁶⁴⁾ GERICHTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 168-214-1875. — ⁽⁴⁶⁵⁾ ROSENHEIM et CONS. Ber. Chem. Gesell. 33-4-111-1900. — ⁽⁴⁶⁶⁾ BAUR. Z. ph. Chem. 42-567-1903. — ⁽⁴⁶⁷⁾ GORGEU. An. Ch. Ph. (6)-10-145-1887. — ⁽⁴⁶⁸⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. B. Soc. Ch. 34-

SULFATE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM

L'alun ammoniacal répond à la formule générale



et cristallise également en octaèdres. Dans la nature c'est la *Tschermigite*. Il a été découvert par Chaptal et Vauquelin.

Préparation. — On l'obtient en mélangeant des solutions bouillantes des deux sulfates. L'industrie le prépare par les diverses méthodes qui permettent d'obtenir l'alun ordinaire en partant de matières premières ne renfermant pas de potasse; la liqueur de sulfate d'alumine sulfurique est alors saturée par le gaz ammoniac ou additionnée de sulfate ammonique. De nombreux brevets ont été pris pour la préparation de cet alun.

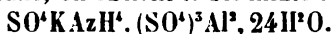
Propriétés. — Il cristallise en octaèdres réguliers, pouvant présenter la réunion de deux tétraèdres inverses (Lecoq de Boisbaudran)⁽⁴⁶⁸⁾; $D=1,651$. Par la chaleur, il perd d'abord 16 molécules d'eau, puis 2 nouvelles molécules, les six dernières résistant beaucoup plus (Muller-Erbach)⁽⁴⁸⁵⁾. D'après Lupton⁽⁴³⁶⁾, à 190° il perd 25 molécules d'eau; la dernière se dégageant à température plus élevée; les cristaux se boursoufflent et abandonnent une masse poreuse, en champignon, formée d'alumine anhydre pure. Cette décomposition s'effectuerait, d'après Favre et Valson⁽³²⁵⁾, à une température supérieure à celle de la volatilisation du sulfate ammonique.

L'alun cristallisé et l'alun anhydre n'ont pas même solubilité. Poggiale⁽³²⁵⁾ a déterminé leur solubilité à diverses températures. D'après Mulder⁽⁴⁶⁰⁾, 100 gr. d'eau en dissolvent, à 0°, 2,9; vers 110°, température d'ébullition de la solution saturée, 100 gr. d'eau dissolvent 207,7 parties d'alun. D'après Pohl⁽⁴⁷⁰⁾, la solution saturée à 17°,5 renferme 8,74 d'alun anhydre; sa réaction est acide.

Aluns basiques d'ammonium. — En saturant d'ammoniaque la solution acide d'alun, la liqueur renferme le sel basique $\text{SO}^4 (\text{Az H}^4)^2, (\text{SO}^4)^3 \text{Al}^3 \text{O}$, cristallisant très difficilement (Maus)⁽⁴⁷¹⁾. Si la saturation a lieu à l'ébullition le précipité qui prend naissance a pour formule : $\text{SO}^4 (\text{Az H}^4)^2, 3 \text{SO}^4 (\text{Al}^3 \text{O}^3), 9 \text{H}^2 \text{O}$ (Riffaut)⁽⁴⁷²⁾. Stolba⁽⁴⁷³⁾ a obtenu un alun basique cristallisé en cubes. Mitscherlich a isolé des aluns ammoniacaux basiques de formules analogues à celles de l'alunite et de la lœvigite.

Alun sélénique d'ammonium. — Il rappelle le sel correspondant de potasse [Weber⁽³⁴⁸⁾, Wolwhil⁽⁴⁶³⁾, Fabre^(480 a)].

Alun de potassium et d'ammonium. — Par mélange de solutions de ces deux aluns, on obtient le sel mixte :



Phosphate d'aluminium et d'ammonium. — Il a été ren-

290-1879. — ⁽⁴⁶⁰⁾ MULDER. Scheik, Verhandl. 91-1864. — ⁽⁴⁷⁰⁾ POHL. J. prakt. Chem. 56-217-1852. — ⁽⁴⁷¹⁾ MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. 44-81-1827. — ⁽⁴⁷²⁾ RIFFAUT. An. Ch. Ph. 16-559-1821. — ⁽⁴⁷³⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. 93-117-1864. — ⁽⁴⁷⁴⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph.

contré dans une grotte volcanique de l'île Bourbon (Fremy et Pelouze) ⁽⁴⁴⁰⁾.

Carbonate d'aluminium et d'ammonium. — Rose ⁽³⁹⁴⁾, dans la précipitation du chlorure d'aluminium par du carbonate ammoniac, a obtenu le composé $(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{CO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

Sulfocyanate d'aluminium et d'ammonium. — Rosenheim et Cohn ⁽⁴⁶⁵⁾ l'ont préparé comme le sel de potassium.

Alliages d'aluminium et de sodium. — D'après Debray ⁽³⁸⁶⁾ ces alliages décomposent l'eau. Moissan ⁽⁹⁹⁾ a montré que des traces de sodium rendaient l'aluminium très altérable par suite de la formation d'un couple voltaïque.

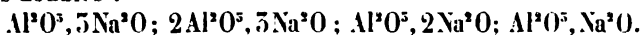
Fluorure d'aluminium et de sodium. $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{NaF}$. — C'est la *cryolithe* qu'on rencontre dans la nature, en cristaux tricliniques de densité 2,96. Deville ⁽⁴⁷¹⁾ l'a préparé artificiellement en saturant de l'acide fluorhydrique par trois molécules de carbonate de soude pour une d'alumine, évaporant et fondant. Baud ⁽²²³⁾, en précipitant une solution de fluorure d'aluminium par du fluorure de sodium, a obtenu l'hydrate $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{NaF}, 7\text{H}^2\text{O}$ dont la chaleur d'hydratation serait de $+ 44540^{\text{cal}}$.

La *chiolite* est un minéral, en cristaux quadratiques, de formule $5\text{Al}^2\text{F}^6, 10\text{NaF}$; $D = 2,84$ à $2,89$. La *chodneffite* est une variété de chiolite.

Chlorure double d'aluminium et de sodium $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{NaCl}$. — Deville ⁽¹⁶⁹⁾ a préparé industriellement ce sel double par l'action du chlore sur un mélange d'alumine, de charbon et de sel marin au rouge : il en a fait le type des spinelles chlorées. Sa chaleur de formation, à partir des sels, serait, d'après Baud ⁽²²⁵⁾, $+ 26580^{\text{cal}}$. Cet auteur signale encore l'existence des composés $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 5\text{NaCl}$ formé avec $+ 45290^{\text{cal}}$ et $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 6\text{NaCl}$ dégageant $+ 49550^{\text{cal}}$.

Bromure et iodure d'aluminium et de sodium Al^2Br^6 (1⁶), 2NaBr (1). — Weber ⁽²²⁷⁾ a signalé l'existence de ces composés.

Aluminate de sodium. — D'après Tissier ⁽⁴⁷⁵⁾, l'alumine se combine à la soude en donnant des composés solubles correspondants aux fluorures doubles :



Le gaz carbonique décompose ces aluminates avec précipitation d'alumine (fabrication de l'alumine hydratée et du carbonate de soude à partir de la cryolithe).

Par fusion de l'alumine et du carbonate de soude, Mallard ⁽⁴⁷⁶⁾ a préparé un aluminate insoluble. L'aluminium se dissout dans une lessive de soude en donnant, d'après Cavazzi ⁽¹⁵⁰⁾, le sel AlO^2Na . Allen et Rogers ⁽⁴²⁵⁾, par cette même méthode, ont obtenu l'hydrate $\text{Al}^2\text{O}^3\text{Na}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. Hertz ⁽⁴²⁶⁾,

(3)-59-82-1860. — (475) TISSIER. C. R. 48-627-1859. — (476) MALLARD. An. Ch. P. 14-28.

a préparé le sel AlO^2Na^2 comme l'aluminate de potassium correspondant.

Les acides, même l'acide carbonique, précipitent de ces solutions de l'hydrate d'alumine.

Sulfure d'aluminium et de sodium. — Jaennigen⁽⁴²⁷⁾ le prépare comme le sulfure correspondant d'aluminium et potassium.

SULFATE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM $\text{SO}^4\text{Na}^2(\text{SO}^4)^2\text{Al}^3, 24\text{H}^2\text{O}$

État naturel. — L'alun de soude, $\text{SO}^4\text{Na}^2, (\text{SO}^4)^2\text{Al}^3, 24\text{H}^2\text{O}$, existe à l'état natif aux environs de Mendoza, en Amérique, d'où son nom de *mendozite*.

Préparation. — On peut le préparer par concentration d'une solution, en proportions convenables, des deux sulfates, ou le précipiter par addition d'alcool.

Propriétés. — Sel cristallisé en octaèdres efflorescents; $D = 1,567$ (Buignet); 1,619 à 18° (Pettersson). Très soluble dans l'eau, il est insoluble dans l'alcool. Douze molécules d'eau sont moins fortement retenues que les douze autres (Muller-Erzbach)⁽⁴⁵⁵⁾.

Alun sélénique de sodium. — Signalé par Weber⁽⁵⁴⁸⁾, il a été étudié par Wohlwil⁽⁴⁶²⁾ et par Fabre^(430 a).

Carbonate d'aluminium et de sodium. — Bley⁽⁴⁷⁷⁾ a obtenu le composé $2\text{Na}^2\text{O}, 5\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{CO}^2$, en précipitant à l'ébullition une solution chaude d'alun par un excès de sesquicarbonate de sodium.

Sulfocyanate d'aluminium et de sodium. — Rosenheim et Cohn⁽⁴⁶⁵⁾ le préparent comme le sel correspondant du potassium⁽⁴⁸¹⁾.

SILICATES D'ALUMINIUM ET DE SODIUM

État naturel. — Dans la nature, on rencontre, parmi les feldspaths tricliniques, l'*oligoclase*, $\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SiO}^2$ et l'*albite* $\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{SiO}^2$; l'*analcime* $\text{SiO}^2\text{Na}^2, (\text{SiO}^2)^2\text{Al}^3$ correspondant à la *leucite*; la *néphéline*, silicate double mixte, $5\text{Na}^2\text{Al}^3\text{Si}^2\text{O}^8, \text{K}^2\text{Al}^3\text{Si}^4\text{O}^{12}$, la *sodalite*; la *hauÿne* qui renferment $\text{Na}^2\text{Al}^3\text{Si}^2\text{O}^8$ mélangé à du chlorure ou du sulfate sodique; parmi les zéolites, le *mésotype* ou *natalite* répondant à la formule $\text{Na}^2\text{Al}^3\text{Si}^2\text{O}^8, 2\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — D'après Ammon⁽⁴⁷⁸⁾, le sel $\text{Na}^2\text{Al}^3(\text{SiO}^2)^4$ est précipité par addition de sulfate d'alumine à une solution de silicate de soude.

On obtient un silicate alumino-sodique en dissolvant l'alumine en gelée dans une solution sodique de silicate de soude; il s'en sépare un précipité dense de formule $\text{Na}^2\text{Al}^3\text{Si}^2\text{O}^8$; un tel corps se forme dans l'action de la silice sur une solution d'aluminate de soude. Silber obtient la *néphéline*, $\text{Si}^2\text{Al}^3\text{Na}^2\text{O}^8$ en chauffant à très haute température un mélange équimoléculaire de kaolin et de carbonate de soude; en doublant la soude il se forme le composé $\text{Si}^2\text{Al}^3\text{Na}^4\text{O}^8$.

86-1875. — ⁽⁴⁷⁷⁾ BLEY. J. prakt. Chem. 39-22-1846. — ⁽⁴⁷⁸⁾ AMMON. Jahresb. 141-1862. —

[FONSES-DIACON.]

Gorgeu⁽⁴⁶⁷⁾ prépare le composé $2\text{SiO}^2, \text{Al}^3\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}$ en chauffant au rouge cerise un mélange de chlorure de sodium et de kaolin; par addition d'iode de sodium le composé cristallisé $\text{SiO}^2, \text{Al}^3\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}$ prend naissance. Du kaolin chauffé avec du carbonate de soude au rouge cerise donne le silicate $3\text{SiO}^2, 2\text{Al}^3\text{O}^3, 5\text{Na}^2\text{O}$ et au rouge orangé le sel $\text{SiO}^2, \text{Al}^3\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}$.

Baur⁽⁴⁶⁶⁾ a réalisé la synthèse de l'albite en chauffant, à 520° , de la silice avec de l'aluminate de soude en excès. Friedel⁽⁴⁶⁰⁾ a préparé un silicate d'aluminium et de sodium hydraté, renfermant un peu de potasse et répondant à la formule $2\text{SiO}^2, \text{Al}^3\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$.

Pyrophosphate d'aluminium et de sodium. — Il a été étudié par Schwarzenberg⁽⁴⁸¹⁾ et Persoz⁽⁴⁸²⁾.

Fluorure d'aluminium et de lithium. — Cette combinaison est insoluble dans l'eau (Berzélius)⁽⁶⁾. Tout récemment une cryolithe lithifère, la *cryolithionite* a été découverte à Ivigtut (Groenland); c'est un fluorure double d'aluminium et de sodium dans lequel le lithium remplace en partie le sodium; elle appartient au système cubique (Ussing)⁽⁴⁸³⁾.

Aluminate de lithium. — L'aluminium réagit sur l'hydrate de lithium en donnant l'aluminate cristallisé $\text{LiH}(\text{AlO}^2)^2, 5\text{H}^2\text{O}$ (Allen et Rogers)⁽⁴⁸⁵⁾.

Phosphate d'aluminium et de lithium. — Combiné au fluorure de lithium et de sodium, le phosphate d'aluminium constitue l'*amblygonite* de Saxe, $2(\text{Al}^3\text{O}^3, \text{P}^3\text{O}^5), 5(\text{Li}, \text{Na})\text{Fl}$ appartenant au système triclinique analysée par Rammelsberg⁽⁴⁸⁴⁾. On obtient le sel $4\text{Li}^2\text{PO}^4, \text{Al}^2(\text{PO}^4)^2, 3\text{H}^2\text{O}$ en versant une solution de chlorure d'aluminium dans une solution de phosphate de lithium, ou en précipitant par le chlorure de lithium une solution alcaline de phosphate d'alumine.

Silicate d'aluminium et de lithium. — Il existe dans les micas lithinifères tels que la *lépidolithe*. La *pétalite* et le *triphane* ou *spodumène* renferment ces éléments.

Alliages d'aluminium et de calcium. — Wöhler⁽⁴⁸⁵⁾ a obtenu un tel alliage par fusion d'aluminium et de sodium en présence d'un excès de chlorure de calcium; grandes lamelles inaltérables à l'air et dans l'eau.

Fluorures d'aluminium et de calcium. — Dans la nature on rencontre la *prosoquite* $\text{CaFl}^2, \text{Al}^2(\text{OH}, \text{Fl})^2$; la *thomsenolite*, la *ralsonite* et l'*evigtokite*, fluorures doubles hydratés.

Aluminates de calcium. — Ebelmen⁽³⁶⁰⁾, par fusion au four à porcelaine d'alumine et de chaux, a obtenu l'aluminate cristallisé

⁽⁴⁶⁰⁾ FRIEDEL. B. Soc. Min. 22-17-1899. — ⁽⁴⁸¹⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-147-1848. — ⁽⁴⁸²⁾ PERSOZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-163-1848. — ⁽⁴⁸³⁾ USSING. B. Ac. Sc. Denmark n° 1, 1904. — ⁽⁴⁸⁴⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 64-265-1845. — ⁽⁴⁸⁵⁾ WÖHLER.

$\text{Al}^2\text{O}^3\text{CaO}$. Pelouze⁽⁴⁸⁶⁾ préparait l'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{CaO}$ en précipitant une solution d'aluminate alcalin par du chlorure de calcium.

Deville⁽⁴⁸⁵⁾, en chauffant un mélange d'alumine et de craie, a obtenu une masse cristalline de formule $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{CaO}$. Tissier⁽⁴⁷⁸⁾, fait bouillir de l'aluminate de soude et de la chaux; le précipité qui se forme a une composition voisine de $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$; fondu, puis traité par l'acide borique, ce corps donne un nouvel aluminate $2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$.

Fremy⁽⁴⁸⁷⁾, par calcination de mélanges convenables, a obtenu $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{CaO}$; $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{CaO}$; $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$, entrant dans la composition des ciments. Löwig⁽⁴⁸⁸⁾ obtient le corps $\text{Al}^2\text{O}^3\text{Ca}^2$ en chauffant de l'alumine et de la chaux en pâte. Gorgeu⁽⁴⁸⁹⁾, par action du chlorure de calcium sur l'alumine, a isolé $6\text{Al}^2\text{O}^3, 10\text{CaO}, \text{CaCl}^2$. Dufau⁽⁴⁹⁰⁾ a préparé au four électrique Moissan l'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3\text{Ca}$, cristallisé en aiguilles, s'écartant donc des spinelles. Allen et Rogers⁽⁴²⁸⁾, par dissolution d'aluminium dans l'eau de chaux à froid, ont pu isoler des lamelles du composé $\text{Al}^2\text{O}^3\text{Ca}^2, 7\text{H}^2\text{O}$; à chaud il se forme $(\text{AlO}^3)^2\text{Ca}^2, 6\text{H}^2\text{O}$.

Les aluminates de calcium sont insolubles dans l'eau; à son contact certains durcissent et jouent un rôle important dans la prise des ciments⁽⁴⁸⁷⁾.

Sulfure d'aluminium et de calcium. — Jaennigen⁽⁴²⁷⁾ le prépare comme le sulfure sodique correspondant.

Silicates d'aluminium et de calcium. — Parmi les feldspaths tricliniques on rencontre l'*anorthite*, $\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2$, dans les roches volcaniques et les météorites; le *labradorite*, $\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SiO}^2$ et l'*andésine*, renfermant de la soude, $(\text{CaO}, \text{Na}^2\text{O})\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SiO}^2$. La *stilbite* $\text{H}^+\text{CaAl}^3\text{Si}^4\text{O}^{18}4\text{H}^2\text{O}$, est une zéolite monoclinique; la *chabasie* $\text{H}^2(\text{Ca}, \text{Na}^2, \text{K}^2)\text{Al}^3\text{Si}^4\text{O}^{18}$ est une zéolite rhomboédrique.

L'*oligoclase*, feldspath sodique, peut renfermer de la chaux. D'autres minerais renferment encore ces éléments (*heulandite*, *épistilbite*, *lévyne*; les zéolites calcifères: *scolénite*, *okénite*, *laumonite*, *préhnite*, *datolite*, etc.).

Sulfure d'aluminium et de strontium. — Il a été préparé par Jaennigen⁽⁴²⁷⁾ comme les sulfures doubles précédents.

Aluminate de strontium. — Allen et Rogers⁽⁴²⁸⁾, par l'action de l'aluminium sur l'hydrate de strontium, ont obtenu le précipité cristallin, $\text{Sr}^2(\text{AlO}^3)^26\text{H}^2\text{O}$, en dodécaèdres.

Alliages d'aluminium et de baryum. — Bekettov⁽⁴⁹¹⁾, en réduisant la baryte par l'aluminium, aurait obtenu un alliage renfermant 21 à 55 pour 100 de baryum, décomposable par l'eau.

Aluminate de baryum. — Ebelmen⁽²⁶⁰⁾ a isolé un aluminate cristallisé en portant à très haute température un mélange d'alumine, de carbonate de baryte et d'anhydride borique. Deville⁽⁴⁹²⁾ a obtenu un alu-

An. Chem. Pharm. Lieb. 136-253-1866. — ⁽⁴⁸⁶⁾ PELOUZE. *An. Ch. Ph.* (5)-33-13-1851. — ⁽⁴⁸⁷⁾ FREMY. *An. Ch. Ph.* (4)-7-69-1866. — ⁽⁴⁸⁸⁾ LÖWIG. *Chem. Centr. Bl.* 288-1878. — ⁽⁴⁸⁹⁾ GORGEU. *B. Soc. Ch.* 48-51-1887. — ⁽⁴⁹⁰⁾ DUFAU. *C. R.* 134-541-1900. — ⁽⁴⁹¹⁾ BEKETOV.

minate de formule $\text{Al}^2\text{O}^3\text{Ba}$, $4\text{H}^2\text{O}$ par fusion au rouge d'un mélange d'alumine et d'hydrate ou de carbonate de baryum, épuisement par l'eau de la masse et addition d'alcool.

Gaduin⁽⁴⁹⁵⁾ porte au rouge, dans un courant de vapeur d'eau, un mélange d'alumine et de chlorure de baryum ou un mélange d'alumine, de sulfate de baryum et de charbon; la masse cède à l'eau un aluminat de baryum soluble. Berckmann⁽⁴⁹⁴⁾, par dissolution d'alumine dans de l'eau de baryte et évaporation, a obtenu des cristaux de formule $\text{Al}^2\text{O}^5\text{Ba}^2$, $5\text{H}^2\text{O}$; les eaux mères abandonnent ensuite le corps $\text{Al}^2\text{O}^4\text{Ba}$, $7\text{H}^2\text{O}$ qui se forme également quand on dissout le premier de ces aluminates dans l'eau. Cette dernière liqueur, additionnée de 10 parties de baryte, donne des mamelons cristallins $\text{Al}^2\text{O}^6\text{Ba}^5$, $(7-11)\text{H}^2\text{O}$.

À 250° , ces aluminates ont la composition : Al^2O^5 , BaO , H^2O ; Al^2O^5 , 2BaO , H^2O ; Al^2O^5 , 5BaO , H^2O et sont stables même au rouge.

Allen et Rogers⁽⁴²⁵⁾, par dissolution d'aluminium dans la baryte, obtiennent, à froid, l'aluminat $\text{Ba}(\text{AlO}^3)^2$, $5\text{H}^2\text{O}$ et, à chaud, des tables clinorhombiques du sel $\text{Ba}^2\text{Al}^2\text{O}^5$, $5\text{H}^2\text{O}$. Ces aluminates sont solubles dans l'eau, mais non dans l'alcool; à l'air, ils fixent le gaz carbonique. D'après Arth⁽⁴⁹⁶⁾, ils agiraient comme désincrustants.

Aluminat de baryum et sels. — Berckmann⁽⁴⁹⁴⁾ a combiné l'aluminat de baryum aux chlorure, bromure et iodure de ce métal. Une solution de chlorure de baryum dans la baryte ou l'aluminat bibarytique, donne, par concentration, le sel $\text{Al}^2\text{O}^5\text{BaO}$, 3BaCl^2 , $6\text{H}^2\text{O}$; en solution concentrée, il se forme Al^2O^5 , BaO , BaBr^2 , $11\text{H}^2\text{O}$ et Al^2O^5 , BaO , BaI^2 , H^2O . L'eau les décompose en donnant les oxyhaloïdes du baryum.

Aluminat de glucinium. — Le *cymophane*, $\text{Al}^2\text{O}^4\text{Gl}$, ou *chrysoberyl* est un aluminat de glucinium naturel cristallisant en prismes orthorhombiques verts. Ebeluen⁽²⁶⁰⁾ en a fait la synthèse en chauffant très fortement un mélange d'alumine, de glucine, de carbonate de chaux et d'anhydride borique; les cristaux sont vert sombre quand on ajoute un peu de dichromate à la masse. Deville et Caron⁽²⁶¹⁾, en portant à haute température un mélange de fluorures d'aluminium, de glucinium, et d'anhydride borique obtinrent des cristaux artificiels de cymophane.

Silicates d'aluminium et de glucinium. — Dans la nature il forme deux espèces distinctes : l'*émeraude* ou *beryl* et l'*euclase*.

L'émeraude, $\text{Gl}^2\text{Al}^2\text{Si}^6\text{O}^{18}$, quand elle possède une belle teinte verte, est une pierre précieuse. En France on la trouve dans des terrains granitiques et surtout aux environs de Limoges; on la rencontre encore en Sibérie, en Irlande, en Amérique, en Afrique, aux Indes. Elle cristallise en prismes hexagonaux, sa couleur varie du vert au bleu et au jaune; cette teinte, due d'après certains chimistes à des traces de chrome, pro-

B. Soc. Ch. 25-1859-61. — ⁽⁴⁹²⁾ DEVILLE. C. R. 54-327-1862. — ⁽⁴⁹³⁾ GADUIN. C. R. 54-687-1862. — ⁽⁴⁹⁴⁾ BERCKMANN. J. prakt. Chem. (2)-26-385-1882. — ⁽⁴⁹⁵⁾ ARTH. B. Soc. Ch. 27-

viendrait, d'après Løvy, de traces de substances organiques. Lebeau⁽⁴⁹⁷⁾ ne signale pas la présence de chrome dans l'émeraude de Limoges; par réduction de ce minéral à l'aide du charbon ou du carbure de calcium, il a obtenu un mélange de carbure d'aluminium et de carbure de glucinium. La fusion avec le fluorure de calcium la désagrège. L'*euclase*, $\text{H}^2\text{G}l^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^{10}$, est un minéral vert d'eau, transparent, à clivage très facile; il présente la double réfraction; $D = 3,098$. On le trouve en Amérique dans les terrains d'alluvion à côté du diamant (Damour-Lapparent)⁽⁴⁹⁸⁾.

Alliages d'aluminium et de magnésium. — Par fusion des deux métaux en proportions équimoléculaires, sous le chlorure de sodium, Wöhler⁽⁴⁹⁵⁾ avait obtenu un alliage blanc, très fragile; l'alliage renfermant 1 atome d'aluminium pour 4 de magnésium est à demi ductile. Parkinson⁽⁴⁹⁹⁾ a préparé, par fusion des deux métaux, un alliage fragile à 25 centièmes. Boudouard⁽⁵⁰⁰⁾ a établi la composition de divers alliages d'après leurs propriétés physiques. En traçant la courbe de fusibilité, il a mis en évidence l'existence de deux combinaisons définies AlMg^2 et AlMg qu'il a pu isoler, en poudre cristalline, en traitant les culots par le chlorure ammonique. Il a pu également isoler un troisième alliage cristallisé de composition Al^2Mg . Les alliages d'aluminium et de magnésium sont, sous le nom de *magnalium*, très utilisés par l'industrie. Boudouard a étudié leurs propriétés mécaniques; au point de vue de leur malléabilité, seuls les alliages renfermant de 0 à 15 centièmes, soit d'aluminium, soit de magnésium, peuvent devenir utilisables; leur fragilité augmente, en effet, et devient maxima pour les proportions 50 Al et 50 Mg; l'alliage se brise alors même entre les doigts.

Aluminate de magnésium. — On le rencontre dans la nature notamment sous la forme de *rubis spinelle* $\text{MgO}, \text{Al}^2\text{O}^3$, en cristaux dérivant du cube : $D = 3,525$ à $3,585$. Dans la *ceylonite* et le *pléonaste*, la magnésie est en partie remplacée par le fer. Des traces de matières étrangères peuvent colorer le rubis spinelle diversement.

Ebelmen⁽⁵⁰¹⁾ a fait la synthèse du spinelle par fusion de l'alumine mélangé à de la magnésie et à de l'anhydride borique; par addition d'oxyde de chrome il obtint le rubis et, par l'oxyde de cobalt, le spinelle bleu. Daubrée⁽⁵⁰¹⁾ a obtenu des cristaux de spinelle et de corindon en portant au rouge un mélange de chlorure d'aluminium, de chlorure de magnésium et de chaux. Dufau⁽⁵⁰²⁾ a répété cette synthèse en fondant au four électrique un mélange convenable d'alumine et de magnésie; l'oxyde de cuivre le colore en rouge; il est irréductible par le charbon.

Sulfate de magnésium et d'aluminium. — La *pickéringite* est un alun de magnésie naturel, $\text{SO}^4\text{Mg}, (\text{SO}^4)^3\text{Al}^2, 24\text{H}^2\text{O}$. D'après Strömeyer elle renferme 28 molécules d'eau. Klauer et Kane⁽⁵⁰³⁾, par cris-

164 et 297-1902. — ⁽⁴⁹⁷⁾ LEBEAU. Thèse Faculté des Sciences. Paris. 1898. — ⁽⁴⁹⁸⁾ LAPPARENT. Traité de minéralogie, 1899. — ⁽⁴⁹⁹⁾ PARKINSON. J. Chem. Soc. 20-117-1867. — ⁽⁵⁰⁰⁾ BOUDOARD.

tallisation d'un mélange de deux dissolutions des sulfates correspondants, ont obtenu cet alun, mais il renfermerait 25 molécules d'eau et ne serait qu'une combinaison des deux sulfates $(\text{SO}_4)^3\text{Al}^3, 18\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$.

Silicate d'aluminium et de magnésium. — La *Pierre à savon*, la *dichroïte*, les micas magnésiens (*phlogopite*), la *sordawalite*, quelques espèces de grenats, renferment ce silicate double. En général ces minerais ont un toucher savonneux.

Alliages d'aluminium et de zinc. — D'après Debray⁽³⁸⁶⁾, l'alliage à 5 centièmes de zinc est encore malléable. Hirzel⁽³⁸⁴⁾ signale que l'alliage de un atome de zinc et un atome d'aluminium s'effectue avec incandescence; il est cristallin, brillant, très fragile. Franck⁽³⁵⁰⁾ le prépare en réduisant l'oxyde de zinc par l'aluminium en excès.

Fluorures d'aluminium et de zinc. — Berzélius a obtenu le sel $\text{Al}^3\text{F}^6, \text{ZnF}^2$, en aiguilles incolores, par dissolution de l'oxyde de zinc dans l'acide fluorhydrique. Weinland et Koppen⁽³⁰⁸⁾ ont isolé le sel $\text{Al}^3\text{F}^6, \text{ZnF}^2, 7\text{H}^2\text{O}$, en petits cristaux incolores.

Aluminate de zinc. — La *gahnite* est un aluminate de zinc naturel, $\text{ZnO}, \text{Al}^2\text{O}^3$, en cristaux cubiques dont Ebelmen⁽³⁶⁸⁾ a fait la synthèse par fusion des oxydes en présence d'anhydride borique.

Deville et Caron⁽³⁰⁰⁾ préparaient ce spinelle en chauffant, dans un creuset de charbon, un mélange de fluorures d'aluminium et de zinc en présence d'anhydride borique.

Sulfate d'aluminium et de zinc. — Klauer et Kane⁽³⁰³⁾, par cristallisation d'une solution des deux sels, auraient obtenu l'alun de zinc $\text{SO}_4\text{Zn}, (\text{SO}_4)^3\text{Al}^3, 24\text{H}^2\text{O}$ ou plutôt $25\text{H}^2\text{O}$, qui ne serait qu'une combinaison de $(\text{SO}_4)^3\text{Al}^3, 18\text{H}^2\text{O}$ avec $\text{SO}_4\text{Zn}, 7\text{H}^2\text{O}$; mais ce sel double, en effet, est en fibres soyeuses et non en cubes.

Alliages d'aluminium et de cadmium. — L'alliage aluminium-cadmium a été signalé par Debray⁽³⁸⁶⁾; d'après Deville^(409 a) il est malléable. Franck⁽³⁵⁰⁾ prépare des alliages en réduisant l'oxyde de cadmium par l'aluminium en excès. Campbell et Mathews⁽³⁸⁸⁾ ont décrit leurs propriétés⁽⁴⁰²⁾. Ces alliages sont très malléables et sont surtout employés comme soudures pour l'aluminium.

Aluminate de cadmium. — Ebelmen⁽³⁶⁰⁾ n'a pu parvenir à combiner l'alumine à l'oxyde de cadmium.

FONZES-DIACON,

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie
de Montpellier.

B. Soc. Ch. (3)-27-5 et 45-1902. — ⁽³⁰¹⁾ DAUBRÉE. C. R. 39-155-1854. — ⁽³⁰²⁾ DUFAY. J. Pharm. Ch. (6)-14-25-1901. — ⁽³⁰³⁾ KLAUER et KANE. An. Ch. Ph. (2)-72-568-1839. — ⁽³⁰⁴⁾ HIRZEL. Jahrb. 138-1858. — ⁽³⁰⁸⁾ WEINLAND et KOPPEN. Z. anorg. Chem. 22-266-1900.

CÉRAMIQUE

On classe sous le nom de Céramique les diverses industries qui mettent à profit cette propriété remarquable des argiles, de donner avec l'eau des pâtes plastiques, qui prennent, après cuisson à haute température, une grande solidité.

KAOLINS ET ARGILES

Les argiles utilisées dans l'industrie sont en général des mélanges plus ou moins complexes de silicates aluminiques divers et de débris très tenus de roches, mélanges dans lesquels domine toujours ou presque toujours le silicate hydraté, éminemment plastique $2\text{SiO}^2\text{Al}^2\text{O}^32\text{H}^2\text{O}$ désigné sous le nom de Kaolinite (¹).

La kaolinite qui constitue la plupart, si ce n'est la totalité des kaolins purs, se présente sous l'aspect d'une poudre brillante analogue à la nacre; placée sous le champ du microscope, elle se montre très nettement formée de petites tables hexagonales avec modifications en biseau sur les arêtes; on y aperçoit des clivages suivant la base; la réfringence et la biréfringence de ces cristaux sont analogues à celles du mica blanc (¹). H. Reusch (²) croit d'après ses propriétés optiques devoir ranger la kaolinite dans le système triclinique; Hussak (³) pense pouvoir déduire de ses clivages qu'elle est monoclinique comme les micas.

Il est rare de rencontrer la kaolinite dans les argiles et les kaolins avec des formes cristallines bien nettes; cependant M. Hussak (*loc. cit.*) a pu en reconnaître la présence dans le China Clay ordinaire anglais, dans le China Clay de qualité supérieure, dans le kaolin de Bohême, dans une argile noire de Saxe, dans un kaolin brut de St-Yrieix, dans un kaolin de Türkismühle sur la Nahe, enfin dans le Cornwall Stone.

Hussak a constaté dans les différents kaolins et argiles qu'il a étudiés au microscope la présence de quartz, de mica magnésien brun, de mica potassique incolore, d'oxyde de fer, de lamelles de chlorite verte, de feldspath à demi décomposé; il a aussi rencontré du rutile, de l'épidote, du zircon et de la tourmaline, mais il n'a pu y apercevoir de l'opale ou silice hydratée.

La constatation de la présence de ces différents minéraux vient à l'appui de l'explication donnée de l'origine des argiles. En effet il semble

¹ M. S. W. JOHNSON. Am. J. Sc. (2)-43-554-1867. — ² H. REUSCH. Neues Jahrb. f. Min. 1887. —

bien démontré aujourd'hui que les kaolins et même les argiles proviennent de la décomposition, par l'action constante, mécanique et chimique, de l'eau et de l'acide carbonique contenu dans l'air, des feldspaths et surtout des feldspaths potassiques, orthose ou microcline, contenus comme éléments constitutifs dans les roches telles que les granits, les pegmatites, les porphyres, les trachites, les gneiss, les diorites, les micaschistes, etc., roches dans lesquelles on rencontre fréquemment les espèces minérales dont Hussak a signalé la présence dans les matières argileuses qu'il a étudiées.

J. A. Kœrner (*) a vu de même dans des argiles d'Alsace des Zircon tourmaline, apatite, corindon, magnétite, rutile et brookite; il est probable que l'examen microscopique décèlerait des minéraux analogues dans la plupart des argiles.

Origine des kaolins et argiles. — La kaolinisation des feldspaths par l'action de l'eau et de l'acide carbonique de l'air qu'on formule : $Al^2O^3K^2O.6SiO^2 + 2H^2O + CO^2 = Al^2O^3.2SiO^2.2H^2O + 4SiO^2 + K^2CO^2$, n'est pas le seul mode de production du kaolin dans la nature. En effet, l'action des eaux météoriques n'est que superficielle et si elle peut avoir donné naissance, çà et là, à quelques veines d'une argile assez pure pour mériter le nom de kaolin, elle n'a pu, comme le fait observer de Lapparent (**), former les grands gisements du Limousin, gisements qui sont en rapport intime avec certaines roches cristallines et qui doivent être considérés comme contemporains de l'éruption de ces dernières. On a émis l'opinion que ces amas considérables avaient été produits par l'arrivée de fluor sur la pegmatite en voie de formation (**).

La transformation du feldspath en kaolin n'est, du reste, qu'un cas particulier de la décomposition des silicates (**) sous l'influence des agents atmosphériques; les roches qui contiennent soit des feldspaths, soit des silicates basiques tels que le pyroxène, l'amphibole, etc., sont attaquées par les eaux chargées d'acide carbonique.

Ebelmen, à qui l'on doit cette généralisation du phénomène de kaolinisation a, dans ses remarquables travaux, étudié les produits de décomposition des roches basaltiques et des trapps sous l'influence des agents atmosphériques; il tire de ses recherches des conclusions qui mettent bien en lumière le mode de production des argiles ferrugineuses, magnésiennes, etc., si différentes des kaolins, et qu'on rencontre dans les terrains stratifiés. Quelle que soit la nature des roches attaquées par les agents atmosphériques, on voit toujours l'alumine se concentrer dans le résidu de la décomposition en retenant de la silice et en fixant de l'eau, tandis que les autres éléments entrent en dissolution. On peut donc poser comme principe général que toutes les roches ignées renfermant de l'alumine laissent par décomposition un résidu argileux de composition variable, plus ou moins mélangé de quartz, d'oxyde de fer, etc.,

(*) HUSSAK, Sprechsaal, n° 8, 1879. — (**) J. A. KÖRNER, Thèse inaugurale, Strasbourg, 1899. —

suivant la nature de la roche et suivant son altération plus ou moins profonde.

Toutes les argiles contiennent des quantités notables d'alcalis, surtout à l'état de potasse : Ebelmen voit dans ce fait, signalé depuis longtemps par Mitscherlich, une preuve de la communauté d'origine des argiles avec celle des kaolins, ils proviennent tous deux de la décomposition des roches ignées ; la présence constante⁽⁶⁾ reconnue aujourd'hui, de l'acide titanique dans les argiles et kaolins apporte encore une preuve dans le même sens.

La cause de la présence constante des alcalis dans les kaolins et les argiles était assez obscure, Vogt⁽⁷⁾ a montré que ces alcalis y étaient apportés par des débris d'une extrême finesse de mica blanc, minéral qui, finement broyé et levigé, acquiert une plasticité analogue à celle de la kaolinite et se mélange intimement avec elle. Cette explication concorde absolument avec les vues d'Ebelmen sur l'origine des argiles.

Dans le tableau ci-dessous se trouvent réunis les résultats d'analyse de différents types d'argiles en commençant par la kaolinite théorique pour terminer par les chiffres relatifs à une roche en décomposition, accompagnés de ceux de cette roche non altérée.

NATURE DES ARGILES	Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ca O	Mg O	K ² O	Na ² O	H ² O	ANALYSTES
2 Si O ² , Al ² O ³ 2 H ² O	46,64	59,46	»	»	»	»	»	15,90	
Kaolinite <i>crystallisée</i>	45,95	59,81	»	»	»	»	»	14,02	Johnson ⁽¹⁰⁾
Kaolin de Ledez	45,56	59,58	0,92	»	0,20	0,21	»	14,02	Sege ⁽¹¹⁾
Argile de Mussidan	46,68	58,72	1,65	0,48	0,26	0,84	0,52	12,40	Vogt ⁽⁹⁾
Kaolin japonais	45,21	57,82	1,47	0,26	»	7,06	0,06	8,09	Sege ⁽¹²⁾
Argile de Rambervillers	48,65	50,71	5,67	0,26	2,24	6,19	0,61	7,66	Vogt ⁽⁹⁾
Argile de Osterode	45,01	19,79	17,50	»	4,45	5,40	»	8,15	Sege ⁽¹³⁾
Argile de la marne d'Argenteuil	57,04	17,29	6,05	1,52	5,80	1,54	0,55	9,50	Vogt ⁽⁹⁾
Trapp altéré	44,5	22,1	17,6	1,4	2,7	1,2	1,7	8,6	Ebelmen ⁽¹⁴⁾
Trapp non altéré	51,4	15,8	16,8	5,7	2,7	1,6	5,9	1,7	Ebelmen ⁽¹⁴⁾

Dans le trapp non altéré, Ebelmen a trouvé en outre 0,7 d'acide titanique et 1,00 dans le trapp altéré ; si, dans les autres analyses citées, l'acide titanique n'apparaît pas, c'est parce qu'on en a certainement négligé le dosage, car dans un récent travail, fait au laboratoire de Nevers sur 57 argiles de provenances diverses, toutes se sont montrées contenir de l'acide titanique en quantité variant de 0,2 à 2 pour 100.

Souvent les argiles renferment des proportions notables d'oxyde de fer ou de carbonate de calcium ; les premières prennent le nom d'argiles ferrugineuses, les secondes forment les marnes qu'on distingue, suivant les quantités respectives des matières qui les composent, en marnes calcaires,

DE LAPPARENT. Traité de géologie 520-1885. — ⁽⁶⁾ DE LAPPARENT. Id. 1588. — ⁽⁷⁾ EBELMEN. Tra-

[A VOGT.]

marnes argileuses et marnes limoneuses; ces dernières renferment outre l'argile et la craie des quantités variables de sable quartzeux impalpable.

On a aussi signalé dans les argiles la présence de composés du plomb ⁽¹⁵⁾, du cuivre, de l'étain, du vanadium ⁽¹⁶⁾, du molybdène ⁽¹⁶⁾, du chrome ⁽¹⁷⁾, du cobalt ⁽¹⁸⁾, de l'or ⁽¹⁹⁾, des sulfures et des phosphates de fer. On avait même cru trouver dans une argile de Hainstadt du didyme, du lanthane, de l'yttrium et de fortes quantités de cérium (environ 15 pour 100). Seger ⁽²⁰⁾ a repris l'analyse de cette argile et a fait voir qu'elle ne contenait aucun de ces corps rares.

Propriétés physiques. Plasticité. — Parmi les diverses propriétés physiques des argiles, la plus importante est, sans contredit, la plasticité, car c'est en se basant sur elle que se sont créées toutes les industries céramiques.

On désigne, sous le nom de plasticité, la faculté que possèdent les argiles de s'imbiber d'eau et de la conserver en formant une pâte à laquelle on peut donner par pétrissage et par pression toutes les formes qu'on désire, et qui restent après séchage et même après cuisson telles qu'on les avait faites.

La matière éminemment plastique contenue dans les argiles est la kaolinite, on l'a même longtemps considérée comme la seule matière apportant la plasticité. Il n'en est rien, car on sait aujourd'hui, d'après les recherches de G. Vogt ⁽²¹⁾, que le mica peut, lui aussi, être plastique, quand il est convenablement broyé et lévigné. Du reste la kaolinite elle-même a besoin d'être en très fines particules pour avoir sa plasticité; ainsi la kaolinite franchement cristallisée de l'Utah ne fait pâte avec l'eau qu'après avoir été soumise à un broyage prolongé.

On comprend, d'après ces observations, que deux argiles de même composition chimique pourront être de plasticité différente suivant que leurs particules seront plus ou moins ténues.

La plasticité des argiles est d'autre part fortement modifiée quand l'eau qu'on emploie pour les délayer est faiblement alcaline ou légèrement acide; une eau alcaline maintient les particules en suspension et diminue la plasticité; une eau acide les précipite de suite et augmente la plasticité ⁽²²⁾. Seger croit trouver l'explication de l'augmentation de la plasticité qu'acquière les argiles par le pourrissage dans ce fait que, sous cette action, l'eau devient acide par fermentation des matières organiques contenues dans les argiles.

On a proposé plusieurs explications du phénomène de la plasticité des argiles; H. Aron ⁽²³⁾ pour établir sa théorie, suppose que les particules d'argile ont la forme de petites sphères, ce qui est en contradiction avec les nombreuses études micrographiques qui ont été faites sur cette matière: R. Lucas ⁽²⁴⁾ assimile les argiles à des matières colloïdales, comme l'avait fait du reste Schloësing ⁽²⁵⁾ antérieurement. Si l'on accep-

tait cette manière de voir, il faudrait admettre qu'en pulvérisant du mica on le rend plastique parce qu'on le transforme par broyage en une matière colloïdale; ce qui est peu probable.

Du fait que le mica (muscovite) broyé, mélangé avec l'eau, devient plastique, Vogt⁽²⁶⁾ croit qu'on peut conclure que cette matière qui, dans son état ordinaire, ne semble pas devoir jouir de cette propriété, ne l'acquiert que parce que ses débris finement pulvérisés sont formés de lamelles très minces, qui s'imbriquent les unes sur les autres, comme les écailles d'un poisson et sont retenues entre elles par l'eau qui, par capillarité, forme le lien mobile permettant à la pâte, ainsi faite, de se mouler, de se tourner, de garder toutes les formes qu'on lui a données. On comprend du reste que, plus les lamelles seront de petites dimensions, plus la souplesse de l'ensemble sera grande, plus la plasticité sera parfaite.

Cette manière de concevoir la plasticité s'applique de même à la kaolinite que nous savons être sous la forme de lamelles de très petites dimensions.

Si l'on admet cette manière d'interpréter la plasticité, on s'explique que la réaction acide, alcaline ou neutre de l'eau qui s'interpose entre les lamelles puisse modifier suffisamment l'adhérence capillaire qu'elle provoque entre elles, pour amener les changements profonds dans la façon d'être des pâtes que Seger a décrits. — D'après Zschokke⁽²⁷⁾ les causes de la plasticité des argiles sont en rapport intime avec le pouvoir absorbant très prononcé de la substance argileuse et l'attraction mutuelle très intime entre celle-ci et l'eau de gâchage. Le pouvoir absorbant très considérable des argiles provient, en partie, des dimensions extrêmement réduites des grains d'argile, en partie, d'une affinité chimique ou physique de la substance argileuse pour l'eau.

Retrait. — Le mot technique, retrait, désigne la diminution de volume que subissent les argiles ou les pâtes céramiques d'abord en perdant, par dessiccation à l'air, l'eau qui leur donnait la plasticité, ensuite celle qu'elle éprouve à la cuisson par déshydratation.

Quand on laisse une pâte sécher librement à l'air, l'eau qui était interposée entre les particules d'argile s'évapore peu à peu par la périphérie de l'objet; cette eau évaporée est remplacée par de nouvelles quantités qui se diffusent de l'intérieur vers la surface; l'épaisseur des couches d'eau, qui, par capillarité, servait de liens mobiles entre les lamelles de la matière composant la pâte, diminue peu à peu jusqu'à ce que ces lamelles viennent à être en contact, instant où elles n'adhèrent plus entre elles que par la cohésion qui leur est propre. La pâte a perdu à ce moment sa plasticité et acquies souvent une consistance telle qu'on a pu employer des briques simplement séchées au soleil comme matériaux de construction⁽²⁸⁾. Toute l'eau qui avait servi à gâcher la pâte n'est cependant pas totalement évaporée à ce moment; car les argiles, que l'on

mai 1897. — (26) JOHNSON. *Am. Chem. J.* 1867. — (27) Seger. *Gesammelte Schriften*, 52. —

doit considérer comme de véritables matières hygroscopiques, peuvent encore renfermer, après simple dessiccation dans l'air ambiant, de 5 à 10 pour 100 d'eau suivant leur nature. Ces dernières quantités d'eau, que retiennent si avidement les argiles, ne leur sont enlevées que par un séjour prolongé dans l'air sec ou en les chauffant vers 150°.

Le second retrait, c'est-à-dire celui qui est produit par la cuisson à des températures pouvant varier de 800° à 1500°, est attribuable : 1° au départ de l'eau de constitution des silicates hydratés $2\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ (la kaolinite) ou $6\text{SiO}^2 \cdot 5\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ (la muscovite), départ qui laisse aux molécules la faculté de se rapprocher les unes des autres, et 2° à la vitrification plus ou moins avancée que peut provoquer la chaleur suivant la composition chimique de l'argile mise en expérience.

H. Le Chatelier a reconnu par une étude très précise (12) que les argiles perdent l'eau hygroscopique qu'elles peuvent contenir après 24 heures de chauffe à 150° ou en un quart d'heure à 250°; l'eau de constitution ne commence à s'en aller qu'au-dessus de 400°; elle est presque complètement chassée à 770°; cependant, dans certains échantillons, on constate encore un départ d'eau vers 1000°. Ce dernier départ, qui se présente surtout dans les kaolins, ne serait-il pas attribuable à la déshydratation des micas?

Le retrait total des pâtes céramiques, mesuré depuis la dimension du modèle d'une pièce jusqu'à parfaite cuisson, varie suivant leur nature de 2 à 20 pour 100 en dimension linéaire.

Analyse mécanique, lavage des argiles. — Les qualités techniques des argiles dépendent non seulement de leurs compositions chimiques, mais aussi de la dimension des particules des diverses matières dont elles peuvent être formées; avec la finesse, des particules augmentent d'une façon notable la plasticité, le retrait et même la fusibilité.

Pour estimer la dimension des grains d'une argile, on la soumet à la lévigation; la matière argileuse reste en suspension dans l'eau, le sable se dépose au fond du vase dans lequel on opère, on sépare ce sable par décantation du liquide bourbeux qui surnage et l'on recommence jusqu'à ce que ce liquide reste clair après une agitation prolongée. Schlœsing (13) a rendu ce procédé de séparation beaucoup plus précis en employant une eau légèrement alcalinisée par l'ammoniaque; ce liquide a la propriété, comme il a été dit, de maintenir les matières plastiques très longtemps en suspension, ce qui donne aux parties sableuses le temps de se mieux séparer.

Par ce mode de lavage, on arrive à isoler le sable qui est en grains relativement gros, mais non les débris très ténus des matières étrangères contenues dans une argile brute, et la matière qui reste en suspension dans le liquide, qu'on considère comme matière argileuse, n'est en réalité qu'un mélange de la kaolinite avec les débris très fins des minéraux qui

(12) Seger. *Gesammelte Schriften*, 567. — (13) Seger. *Gesammelte Schriften*, 48. — (14) EBELMEN.

l'accompagnent tels que quartz, feldspath et micas. En effet ces minéraux, très finement broyés, jouissent, comme la kaolinite, de la propriété de rester très longtemps en suspension dans de l'eau distillée alcalinisée par quelques gouttes d'ammoniaque⁽³⁰⁾.

On a cherché à laver les argiles en les mettant en suspension dans l'eau et faisant traverser cette bouillie claire par un courant d'eau d'une vitesse variable selon l'effet désiré; parmi les appareils proposés pour atteindre ce but, tels que ceux de Schulze, Nobel, Mazure, Schœne⁽³¹⁾, c'est ce dernier qui permet le mieux de classer d'une manière précise les différentes parties d'une argile brute suivant la dimension de ses grains.

Propriétés chimiques. — Analyse. — Puisque les kaolins et les argiles sont des mélanges de divers minéraux, leurs propriétés chimiques et physiques seront variables suivant les quantités respectives des minéraux qu'elles contiendront; il est donc utile de savoir comment se comportent, vis-à-vis des principaux réactifs, les différentes matières qui composent le plus souvent les argiles, c'est-à-dire le silicate d'alumine hydraté (kaolinite), les micas, les feldspaths, le quartz, le carbonate de calcium et l'oxyde de fer.

Ces deux derniers composés sont tellement connus, leur présence est si facile à constater qu'il est inutile d'insister sur leurs propriétés.

ACTION DES ACIDES. — La kaolinite est totalement décomposée par l'acide sulfurique chauffé jusqu'à émettre de fortes vapeurs; elle l'est de même quand on la chauffe pendant deux heures à 210° en tube scellé avec l'acide azotique ou chlorhydrique; à la pression ordinaire et à la température d'environ 80° l'action de ces acides est lente.

Après avoir été chauffée à 1000°, la kaolinite est moins attaquable par les acides.

Le mica blanc, 6SiO_2 , $5\text{Al}_2\text{O}_3$, K_2O $2\text{H}_2\text{O}$, réduit en poudre impalpable, est totalement décomposé par l'acide sulfurique chauffé⁽³²⁾, vers 300°; les parcelles de mica, visibles à l'œil nu, résistent en partie à cette attaque. Les acides AzO_2H et HCl se comportent à l'égard du mica comme il a été dit pour la kaolinite; après avoir été calciné à 1000° il est encore attaqué par les acides, mais bien plus faiblement.

Le feldspath orthose résiste pour ainsi dire totalement à l'action des acides; le quartz se comporte de même.

ACTION DES ALCALIS. — Les alcalis caustiques en fusion ignée attaquent, comme on le sait, la silice et les silicates. Une solution concentrée à 45° ($D = 1,45$) de soude caustique, évaporée lentement jusqu'à consistance d'un sirop épais sur un silicate alumineux feldspaths, kaolins ou argiles, les décompose, et, si on reprend par l'eau, on dissout suivant les cas de l'aluminate ou du silicate de sodium et il reste un silico-aluminate de sodium hydraté, avec de l'oxyde de fer, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides⁽³³⁾. Les alcalis caustiques agissent tout différemment

Travaux scientifiques 2-62 et 58. — (13) Bismor. Töpfer Ziegler Zeitung, n° 50, 1881. —

quand ils sont en solution plus étendue ; d'après Brongniart et Malaguti ⁽³⁴⁾, quand on fait bouillir une matière argileuse pendant une minute ou une minute et demie dans une dissolution aqueuse de potasse caustique de densité 1,075, elle abandonne une certaine quantité de silice sans trace d'alumine ; Vogt ⁽³⁵⁾ a repris cette expérience sur le kaolin et l'argile en se mettant aussi exactement que possible dans les mêmes conditions et il a reconnu que contrairement à ce que Brongniart et Malaguti avaient avancé, la liqueur potassique filtrée contient en dissolution de l'alumine et de la silice en général dans le rapport $\frac{\text{SiO}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3} = 2$. Le mica blanc, traité

de même, n'est que fort peu attaqué ; on ne trouve dans la liqueur potassique filtrée que de faibles quantités de silice et des traces d'alumine ; par contre le mica magnésien (la biotite) dans ces mêmes conditions cède à la solution potassique de la silice et de l'alumine ; mais ici le rapport $\frac{\text{SiO}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ est supérieur à 2 et même à 5.

Le feldspath ainsi que le quartz ne sont que très faiblement attaqués par une solution bouillante de potasse caustique de densité 1,075 ; après une ébullition d'un quart d'heure il est à peine entré 1 pour 100 de silice en dissolution.

ANALYSE. — Quand on analyse une argile par les procédés classiques, qui consistent, comme pour tous les silicates, à traiter la matière par le carbonate de sodium en fusion pour doser la silice et les bases autres que les alcalis, et par l'acide fluorhydrique pour doser les alcalis, on en obtient bien la composition centésimale, mais on n'est que fort peu fixé sur la façon dont les éléments trouvés sont répartis dans les différents minéraux dont le mélange constitue ce qui est considéré comme argile ; il est nécessaire, pour arriver à une connaissance plus exacte de la composition d'une argile, de recourir au procédé d'analyse qu'on désigne sous le nom d'analyse rationnelle.

Ce mode d'analyse, d'abord employé par Ch. Gmelin pour l'étude des roches, par Berzélius pour celle des météorites, a été appliqué aux argiles d'abord par Brongniart et Malaguti, puis plus tard par Aron et Seger ; il consiste à mettre à profit la différence d'action de l'acide sulfurique bouillant sur les débris de minéraux contenus dans les argiles.

Le silicate d'alumine hydraté, les micas, quand ils sont de très petites dimensions, sont décomposés ; le quartz et le feldspath ne sont pas attaqués dans ces circonstances. On sépare donc par l'action de l'acide sulfurique bouillant la partie plastique kaolinite et micas de la partie arénacée quartz et feldspath.

Résistance aux hautes températures. — **Fusibilité.** — Les argiles soumises à l'action de la chaleur perdent, vers 780°, leur eau de constitution ; elles sont alors, après refroidissement, dures, poreuses et ont

(³⁴) BEAUVALLÉ. B. Soc. Chim. 1-335-1858-50 ; TERREIL. B. Soc. Chim. 2-285-1860. — (³⁵) Thonin-

pris la plus grande partie du retrait qu'elles peuvent prendre; chauffées plus haut, elles commencent à se ramollir, s'agglomèrent, puis entrent en fusion à des températures qui peuvent varier suivant leurs compositions entre 1200° et 1780°. Si, après avoir subi l'action de ces hautes températures, les argiles sont fortement agglomérées, elles deviennent imperméables, comme dans les grès-cérames et les porcelaines.

On a cherché à déduire la fusibilité des argiles de leurs compositions centésimales et à l'exprimer par un coefficient numérique; ainsi Bischof⁽³⁶⁾ met les résultats de l'analyse de l'argile sous la forme $aAl^2O^3 + bSiO^2 + cRO$, R étant ici la somme des bases apportant de la fusibilité, et il compare leurs qualités réfractaires d'après le nombre qu'on obtient en divisant le rapport de l'alumine aux bases $\frac{a}{c}$ par celui

de la silice à l'alumine $\frac{b}{a}$, ce qui donne $\frac{a^2}{bc}$ qu'il nomme coefficient de résistance au feu. Ce calcul empirique a été critiqué avec raison par Seger⁽³⁷⁾; en tous cas, quelle que soit sa valeur, il ne peut certainement pas donner des résultats aussi précis qu'une expérience directe faite, en chauffant dans un four Deville, l'argile étudiée conjointement avec des matières de point de fusion ou mieux de ramollissement bien déterminé, telles que les montres fusibles de Seger.

Seger a étudié systématiquement une série de mélanges fusibles composés de feldspath, de carbonate de chaux, de kaolin et de quartz, dont les points de fusion augmentent de 20° environ en passant de l'un à l'autre; cette série comprenant les montres numérotées depuis le n° 1 jusqu'au n° 36 s'étend de 1150° jusqu'à 1800°. Cramer, puis Hecht, ont, en ajoutant à leur composition, soit de l'acide borique seul, soit un boro-silicate de plomb, amené l'origine de l'échelle des montres fusibles à 590°, c'est-à-dire au rouge sombre. Les points de fusion de ces montres, qui embrassent toutes les températures usitées dans les arts céramiques, ont été déterminés à l'aide du pyromètre thermo-électrique de H. Le Chatelier.

Le pyromètre thermo-électrique de Le Chatelier⁽³⁸⁾ utilise, comme on le sait, la mesure des forces électromotrices développées par la différence des températures de deux soudures thermo-électriques semblables, opposées l'une à l'autre; cette mesure se fait à l'aide d'un galvanomètre Desprez-d'Arsonval. Ce pyromètre est l'instrument le plus précis qui soit à la disposition des industriels pour mesurer les températures élevées.

Si les montres fusibles Seger peuvent suffire pour surveiller une cuisson dans un four bien connu ou pour établir la fusibilité d'une argile, le pyromètre Le Chatelier est indispensable pour régler un appareil nouveau, car il permet tout à la fois de constater les augmentations et les

dustrie Zeitung, n° 46, 1881 et n° 58, 1882. — (18) Bischof. Töpfer u. Ziegler Zeitung, n° 44, 51-

diminutions de températures, ce qu'on ne peut faire avec les montres fusibles. Ch. Fery⁽³⁹⁾ vient de construire un pyromètre optique à réticule thermo-électrique qui a l'avantage de ne nécessiter l'introduction d'aucun appareil dans le four dont on veut mesurer la température, ce qui en rend l'usage très commode.

Matières dégraissantes. — La plasticité, que le céramiste recherche dans les argiles, peut quelquefois être si grande qu'elle devient gênante pour une bonne fabrication; ainsi une pâte trop plastique sèche difficilement, elle tend à se déformer et à se fendre pendant le séchage et ces défauts s'exagèrent encore par la cuisson. Pour obvier à ces inconvénients, on diminue la plasticité des argiles trop grasses par addition de matières ne possédant aucun liant. Ces matières, qu'en terme de métier on appelle *matières dégraissantes*, peuvent être assez diverses, mais elles se réduisent le plus souvent au sable quartzeux et au ciment.

On donne improprement en céramique le nom de ciment à la poudre plus ou moins fine qu'on obtient en broyant des pâtes argileuses ayant déjà été cuites. Suivant la dimension de leurs grains, les ciments communiquent des qualités différentes aux produits céramiques; plus le ciment qui entre dans une pâte est fin, plus elle est compacte après cuisson; mais elle prend plus de retrait et elle résiste moins bien aux changements brusques de température et aux chocs qu'une pâte faite avec du gros ciment.

La silice est prise comme matières dégraissantes dans le quartz hyalin, dans le quartz à l'état de sable, dans le silex pyromaque ou dans les galets de la mer (Dieppe, Saint-Valery).

Les sables sont souvent de la silice pure comme ceux de Fontainebleau, mais certains d'entre eux, tels ceux de la Nièvre, contiennent des quantités notables de feldspath, de matière argileuse ou de débris de micas. Les quartz en gros blocs, les silex et les galets sont en général calcinés avant d'être soumis au broyage; cette calcination n'a pas pour seul but de rendre le quartz plus friable, elle le fait encore augmenter sensiblement de volume, et l'empêche d'éprouver plus tard ce gonflement dans les pâtes pendant leur cuisson. Brongniart⁽⁴⁰⁾ émettait l'opinion que la calcination du quartz pouvait avoir un autre résultat qu'on ne connaissait pas encore; en s'exprimant ainsi, Brongniart visait sans doute les résultats différents qu'on obtient en introduisant dans les pâtes les diverses variétés de silice qu'on rencontre dans la nature. Le Chatelier a fait voir⁽⁴¹⁾, en étudiant la dilatation de la silice pure, qu'il existe au moins quatre variétés de silice présentant des dilatations très différentes et le plus souvent très irrégulières, ce sont le quartz, la tridymite, la calcédoine (silex, agate, bois fossile) calcinée au-dessus de 1000° et la silice amorphe; sauf cette dernière, les autres silices montrent dans leur dilatation de grandes anomalies. Ces anomalies jouent un rôle important

1880. — (39) Z. der Thonwaaren Industrie, 283-1878. — (40) Seger. Gesammelte Schriften, 815.

dans les pâtes céramiques, qui toutes renferment de 40 à 60 pour 100 de silice à l'un quelconque de ces différents états et sont, la plupart du temps, la cause de nombreux accidents de cuisson.

On emploie aussi pour dégraisser les argiles d'autres matières qui remplissent le double but d'amener la pâte au degré de plasticité convenable pour un bon façonnage et de lui procurer des qualités spéciales. Ce sont : le graphite, qui comme matière infusible et indifférente donne plus de résistance aux pâtes, et leur communique ses propriétés réductrices; le coke, la tourbe, la sciure de bois, la paille hachée sont introduits dans les pâtes pour obtenir des poteries poreuses après cuisson.

L'amiante a été employée depuis longtemps (1790)⁽²¹⁾ dans la fabrication de quelques pâtes spéciales pour mettre à profit sa texture filamenteuse.

La craie peut jouer, dans les pâtes céramiques, le rôle de simple dégraissant ou de fondant, suivant qu'elles sont cuites à basse ou à haute température.

Matières fusibles. — Quand on désire rendre imperméable aux liquides une pâte céramique, on l'additionne de substances capables d'entrer en fusion à sa température de cuisson.

Les matières les plus employées pour cet usage sont les feldspaths, surtout l'orthose et l'albite et les roches qui contiennent ces minéraux, telles que la pegmatite, le cornish-stone de Saint-Austell (Angleterre), les granits, les sables feldspathiques ou micacés.

Certains fabricants se servent de craie ou de marne et aussi du phosphate de calcium des os; d'autres utilisent des débris de verre pulvérisé ou des préparations analogues aux verres incomplètement affinés, connus sous le nom de frites. Les scories, les laitiers, provenant de la fabrication du fer, les basaltes, les laves ont quelquefois été employés dans la composition de pâtes vitrifiables.

Outre ces matières premières qui servent à composer les pâtes, le céramiste fait encore usage, pour la préparation des couvertes, émaux et couleurs dont il recouvre et décore ses produits, d'un certain nombre de composés chimiques tels que l'acide borique, le borax, le carbonate de baryum, les carbonates de potassium et de sodium, la céruse, le minium, l'oxyde de zinc, et tous les oxydes capables de colorer les silicates; ces corps sont trop connus pour qu'il y ait lieu de s'en occuper ici.

PRODUITS CÉRAMIQUES

Classification générale. — Les divers produits de l'industrie céramique peuvent se grouper en deux grandes classes : la première comprend les poteries à pâte imperméable aux liquides; la seconde celles dont la pâte est perméable aux liquides.

— ⁽²¹⁾ VOGT. B. Soc. Enc., mai 1897. — ⁽²²⁾ SCHLÆSING. C. R. 78-1438; 79-376-473; SEGER.

La classe des poteries à pâte imperméable se subdivise en deux groupes :

1° Les poteries imperméables, blanches et translucides, comprenant la porcelaine dure kaolinique, la porcelaine tendre anglaise kaolinique et phosphatique, et la porcelaine à fritte ou française, dans laquelle il n'entre pas de kaolin et qui se rapproche, de ce fait, beaucoup plus d'un verre incomplètement affiné que d'un produit céramique ;

2° Les poteries imperméables, opaques et plus ou moins colorées, parmi lesquelles se rangent les grès à pâtes feldspathiques, les grès faits d'argiles assez fusibles par nature pour les rendre imperméables sans adjonction de fondant, et les briques vitrifiées connues en Hollande et en Allemagne sous le nom de *klinker**.

La seconde classe, celle des poteries perméables, contient trois divisions :

1° Les poteries perméables à pâte fine et blanche comprenant la faïence fine, l'ancien cailloutage et la terre de pipe ;

2° Les poteries plus ou moins colorées en rouge et contenant du calcaire ou des marnes parmi lesquelles on trouve : la faïence ordinaire et la majolique, les poteries communes proprement dites, et les briques ordinaires, tuiles, tuyaux de drainage, etc. ;

3° Les poteries perméables plus ou moins colorées, infusibles à haute température, comprenant tous les produits céramiques réfractaires que que soit leur usage.

POTERIES A PATE IMPERMÉABLE

Les poteries de cette classe ont pour caractère commun d'être imperméables à l'eau ; leur pâte est dure et sonore, elle ne se laisse pas rayer par l'acier, elle se ramollit pendant la cuisson ; leur cassure est lisse et vitreuse, conchoïdale.

La première division de cette classe renferme les porcelaines dont la pâte doit être blanche, translucide, vitrifiée et homogène, et la glaçure transparente.

Trois espèces de poteries répondent à ces caractères généraux ; ce sont la porcelaine feldspathique, la porcelaine phosphatique et la porcelaine à fritte.

Porcelaine dure ou feldspathique. — La fabrication de cette porcelaine, connue des Chinois dès le premier siècle de notre ère, n'a été introduite en Europe qu'en 1710, époque à laquelle Böttger en installa la fabrication à Meissen en Saxe ; en France elle fut établie par Macquer (44) dans les ateliers de la Manufacture de Sèvres en 1769, après qu'il eut découvert, en 1767, le beau gisement de kaolin de Saint-Yrieix.

Préparation des matières premières. — Les matières qui entrent dans la composition des porcelaines dures sont : le kaolin, le feldspath et le quartz.

Gesammelte Schriften, 573. — (44) ARON. Notizblatt. Berlin 187-1873. — (44) R. LUCAS.

* Du mot allemand klingen, sonner, tinter.

Le kaolin se trouve, en général, dans les carrières, mélangé de débris des roches qui ont contribué à sa formation ; il faut la plupart du temps le débarrasser de ces matières avant de l'employer à la préparation des pâtes. On arrive à ce résultat en soumettant le kaolin brut à un lavage méthodique, basé sur la propriété que possède l'argile de se tenir en suspension dans l'eau pendant un temps assez long pour que les parties pierreuses aient le temps de se déposer au fond des cuves dans lesquelles on fait ce traitement.

Le kaolin, ainsi recueilli, contient encore une forte proportion d'eau ; il constitue à cet état ce qu'on appelle une *barbotine* : pour éliminer l'eau de ces barbotines, on les injecte à l'aide de pompes entre les toiles des châssis d'un filtre-pressé ; le kaolin reste entre ces toiles, tandis que l'eau s'écoule, en les traversant, poussée par la pression de la pompe qui alimente l'appareil.

Des kaolins bruts, lavés par ces procédés, peuvent être enrichis jusqu'à contenir 96 à 98 pour 100 de kaolin pur, $Al^3O^3 \cdot 2SiO^3 \cdot 2H^2O$.

Le quartz et le feldspath n'ont besoin, pour entrer dans la composition des pâtes à porcelaine, que d'être broyés à l'état de poudres impalpables ; ce broyage peut se faire à l'aide de machines diverses telles que bocards, broyeurs à chocs, cyclones, cylindres rotatifs chargés de galets dits « Alsing », meules verticales ou tordoires, moulins analogues aux moulins à farine, moulins à blocs, etc.

Composition de la pâte. — Les dosages d'après lesquels on compose les pâtes peuvent, suivant les qualités qu'on veut donner aux porcelaines, varier dans de certaines limites. Cependant ces limites sont assez restreintes. Ainsi, il faut d'une part que la pâte contienne une quantité suffisante de l'élément plastique, le kaolin, pour que l'ouvrier puisse facilement la travailler ; l'expérience a montré qu'on ne peut pas descendre au-dessous de 55 pour 100 de kaolin, quand on n'introduit dans la pâte que du kaolin sans aucun mélange d'argile grasse. Il faut, d'autre part, que la pâte contienne assez de l'élément fusible, le feldspath, pour qu'elle puisse acquérir à la cuisson la transparence caractéristique de la porcelaine, sans que la température atteinte pendant cette opération soit capable de ramollir les étuis en terre réfractaire dans lesquels sont renfermés les objets de porcelaine à cuire. Le minimum de feldspath nécessaire est d'environ 20 pour 100 ; une pâte contenant ce minimum devra être cuite, pour prendre sa transparence, à une température de 1450° à 1500°, surtout si elle est riche en kaolin ; pratiquement on ne peut guère dépasser ce point parce que les argiles réfractaires dont on fait les cassettes résistent rarement à ces hautes températures.

Le quartz, qui entre avec le kaolin et le feldspath dans la composition des pâtes à porcelaines, y joue le rôle de matière dégraissante, il en diminue le retrait à la cuisson et en change le coefficient de dilatation ; il peut

aussi, quand il est très finement broyé, augmenter la fusibilité de la pâte.

D'après ces considérations, on peut admettre que les compositions extrêmes des porcelaines pratiquement possibles sont comprises entre les limites suivantes :

65 à 55 de Kaolin, 2SiO_2 , Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$;
 20 à 40 de Feldspath, 6SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O ;
 15 à 25 de Quartz, SiO_2 .

Outre ces matières, certaines porcelaines contiennent en plus une petite quantité de carbonate de calcium qui, à la haute température où se font leurs cuissons, joue le rôle d'élément fusible; ainsi la pâte dure de Sèvres renferme 6 pour 100 de carbonate de calcium ajoutés à 65 de kaolin, 15 de feldspath et 14 de quartz; dans les pâtes du Berry, cette quantité de carbonate est de 3 pour 100 environ.

Propriétés suivant la composition. — Les deux porcelaines extrêmes, dont nous avons donné ci-dessus les compositions, se présentent après cuisson sous un même aspect, elles ont cependant des qualités assez différentes; la première, très riche en alumine, exigera pour être bien cuite une température de 1400° environ, elle sera résistante aux changements brusques de température; elle pourra recevoir des glaçures très dures, faites de roches feldspathiques, qui ne seront que peu rayables par l'acier; elle sera par conséquent très propice à la fabrication d'objets d'usage, tels que assiettes, plats, cafetières, capsules, etc., destinés aux services de la table ou du laboratoire; mais les procédés de décoration qu'on pourra lui appliquer soit au grand feu, c'est-à-dire pendant la cuisson même de la pâte, soit au feu de moufle sur la porcelaine déjà cuite, seront moins nombreux et les couleurs moins vives que ceux que l'artiste aura à sa disposition pour orner les porcelaines plus siliceuses répondant à la seconde formule.

Ces porcelaines plus siliceuses et moins alumineuses cuisent à une moindre température (1250° à 1300°); pour obtenir à cette température une glaçure assez fusible pour bien s'étendre en une belle couche unie sur les porcelaines, on est obligé d'ajouter au feldspath une certaine quantité de chaux, addition qui en diminue la dureté, et de ce fait les rendra moins aptes à la fabrication d'objets d'usage; mais elles pourront être ornées brillamment de pâtes, couvertes ou émaux colorés des tons les plus vifs.

C'est à ce type qu'appartiennent les belles porcelaines décoratives de la Chine et du Japon, ainsi que la nouvelle porcelaine de Sèvres et celle de Seger de la manufacture royale de Berlin, qui ne sont du reste toutes deux qu'une reproduction des porcelaines de l'Extrême-Orient.

Entre ces pâtes extrêmes, toutes les intermédiaires peuvent exister; cependant celles qui sont le plus répandues ont une composition voisine de la moyenne, c'est-à-dire qu'elles renferment environ 50 pour 100 de

kaolin, 50 de feldspath et 20 de quartz; c'est suivant ces errements que l'on fabrique les porcelaines en France, en Allemagne, en Bohême, en Danemark et en Russie.

Dans le tableau qui suit, se trouvent réunies les analyses de diverses porcelaines d'Europe et d'Asie orientale rangées d'après leur richesse en alumine.

PROVENANCE	Al ² O ³	S 10 ²	Fe ² O ³	K ² O	Na ² O	Ca O	Mg O	ANALYSTES
Meissen (ancien)	35,43	60,00	non dosé	2,26	1,55	0,57	»	Müller (46).
Sèvres, pâte dure	32,54	50,58	0,54	1,91	0,76	3,99	0,76	Segor (46).
Vienne (Autriche)	31,6	61,5	0,80	2,20	»	1,80	1,04	A. Laurent (47).
Hal (Belgique)	27,27	68,17	0,74	2,21	1,04	0,57	»	Segor (46).
Berlin (Manufacture royale)	26,53	67,83	0,63	4,57	»	»	0,44	Segor (46).
Copenhague (Manuf ^{re} royale)	25,5	60,0	non dosé	5,5	»	»	»	Engelhardt (48).
Limoges (Fabrique Pouyat)	24,83	67,96	0,92	1,17	3,25	1,87	»	Segor (46).
Carlsbad (Dallwitz)	24,26	71,36	0,59	1,07	1,51	1,04	traces	Segor (46).
Limoges (Fabrique Guérin)	24,08	68,49	0,68	3,07	2,84	0,84	»	Segor (46).
Chine (Manufacture impériale)	23,70	60,47	0,80	2,80	3,04	0,19	»	Vogt (49).
Chine (Fabrique Li)	25,50	69,76	1,23	2,92	1,60	0,87	0,12	Vogt (49).
Schlaggenwald (Bohême)	25,41	71,48	non dosé	3,07	1,01	0,14	0,06	Czjzek (50).
Sèvres (pâte nouvelle)	22,60	70,83	id.	2,52	2,09	1,10	0,46	Vogt (51).
Vierzon (Fabrique Hâche)	22,51	71,45	0,68	2,93	0,43	2,20	»	Segor (46).
Japon	20,55	74,22	0,76	4,20	0,10	0,18	»	Segor (46).
Japon	20,54	70,77	non dosé	3,09	3,16	0,83	0,18	Vogt (51).
Nymphenburg (Bavière)	18,40	72,80	2,50	0,65	1,84	3,30	0,30	Vielguth (52).

Préparation de la pâte. — Quand la composition de la pâte a été adoptée, on en mélange en présence d'eau les différents éléments dans des appareils spéciaux nommés délayeurs; dans ces appareils le kaolin, le quartz et le feldspath, finement broyés et dosés avec soin, sont amenés par un brassage mécanique à l'état de bouillie claire et homogène.

La détermination de la quantité des divers composants d'une pâte ne se fait que rarement par pesées directes des matières premières préalablement séchées; en général, on prend les bouillies de ces matières au sortir des appareils de broyage et après avoir établi la quantité de matière fixe qu'elles contiennent par litre, on les mélange en mesurant les volumes de chacune d'elles de façon à avoir les proportions de kaolin, quartz et feldspath qui doivent entrer dans la composition. La pâte ainsi préparée est trop étendue d'eau pour pouvoir être façonnée, il faut préalablement la raffermir en la faisant passer dans un filtre-pressé; la pâte, ainsi amenée par le filtre-pressé à l'état de fermeté nécessaire pour un bon travail (20 à 25 pour 100 d'eau), doit encore être pétrie, battue, maniée pour la rendre aussi homogène que possible avant d'être livrée aux ouvriers.

Le pétrissage de la pâte se fait à l'aide d'une machine qui porte le nom de *marcheuse*, parce qu'anciennement ce travail était fait par un ouvrier, qui, pieds nus, marchait sur la pâte étendue sur une aire en bois ou en pierre. Pour les fabrications soignées, on fait suivre le pétrissage de la pâte d'une opération nommée *battage*, qui en augmente encore l'homogénéité. Ce *battage* se fait à la main.

Façonnage. — Le façonnage des pièces peut se faire par trois procédés différents : le tournage, le moulage et le coulage; dans les deux premiers procédés, on emploie la pâte pétrie comme il vient d'être dit; dans le troisième, on se sert d'une barbotine ou bouillie de pâte préparée spécialement pour cet usage.

TOURNAGE. — Ce genre de façonnage s'exécute sur le tour de potier, un des instruments les plus anciens de l'industrie humaine; on en fait remonter l'origine au XIX^e siècle avant J.-C. Le tour est en général formé d'un arbre vertical en fer, posé à sa partie inférieure sur un pivot et retenu en haut par un collier fixé au-dessous d'un plateau circulaire en plâtre nommé *girelle*, sur lequel l'ouvrier place la pâte qu'il va travailler; vers le bas de l'arbre vertical, près du pivot, se trouve une roue ou plateau en bois d'un assez grand diamètre qui sert tout à la fois à recevoir du pied de l'ouvrier l'impulsion destinée à mettre la girelle en marche et à entretenir par sa masse le mouvement de rotation qui lui a été imprimé.

Le tour aussi simple que celui qui vient d'être décrit est encore en usage dans nombre de petites fabriques; mais, dans la grande industrie, les tours sont mus mécaniquement et disposés de telle façon que l'ouvrier puisse en faire varier la vitesse à volonté entre 150 et 500 tours à la minute. Le façonnage sur le tour comprend deux opérations distinctes : l'ébauchage et le tournassage.

L'*ébauchage* consiste à faire prendre à la pâte molle placée sur la girelle du tour, avec le seul secours des mains, une forme grossièrement approchée de celle qu'on désire reproduire.

Le *tournassage* a pour but de terminer la pièce dégrossie par l'ébauchage en l'amenant sur le tour à l'aide d'outils tranchants au profil exact du dessin remis à l'ouvrier.

MOULAGE. — Le *moulage* est le mode de fabrication qui consiste à imprimer la pâte molle dans un moule représentant en creux la forme qu'on désire obtenir en relief. Le moule est généralement en plâtre, quelquefois en terre cuite et dans certains cas spéciaux en métal.

Le moulage peut être exécuté soit à la main avec des pâtes molles, c'est-à-dire humectées d'eau, soit à l'aide de machines de compression avec des pâtes sèches en poudre; cette dernière façon d'opérer, encore peu employée pour la porcelaine, trouve surtout son usage dans la fabrication des grés et des faïences fines.

Généralement aujourd'hui la forme intérieure des pièces relativement

fermées telles que tasses, bols, etc., ou celle extérieure des pièces ouvertes, telles qu'assiettes, soucoupes, etc., est donnée à l'aide d'un outil nommé *calibre*, maintenu exactement en place dans le moule par un support rigide.

Souvent le façonnage se fait complètement par des machines sur lesquelles l'ouvrier n'a qu'à poser la quantité de pâte nécessaire pour obtenir la pièce; les machines préparent la croûte et terminent le calibrage de la pièce pour ainsi dire sans l'intervention de l'homme. L'invention des machines à calibrer les assiettes, les tasses, etc., les machines à plats ovales, dues à l'ingéniosité de Faure, constructeur à Limoges, a transformé l'industrie porcelainière en diminuant considérablement la main-d'œuvre.

Le moulage par pression qui, longtemps, ne servait qu'à façonner des anses, boutons, garnitures de toutes sortes dans des moules en plâtre et à main d'homme, se fait aujourd'hui à l'aide de presses mécaniques dans des moules métalliques et il s'applique surtout à la fabrication d'objets en porcelaine de formes très compliquées et très précises destinés au montage des appareils et installations électriques.

COULAGE. — Le façonnage dit par *coulage* est basé sur la propriété que possèdent des moules de plâtre d'absorber l'eau; si, dans un moule sec, on coule de la pâte délayée dans une forte quantité d'eau, l'eau sera absorbée par le plâtre, et la pâte qui se trouvait en suspension dans cette eau se déposera régulièrement sur la surface intérieure du moule et en épousera exactement les formes. Quand on juge l'épaisseur de pâte fixée sur la paroi du moule suffisante, on déverse l'excédent de barbotine qui se trouve dans le moule, il reste alors, à l'intérieur de celui-ci, une couche de pâte raffermie reproduisant son profil, autrement dit le moulage exact de la pièce.

Ce mode de façonnage qui n'avait été mis d'abord en usage que pour les petites pièces, les instruments de chimie, tubes et cornues, les cylindres creux, etc., a été appliqué à Sèvres, grâce aux perfectionnements qui lui ont été apportés par Ebelen, puis par Regnault⁽⁵³⁾, au moulage des pièces les plus grandes.

Le *coulage* a pris dans ces dernières années une grande extension; il tend même à se substituer aux procédés mécaniques, surtout depuis que, par l'addition du carbonate de sodium et du silicate de sodium, on est parvenu à rendre la barbotine plus fluide, même avec une moindre quantité d'eau.

GARNISSAGE. — On désigne par ce mot l'opération qui consiste à souder entre elles les différentes parties d'une même pièce, obtenues séparément par tournage ou par moulage, car, dans des cas très nombreux, aucun des procédés de façonnage ne permet d'obtenir en une seule opération un objet complet; ainsi le bec des cafetières, des théières,

Traité d'analyse de Post-Ed. fr. 1055-1884. — (52) VoGT. B. Sc. Enc., mai 1897. — (53) H. SAINTE-

pots à eau, etc., les anses, les pieds des vases, etc., doivent être façonnés séparément puis rapportés sur le corps de la pièce.

Les pièces obtenues par l'un ou l'autre des procédés qui viennent d'être décrits sont mises à sécher lentement pour éviter les déformations et même les ruptures. Quand elles ont atteint à l'air un état complet de siccité, on les soumet à une première cuisson à une température de 1000° environ, dans l'étage supérieur des fours à porcelaine; cette première cuisson se nomme le *dégourdi*, elle fait acquérir aux objets la consistance nécessaire pour qu'ils puissent être immergés dans l'eau, tenant en suspension la glaçure dont ils doivent être revêtus, sans que ces pièces se désagrègent ou se brisent comme ils le feraient s'ils étaient en pâte crue et sèche.

Glaçures. — Mises en couverte. — La mise en couverte a pour but de déposer sur la face de la pièce une couche uniforme d'une matière vitrifiable à la température de cuisson de la pâte, destinée à lui donner le beau glacé qui recouvre les porcelaines.

Les glaçures pour la porcelaine, généralement nommées couvertes, sont de deux types différents suivant la température de cuisson des pâtes auxquelles elles sont destinées. Le premier type employé pour les porcelaines cuisant vers 1400° est composé de feldspath et de quartz plus ou moins additionnés de kaolin et de tessons de porcelaine broyés; la potasse et la soude jouent ici le rôle de fondant. Les couvertes du second type sont faites d'un mélange de feldspath, de quartz, de kaolin en petite quantité et de carbonate de calcium, c'est la chaux qui provoque ici la fusibilité; ce genre de couverte, employée surtout pour les porcelaines analogues à celles de Chine et du Japon, cuit à 1500° environ.

Les qualités que doit posséder une bonne couverte sont diverses; elle doit s'étendre uniformément sur les pièces sans former ce qu'en termes de métier on appelle des *retirements* ou bouillonnures; elle doit être d'une fusibilité bien appropriée à la température nécessaire à la cuisson de la pâte; trop fusible, elle pénètre dans la pâte et la glaçure devient terne, desséchée, *ressuyée*; trop dure à fondre, elle se recouvre de petits trous qui donnent à la porcelaine un aspect spécial connu sous le nom de *coque d'œuf*. Il faut, en outre, qu'il y ait, après cuisson, accord parfait au point de vue de la dilatation entre la pâte et la couverte pour éviter les fines ruptures de la glaçure qu'on nomme *gerçures* ou *tressaillures*.

Ces tressaillures, qui se montrent sur la pièce cuite, quand elle est revenue à la température ambiante, prennent naissance lorsque la couverte, en se refroidissant, se contracte plus que la pâte; dans ce cas, en effet, la couverte tend à se rétrécir plus que la pâte sur laquelle elle est fixée et elle est obligée de se briser pour compenser par l'espace laissé entre les lèvres des ruptures la longueur qui lui manque pour égaler exactement les dimensions de la pâte. Dans le cas où la pâte se rétrécit

plus que la couverte, celle-ci se trouve fortement comprimée; cette compression devient souvent assez puissante pour écraser la couverte, au point de la faire quitter par éclats la pièce sur laquelle elle était appliquée; ce défaut se nomme *écaillage*; une pièce qui le présente est perdue, sans ressource. Il n'en est pas de même d'une pièce *tressaillée*; si on est bien maître de la pâte et des couvertes qu'on emploie, on peut à volonté faire que les fissures de la couverte forment des réseaux plus ou moins serrés, composés de lignes qui s'enchevêtrent sans présenter de grandes lignes droites; la tressaillure, ainsi maîtrisée, cesse d'être un défaut, elle devient le *craquelé* ou *truité* si recherché dans les porcelaines chinoises.

Les causes qui modifient les coefficients de dilatation des pâtes et des couvertes sont longtemps restées inconnues. Seger⁽³⁴⁾, alors directeur de l'Institut de chimie technique de Berlin, est le premier qui ait publié un travail d'ensemble sur cet important sujet. Il évalua empiriquement les différences de dilatations de diverses glaçures composées méthodiquement d'après les règles de la chimie, en les appliquant, par fusion, sur une pâte de composition connue; suivant la finesse plus ou moins grande du réseau formé par les tressaillures ou l'importance de l'écaillage qui se produisaient dans ces conditions, il estimait les écarts de dilatabilité qu'il y avait entre la pâte choisie et les différentes glaçures dans lesquelles il avait fait varier les composants. Il reconnut ainsi que, pour diminuer le coefficient de dilatation des glaçures, il faut :

1° Augmenter la silice, ce qui ne peut se faire que dans de certaines limites, si on ne veut pas avoir à craindre la dévitrification facile d'une couverte trop siliceuse;

2° Remplacer une partie de la silice par de l'anhydride borique en gardant les mêmes rapports moléculaires des autres constituants;

3° Substituer dans la formule de la glaçure aux éléments à poids moléculaires élevés d'autres à poids moléculaires moindres.

Seger établit aussi que, pour augmenter la dilatabilité d'une pâte, il faut :

1° Augmenter sa teneur en quartz;

2° Substituer au kaolin une argile plastique;

3° Diminuer la teneur en feldspath;

4° Employer le quartz plus finement broyé;

5° Cuire plus fortement.

Ces quatre dernières indications s'appliquent plus spécialement à la faïence fine.

Des recherches sur la dilatation des matières céramiques, entreprises à l'École des mines de Paris sous la direction de H. Le Chatelier, ont apporté à cette importante question la précision que l'empirisme n'avait pu lui donner.

Dans un premier travail, Em. Damour⁽³⁵⁾ a étudié entre 15° et 100°,

— (35) VOCT. B. Soc. Enc., mai 1897. — (36) C. BISCHEFF. Die feuerfesten thone 67-1895. —

par la méthode de Fizeau simplifiée par Le Chatelier, l'influence de la température de cuisson sur la dilatation des pâtes.

Coupeau⁽⁵⁶⁾ a ensuite mesuré les dilatations jusqu'à près de 1000° en comparant la dilatation de la matière étudiée à celle d'une substance de dilatabilité connue, la porcelaine dure par exemple. Le coefficient de dilatation de cette porcelaine avait été établi antérieurement par Deville et Troost⁽⁵⁷⁾, par Le Chatelier⁽⁵⁸⁾, puis par Hølbørn et Wien⁽⁵⁹⁾. Ce coefficient linéaire moyen entre 0° et 1000° a été trouvé égal à 0,000049. Les recherches de Coupeau ont confirmé, d'une part, des faits qui étaient plus ou moins bien établis :

1° Que dans les pâtes, le quartz augmente le coefficient de dilatation et cela d'autant plus qu'il est plus finement broyé;

2° Qu'il existe au moins quatre variétés de SiO² présentant des dilatations différentes et souvent irrégulières, fait déjà annoncé par Le Chatelier;

3° Que le feldspath et, en général, les matières vitrescibles le diminuent;

4° Que le coefficient de dilatation augmente pour les pâtes non vitrifiables, riches en quartz, avec le degré de température de cuisson.

D'autre part, elles établissent les faits nouveaux suivants :

1° Dans les pâtes vitrifiables, le coefficient de dilatation décroît quand la température de cuisson s'élève; 2° que les argiles peuvent, suivant leurs compositions, augmenter ou diminuer la dilatabilité des pâtes.

Schott et Winkelmann⁽⁶⁰⁾ ont récemment publié un travail qui, bien que fait en vue de l'industrie du verre, peut intéresser la céramique; ils ont étudié, par la méthode de Dulong et Petit, ou celle de Fizeau-Abbe, trente verres de compositions différentes dont les coefficients de dilatation cubique variaient de $110 \cdot 10^{-7}$ à $335 \cdot 10^{-7}$, limites beaucoup plus étendues que celles qu'on attribue généralement aux verres; puis ils ont cherché à déterminer l'influence de chacun des éléments, qui peut entrer dans la composition d'un verre, sur son coefficient de dilatation; ils sont ainsi arrivés à déduire le coefficient de dilatation cubique de la composition centésimale en multipliant les chiffres donnés par l'analyse au moyen des facteurs suivants pour :

Si O ² 0,8	Pb O 3,0	Ba O 3,0	Ca O 5,0
B ² O ³ 0,1	Mg O 0,1	Na ² O 10,0	P ² O ⁵ 2,0
Zn O 1,8	Al ² O ³ 5,0	K ² O 8,5	Li ² O 2,0

et divisant ensuite la somme de ces produits par 10^{-7} .

Bien que les coefficients, calculés à l'aide de ces facteurs pour les 30 espèces de verres examinés par MM. Schott et Winkelmann, coïncident d'une façon très satisfaisante avec ceux mesurés directement, il serait cependant nécessaire, avant d'employer cette méthode, de la vérifier de plus près, tout au moins pour son application aux couvertes céramiques,

(57) SEGER. Thonindustrie Zeitung 135-1886. — (58) H. LE CHATELIER. C. R. 102-819-1886. —

car si, dans bien des cas, elle donne des résultats conformes à ceux que Seger a obtenus par expériences directes, quelquefois ils s'en écartent. Malgré l'incertitude qui reste encore dans ces diverses méthodes d'évaluer les coefficients de dilatation, elles n'en sont pas moins des guides précieux pour arriver assez rapidement à faire accorder les pâtes et les couvertes de façon à éviter la tressaillure ou l'écaillage.

La composition centésimale des couvertes destinées aux porcelaines dures cuisant à 1400°, qu'elles soient faites de roches naturelles comme celles de Sèvres ou composées de feldspath, de quartz et de kaolin ou débris de porcelaines broyés, et quelquefois d'une très petite quantité de craie, ne varie que peu d'une fabrique à l'autre, comme on peut en juger d'après le tableau ci-dessous :

PROVENANCE DES COUVERTES	Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	K ² O	Na ² O	Ca O	Mg O	H ² O	CO ²	ANALYSTES
Sèvres	74,05	15,11	0,35	4,45	3,92	1,60	0,20	0,43	»	Giraud (Sèvres) (61).
Sèvres	72,65	17,62	»	0,95	5,88	3,05	»	0,53	»	Giraud (Sèvres) (61).
Vierzon (Fabrique Hâche)	76,56	15,52	»	0,98	4,79	2,14	»	0,51	»	Giraud (Sèvres) (61).
Limoges (Fabrique Pouyat)	72,61	16,40	»	2,50	3,92	3,09	0,15	1,52	»	Giraud (Sèvres) (61).
Limoges (Sazerat).	76,11	14,61	0,66	2,99	3,03	1,44	0,42	1,25	»	Sege (62).
Berlin (Manufac- ture royale) . . .	73,24	13,97	0,51	4,81	1,71	2,57	0,51	5,85	»	Sege (62).

Les couvertes, destinées aux porcelaines du genre de celles de Chine et du Japon, cuisant à 1300° environ, sont composées comme les précédentes, mais elles renferment des quantités plus importantes de chaux; leurs analyses donnent les nombres suivants :

PROVENANCE	Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	K ² O	Na ² O	Ca O	Mg O	CO ²	H ² O	ANALYSTES
Chine (Fabrique Lin) . .	65,40	13,04	0,71	3,07	1,93	8,76	0,40	6,42	2,50	G. Vogt (63).
Japon	64,06	12,74	0,80	1,95	2,30	8,78	traces	9,19	»	Sege (62).
Sèvres (Pâte nouvelle) .	60,22	12,72	»	1,79	1,54	13,51	»	9,76	0,88	G. Vogt (64).

Les matières, qui entrent dans la composition d'une couverte, sont finement broyées et mises en suspension dans leur poids d'eau environ; elles forment alors une bouillie très claire, d'aspect laiteux, qui constitue la couverte prête à être employée.

La mise en couverte peut se faire, soit par *immersion* ou *trempage* sur les objets dégourdis, c'est le procédé le plus fréquemment suivi en

². CH. FERT. C. R., 28 avril 1902. — (40) BRONGNIART. Traité des Arts céramiques I-73. —

Europe, soit par *insufflation* sur les pièces crues, comme le font en général les Orientaux.

Encastage. — Enfournement. — Les pièces, mises en couverte, sont, après séchage complet à l'air, prêtes à être soumises à la cuisson; elles doivent, pour subir l'action du feu, être enfermées dans des étuis ou boîtes en terre réfractaire nommées *cassettes* ou par corruption *gazettes*.

La mise en cassettes des pièces à cuire se nomme *encastage*; cette opération est nécessaire pour permettre de placer dans le four les objets à cuire en mettant les étuis qui les contiennent les uns au-dessus des autres en forme de colonnes s'élevant jusqu'au sommet du four; il a aussi pour but de les protéger contre les souillures qui pourraient provenir des cendres venant des foyers.

L'encastage exige des cassettes de dimensions et de formes les plus diverses suivant les objets qu'elles sont appelées à contenir. La nécessité d'avoir tout ce nombreux matériel de cassettes est la cause d'une des grosses dépenses dans la fabrication de la porcelaine, dépense d'autant plus élevée que ces ustensiles ne font pas un long usage et qu'ils doivent être établis avec des argiles réfractaires de première qualité.

Quand l'espace où l'on fait la cuisson est complètement rempli des piles de cassettes contenant les pièces à cuire, on mure la porte qui y donne accès, avec des briques réfractaires enduites d'une couche d'argile sableuse.

Fours. — Les divers systèmes de fours employés dans l'industrie céramique peuvent se diviser en deux classes : 1° les fours à cuisson intermittente; 2° les fours à cuisson continue.

Les fours de la première classe sont de trois types : 1° les fours à flamme directe et axe vertical; 2° les fours à flamme renversée et axe vertical; 3° les fours à flamme directe et à axe horizontal, nommés aussi fours couchés.

Les fours à cuisson intermittente et à axe vertical sont, en général, appliqués à la cuisson des porcelaines ainsi qu'à celle des faïences fines et des terres cuites; les fours couchés, qui tendent à disparaître, servent encore quelquefois à la cuisson des grès cérames.

Les fours à cuisson continue sont de deux espèces bien distinctes : dans les uns, on déplace les foyers de combustion par rapport aux produits à cuire; dans les autres, on fait circuler les objets à cuire devant le foyer qui reste fixe. Ces fours continus trouvent surtout leur application dans la cuisson des briques, des grès et des faïences fines.

Les fours destinés à la cuisson de la porcelaine sont cylindriques; ils ont deux laboratoires superposés, séparés par une voûte percée d'orifices qui permettent aux gaz de passer de l'un dans l'autre. Au bas du laboratoire inférieur, se trouvent disposés, à écartements égaux, les foyers ou les *alandiers*; leur nombre se règle sur la capacité des fours, qui varie

(44) LE CHATELIER. C. R., 15 juillet 1890. — (45) BRONGNIART. Traité des arts céramiques. I-74.

de 50 à 120 mètres cubes, il faut en moyenne un alandier de 0^m.50 pour 10 mètres cubes. La hauteur des laboratoires est, la plupart du temps, égale au diamètre du four.

Les fours, ainsi construits, peuvent être, comme il a été dit, à flammes directes ou à flammes renversées; dans le four à flammes directes, celles-ci s'élèvent au sortir du foyer dans le laboratoire inférieur en se dirigeant directement vers la voûte pour passer par des orifices, qui y sont ménagés, dans le second laboratoire qu'en terme de métier on nomme le *globe*.

C'est en cet endroit que l'on donne, à 1000° environ, la première cuisson qui transforme la porcelaine crue en ce que l'on appelle le *dégourdi*. Dans ce parcours, les flammes frappent à l'instant où elles ont le plus d'intensité le bas des colonnes ou piles de cassettes, point où elles ont la plus grande charge à supporter; cette double action du poids et du feu le plus fort au bas des piles placées devant les foyers peut en amener l'affaissement et entraîner la chute des voisines, car les diverses piles, contenues dans un four, sont accotées les unes aux autres; dans ce cas, la journée entière peut être perdue.

C'est pour obvier à des accidents de ce genre et aussi pour donner à la flamme un plus long parcours dans le laboratoire inférieur qu'ont été imaginés les fours à flamme renversée. Dans les fours de ce type, la flamme se dirige, en sortant des alandiers, vers la voûte du laboratoire, qui n'est ici percée d'aucun orifice, puis elle redescend vers la sole où elle trouve des carneaux conduisant au laboratoire supérieur à l'aide de cheminées, ménagées dans les parois du four.

Les flammes ainsi dirigées n'attaquent pas, comme dans les fours à flamme directe, les piles par le bas, mais bien à la partie supérieure; on ne risque plus dès lors d'amener des effondrements, puisqu'en ce point les cassettes ne supportent qu'une faible charge.

Les avantages des fours à flamme renversée qui consistent en une meilleure utilisation du combustible, une plus grande régularité dans la cuisson et une plus grande stabilité dans l'enfournement, les ont fait rapidement adopter par l'industrie porcelainière.

Les fours à axe horizontal et à flamme directe se composent en général d'un seul laboratoire ayant la forme d'un demi-cylindre reposant sur le sol par deux génératrices; à une extrémité de ce demi-cylindre se trouve un alandier unique d'où s'échappent les produits de la combustion pour se rendre horizontalement vers la cheminée placée à l'autre extrémité. Ce genre de four, encore employé en Chine, n'est plus en usage en Europe pour la cuisson de la porcelaine.

Des tentatives ont été faites pour appliquer à la cuisson des porcelaines les fours continus chauffés par les gaz produits dans des gazogènes: mais, bien que ce genre de four ait été utilisé avec profit dans la métallurgie,

— 44. BRONGNIART. Traité des arts céramiques. 2-504. — (45) Polyt. J. Dingler. J. 154-55-

la fabrication du verre et celle des chaux et ciments, il ne s'est pas répandu dans l'industrie porcelainière. Un four continu pour la porcelaine, comprenant 22 chambres de 10 mètres cubes de capacité chacune chauffées par les gaz d'un gazogène, fonctionne cependant depuis 1871 à la Manufacture royale de Berlin. Un récent essai d'application de four continu, fait à Limoges, n'a pas conduit à un résultat satisfaisant.

Guisson. — Quels que soient les fours employés, le chauffage se divise toujours en deux phases distinctes : le *petit feu* et le *grand feu*. Le petit feu a pour but d'échauffer progressivement les objets enfermés dans les cassettes afin d'éviter les ruptures qu'un feu trop rapide ne manquerait pas de causer.

Lorsque, par le petit feu, le laboratoire a atteint une température, qui peut varier entre le rouge sombre et le rouge cerise, c'est-à-dire entre 600° et 1000°, on procède au grand feu. Le petit feu dure, en général, le tiers ou la moitié du temps total de la cuisson.

Pendant le grand feu, les alandiers, si l'on chauffe à la houille, sont remplis, autant que faire se peut, ou bien toute leur surface supérieure est couverte de petits bois fendus quand on emploie ce combustible; ils restent ainsi jusqu'à la fin de la cuisson. La température croit alors rapidement et si l'on ne charge pas les alandiers d'une façon exagérée, si le combustible est bien sec et disposé de manière à permettre le passage facile de l'air entre ses diverses parties, la fumée diminue, disparaît même quand on chauffe avec du bois et le four acquiert bientôt la température nécessaire à la cuisson. Suivant la capacité des fours, la cuisson dure de 20 à 60 heures.

Selon les effets qu'on cherche à produire dans une cuisson, on a besoin de pouvoir à volonté rendre l'atmosphère du four oxydante ou réductrice. On arrive à ce résultat en faisant varier le rapport de la section de la cheminée à celle des alandiers. Si la section des alandiers est petite par rapport à celle de la cheminée, l'air dominera dans les produits de la combustion et la flamme sera oxydante; si, au contraire, la section de la cheminée est petite par rapport à celle des alandiers, des gaz non brûlés resteront dans la flamme qui circule dans le four et l'atmosphère sera réductrice. L'expérience a établi qu'il suffit que l'atmosphère réductrice ou oxydante soit maintenue aussi longtemps que la porcelaine et sa couverte restent encore poreuses, non vitrifiées, pour que les objets subissent les effets de l'oxydation ou de la réduction; aussitôt que la vitrification est commencée, on peut, sans que les effets obtenus antérieurement par l'oxydation ou la réduction en soient modifiés, se rapprocher de l'allure neutre et atteindre ainsi la température nécessaire à la cuisson.

Effets de la cuisson sur les pâtes à porcelaine. — Sous l'influence de l'élévation progressive de la température les matières qui composent les pâtes à porcelaine, c'est-à-dire le kaolin, le feldspath et le quartz,

éprouvent les modifications suivantes : vers 750° le kaolin perd son eau de constitution, la pâte acquiert de la consistance et commence à prendre du retrait; vers 1000° , température du dégourdi, elle a pris environ le cinquième du retrait qu'elle prendra quand sa cuisson sera complète; entre 1150° et 1200° le feldspath qui commence à entrer en fusion attaque le quartz et le kaolin; cette action augmente en même temps que la température s'élève et quand la température de cuisson, qui varie suivant les porcelaines de 1500° à 1400° , est atteinte la pâte à porcelaine est devenue une matière vitreuse, translucide, et elle a pris alors de 14 à 16 pour 100 de retrait.

Hussak⁽⁴⁸⁾ a étudié, en examinant au microscope des lames minces taillées dans divers échantillons, les différentes modifications par lesquelles passe la porcelaine depuis les premières actions du feu jusqu'à cuisson complète.

Il a vu ainsi que, pendant la cuisson de la pâte, le feldspath fondu dissout peu à peu la kaolinite et le quartz en formant une masse vitreuse opacifiée par de fines aiguilles qui semblent être la sillimanite Al^3SiO^5 , masse qui constitue la porcelaine.

Pendant que la pâte à porcelaine se transforme ainsi, la couverte arrive peu à peu à fondre et à se répandre en couche uniforme à sa surface; pour que la glaçure de la porcelaine ait tout son éclat, il est nécessaire que son point de fusion soit de 80 à 100 degrés inférieur à celui de la cuisson de la pâte elle-même.

Après cuisson la porcelaine peut avoir deux aspects différents suivant l'atmosphère qui aura régné dans le four; si l'atmosphère est réductrice, les petites quantités d'oxydes de fer et de titane, qui sont toujours présentes dans les kaolins, seront à l'état de FeO et de Ti^2O^3 , alors la porcelaine aura une légère coloration bleu-verdâtre; si au contraire l'atmosphère est oxydante, le fer et le titane seront à l'état de Fe^2O^3 et TiO^3 et la coloration de la porcelaine sera légèrement jaunâtre.

Procédés de décoration. — Les divers procédés de décoration applicables à la porcelaine, ainsi qu'aux autres produits céramiques, peuvent être rangés en deux genres bien distincts; le premier comprend les procédés où les décorations sont cuites à la même température que la pâte elle-même, on le nomme le *grand feu*; le second est celui dans lequel les décorations sont appliquées sur les pièces émaillées, et cuites précédemment, c'est le *petit feu* ou *feu de moufle*.

Quel que soit le procédé de décoration employé, les matières qui peuvent donner des couleurs restent les mêmes; ce sont les oxydes métalliques qui sont aptes à colorer les silicates ou capables de donner des aluminates colorés. Ainsi l'oxyde de cobalt donne le bleu dans les silicates et les aluminates; l'oxyde de nickel produit des tons brun-jaune ou violâtre dans les matières vitreuses; l'oxyde de fer, Fe^2O^3 , et les ma-

riques de Brongniart 2-586. — (48) Communication particulière. — (49) Voer. B. Soc. Enc.,

tières qui en renferment telles que ocres, bols, terres de Sienne, battitures, etc., servent de base aux jaunes, rouges, rouges violâtres et bruns. quand le milieu où se fait la cuisson est réducteur, l'oxyde Fe^2O^3 passe à l'état de FeO et on obtient le ton bleu verdâtre connu sous le nom de *céladon*; l'oxyde de manganèse produit des jaunes, des bruns, des violets ou du noir; l'oxyde de cuivre, selon la nature du silicate dans lequel il se dissout, donne en milieu oxydant le bleu turquoise ou le vert émeraude, et produit en milieu réducteur un rouge vif; l'oxyde d'uranium est la base des jaunes verdâtres, et des jaunes bruns en feu oxydant et des gris et noirs en feu réducteur; l'oxyde chrome donne des tons verts qu'on modifie vers le bleu par adjonction d'oxyde de cobalt et d'alumine; combiné à d'autres corps, il engendre des couleurs diverses, ainsi le chromate de plomb peut donner du jaune ou du rouge orangé, le chromate de fer des bruns; si l'on calcine fortement un ou deux centièmes d'oxyde de chrome ajouté à un mélange d'oxyde d'étain et de chaux, on obtient la couleur que les Anglais nomment Pink⁽⁶⁶⁾ qui varie du rose au pourpre; si, comme le fit Ebelmen⁽⁶⁷⁾, on chauffe à la température de cuisson de la porcelaine 1 pour 100 de Cr^2O^3 avec de l'alumine on obtient une couleur rubis, avec un mélange de Al^2O^3 , de ZnO dans le rapport des spinelles $ZnO.Al^2O^3$, avec des traces de Cr^2O^3 il se forme une matière rouge orangé analogue à la gahnite. L'acide titanique, associé à plus ou moins d'oxyde de fer, comme on le rencontre dans le rutile, produit des tons jaunes ou orangés⁽⁶⁸⁾. L'oxyde d'antimoine, chauffé vers 800° , avec de l'oxyde de plomb, donne un jaune opaque connu sous le nom de jaune de Naples. L'oxyde d'étain sert à la préparation des blancs opaques. L'oxyde de zinc modifie la nuance des bleus de cobalt, des rouges de fer, des jaunes d'antimoine, etc. Le platine et l'oxyde d'iridium produisent dans les flux vitreux des couleurs qui varient du gris au noir. L'or donne, soit à l'état de pourpre de cassius, soit à l'état métallique, dissous dans des verres appropriés, les tons rose ou rubis dont on fait virer la nuance vers le jaune en y ajoutant des traces d'argent ou de chlorure d'argent.

De plus l'or, l'argent et le platine, réduits en poudres fines, s'appliquent sur les produits céramiques pour les orner de leur éclat métallique.

DÉCORATION AU GRAND FEU. — Au grand feu, la porcelaine peut être décorée : 1° par des pâtes colorées; 2° par des couleurs employées sous la glaçure; 3° par des couleurs posées sur la glaçure déjà cuite; 4° par des couvertes colorées juxtaposées; 5° à l'aide de solutions de sels des métaux capables de colorer la pâte; on donne le nom de *teinture* à ce dernier procédé.

Pour préparer une pâte colorée on fait entrer, dans sa composition, la matière colorante, en modifiant en même temps son dosage de façon à lui garder, malgré cette addition, le même coefficient de dilatation et la même température de cuisson que possède la pâte blanche sur laquelle elle

doit être posée ; la matière colorante est en général obtenue d'avance par une préparation spéciale qui a pour but de faire développer le ton que doit donner l'oxyde métallique, soit en le faisant dissoudre dans le feldspath comme pour le cobalt par exemple, soit en formant avec l'alumine un composé analogue aux spinelles, $MgAl^2O^4$ ou $ZnAl^2O^4$ qu'on colore par quelques centièmes d'oxyde, comme on le fait pour les roses obtenus avec le chrome.

Les couleurs sous couverte ne se distinguent à proprement parler des pâtes colorées qu'en ce qu'elles sont beaucoup plus riches en matières colorantes ; si les pâtes colorées doivent, pour avoir l'intensité voulue, être posées à une épaisseur de plusieurs millimètres, par contre, il suffit d'appliquer en couches très minces les couleurs sous couverte pour avoir le même effet ; ce qui permet de produire, à l'aide de traits très délicats, de fines décorations analogues à celles que les Orientaux exécutent en bleu avec tant d'habileté.

Les pâtes colorées, ainsi que les couleurs de grand feu, ne prennent pas par elles-mêmes le glacé de la porcelaine ; ce n'est que la glaçure dont on les recouvre, une fois le travail de décoration terminé, qui le leur fait acquérir. C'est ce qui a fait donner à ce genre de peinture le nom de *décoration sous couverte*.

Les couleurs de grand feu employées sur glaçure, qui sont constituées par des matières colorantes analogues à celles dont il vient d'être parlé, doivent être rendues légèrement fusibles par addition d'une petite quantité de couverte feldspathique.

Les pâtes colorées et les couleurs sur ou sous couverte de grand feu, composées de matières colorantes tenues en suspension dans la pâte ou dans une petite quantité de couverte de porcelaine, n'ont pas la transparence des verres colorés ; il n'en est plus de même des couvertes colorées qui sont de réels verres teintés dans leur masse, par quelques centièmes d'oxydes colorants. La préparation des couvertes colorées est des plus simples, il suffit en général de mélanger, sans les fondre, les éléments qui entrent dans leur composition. On introduit l'oxyde colorant en lui faisant prendre stœchiométriquement la place d'un autre oxyde de même nature faisant partie de la formule de la couverte incolore, de manière à lui garder la même formule chimique.

Certaines couvertes, destinées à produire des effets spéciaux, sortent du type de celles dont il vient d'être parlé, ce sont les couvertes cristallisées et les couvertes rouges colorées par le cuivre.

Les cristaux, dans les couvertes, sont obtenus soit par le zinc, comme à Sèvres (⁶⁹⁻⁷⁰ *), soit par l'oxyde de titane comme à Berlin (⁷⁰). La couverte dans laquelle se développent le mieux les cristaux zinciques ne contient plus d'alumine ; elle correspond à Sèvres environ à la formule $0,75 K^2O, 2,25 ZnO. 6SiO^2$.

G. Vogt, 146. — (⁶⁹) Polyt. J. Dingler. 212-352. — (⁷⁰) BRONGNIART. Traité des Arts céra-

Pour produire le rouge, il est nécessaire que le cuivre, qui donne cette belle couleur, se dissolve facilement dans la couverte qui lui sert de fondant, pour cela il faut qu'elle soit plus fusible qu'une couverte blanche ordinaire; on obtient ce résultat en ajoutant, dans la composition du flux vitreux, du borax, ainsi qu'on le fait à Sèvres⁽⁷¹⁾, ou en additionnant d'une couverte incolore de porcelaine un boro-silicate de baryte et de soude fondu⁽⁷²⁾, ou bien encore en y introduisant de l'oxyde de plomb comme le font les Chinois⁽⁷³⁾.

Le procédé de décoration qui porte le nom de *teinture* consiste à imprégner la pâte qu'on désire teinter avec une solution de concentration connue d'un sel d'oxyde colorant, azotate ou acétate, puis à chauffer, au rouge, la pièce ainsi préparée; sous l'action de la chaleur, l'azotate ou acétate se décompose et l'oxyde colorant reste disséminé dans toute la partie où la solution avait pénétré et lui communique la couleur qu'il est apte à produire.

DÉCORATION AU PETIT FEU. — FEU DE MOUFLE. — Ce mode de décoration, qui s'applique, comme il a été dit, aux poteries déjà cuites au feu de four, s'exécute de plusieurs manières. La décoration peut être faite sous émail, ou sur émail à l'aide de couleurs ou d'émaux. C'est aussi au feu de moufle que se font les dorures et les lustres métalliques.

La décoration sous émail s'exécute avec des matières colorantes analogues à celles employées au grand feu; mais ici, pour les faire adhérer sur la pièce déjà cuite, on les additionne, non plus de pâte ou de couverte comme précédemment, mais bien d'une quantité de silicate alcalino-plombeux, suffisante pour les fixer et les maintenir en place. Quand, par une première cuisson en moufle, elles sont fixées sur la pièce, on les recouvre d'une couche d'émail transparent qu'on fait glacer à une température de 900 à 950°. L'émail, qui entre en fusion, avive les couleurs, les recouvre d'une nappe transparente uniforme et leur donne tout leur éclat.

Les couleurs à peindre sur glaçure doivent renfermer une quantité de fondant telle qu'elles puissent se fixer et devenir brillantes par le seul fait de la cuisson en moufle. On arrive en général à ce résultat en composant ces couleurs de trois quarts d'un borosilicate alcalino-plombeux, par exemple, et d'un quart de matière colorante; dans ces conditions, le fondant est suffisant pour faire adhérer et glacer la couleur, mais insuffisant pour dissoudre totalement le principe colorant auquel il est mélangé; après cuisson, la couleur reste opaque, le fondant ne fait que fixer sur la glaçure de la pièce céramique les oxydes colorés qu'il tient en suspension, comme dans la peinture à l'huile ce véhicule fixe la couleur sur la toile du peintre.

Les principes colorants qui entrent dans la préparation de ces couleurs sont les mêmes que ceux indiqués précédemment. Les fondants ont des

compositions différentes suivant la couleur dans laquelle ils doivent entrer ; on doit les choisir de façon à ce qu'ils n'attaquent que le moins possible la matière colorante qu'on leur incorpore.

Les couleurs céramiques d'une même palette doivent avoir toutes la même fusibilité, acquérir en même temps leur ton et pouvoir en outre se mélanger entre elles. Des formulaires très complets pour la préparation de ces couleurs ont été publiés par Brongniart ⁽⁷⁴⁾ en France et par Waechter ⁽⁷⁵⁾ en Allemagne.

Les émaux se distinguent nettement des couleurs ; ce sont des verres transparents colorés par de faibles quantités d'oxydes colorants dissous dans leur masse, tandis que les couleurs ne sont que des matières fusibles tenant en suspension une forte proportion du produit colorant ; les émaux peuvent s'employer en épaisseur, les couleurs ne s'appliquent qu'en couches très minces. La nature chimique du verre, qui sert à composer un émail, a une influence marquée sur la coloration que peut lui communiquer un oxyde métallique. Ainsi un verre plombeux est coloré par l'oxyde Cu O en vert émeraude, un verre plombeux et alcalin donne avec le même oxyde le bleu turquoise, etc. On peut considérer comme types de verre plombeux et de verre alcalino-plombeux les deux compositions suivantes : $\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}^2$ et $\left. \begin{array}{l} 0,55\text{PbO} \\ 0,45\text{Na}^2\text{O} \end{array} \right\} 2,15\text{SiO}^2$; ces deux silicates peuvent suffire pour tirer des oxydes colorants tous les tons qu'ils sont capables de donner.

Les émaux ne se fixent pas sans accidents sur une pâte céramique quelconque, il est nécessaire, pour éviter la tressaillure ou l'écaillage, qu'il y ait accord de dilatabilité entre eux et la pâte. La pâte dure très alumineuse et cuite à haute température ne peut supporter des émaux alcalins parce qu'ils ont pour elle un trop grand coefficient de dilatation, tandis que la pâte tendre, très siliceuse et cuite à 1100° environ, d'une grande dilatabilité, peut supporter ces émaux alcalins qui sont ceux qui possèdent les tons les plus vifs et les plus limpides qu'on connaisse et acquérir, de ce fait, l'éclat qui a fait le succès de ce genre de porcelaine.

DORURES ET LUSTRES MÉTALLIQUES. — L'or, pour pouvoir être appliqué sur la porcelaine, doit être amené à l'état de poudre très fine ; on arrive à ce résultat par précipitation chimique ou par une pulvérisation mécanique. Pour que l'or reste fixé sur la pièce, après cuisson, on l'additionne d'un dixième de son poids d'un fondant qui est l'oxyde de bismuth ou le borate de plomb. Le platine et l'argent, réduits en poudre fine, peuvent être employés comme l'or dans les décorations céramiques.

Au sortir de la moufle où s'est faite la cuisson, l'or, ainsi que le platine et l'argent n'ont pas leur éclat métallique ; on le leur fait prendre en les frottant avec des pierres dures (agates ou sanguines) ; cette opération porte le nom de *brunissage*.

227-1882. — ⁽⁵⁵⁾ B. Soc. Enc., février 1807. — ⁽⁵⁶⁾ B. Soc. Enc., octobre 1808. — ⁽⁵⁷⁾ C. R.

L'or peut être obtenu directement avec son éclat métallique au sortir de la moufle ; pour cela on emploie une préparation spéciale nommée *or brillant*, dans laquelle ce métal est dissous à un état mal défini dans un mélange de baume de soufre et d'essences diverses. Salvétat⁽⁷⁶⁾ a émis l'opinion que l'or pourrait bien être dans cette préparation combiné à un mercaptan ; cette hypothèse semble plausible, quand on se rappelle que Anderson⁽⁷⁷⁾ a trouvé du mercaptan éthylique dans les produits de distillation du baume de soufre. L'or brillant permet d'étendre ce métal en couches excessivement minces ; c'est ce qui en fait le succès, bien que les dorures qu'il donne n'aient aucune résistance à l'usage.

Les lustres métalliques donnent des tons changeants passant du violet au rouge, du bleu au jaune, suivant l'angle sous lequel on les observe ; pour produire ces phénomènes, on dépose, à la surface des poteries, une couche métallique d'une très faible épaisseur qui donne alors toutes les colorations bien connues des lames minces. Les lustres sont de deux espèces bien différentes, les uns sont obtenus par la décomposition au rouge de résinates métalliques, les autres par transport, sous l'action de la chaleur, de cuivre ou d'argent à la surface de la pièce à décorer, opération qui s'opère par une sorte de cémentation. Ce dernier procédé est celui dont les Maures firent en Espagne un si brillant usage.

MOUFLES. — La cuisson des pièces décorées des couleurs, des émaux ou des métaux indiqués ci-dessus se fait dans des appareils nommés moufles. Les moufles ordinaires sont analogues à celles du chimiste, mais de dimensions beaucoup plus grandes, leur capacité atteint quelquefois 2 à 3 mètres cubes. Ce genre d'appareil est trop connu pour qu'il y ait lieu d'insister sur sa description.

Depuis quelques années, on tend à revenir à un genre de moufle, qui avait été en usage à Sèvres en 1751 ; c'est la moufle à feu continu ou à circulation. Un four à moufle continue se compose d'un tunnel rectiligne dans lequel circulent sur rails des wagonnets chargés des pièces à cuire. Au milieu environ de la longueur du tunnel se trouve un foyer, qui maintient continuellement ce point à la température nécessaire ; les wagonnets, entrés par une extrémité, s'avancent peu à peu vers le foyer en se chauffant ainsi progressivement ; ils y demeurent quelques minutes, puis s'en éloignent en se refroidissant peu à peu. Ces fours à moufles mobiles donnent, en comparaison des anciennes moufles, rapidité de production, meilleure qualité des couleurs et notable économie de combustible.

Porcelaines tendres. — Ces porcelaines sont nommées tendres parce que leurs glaçures sont plus facilement rayables par l'acier que celles des porcelaines dures et aussi parce qu'elles résistent moins à l'action d'une haute température, c'est ainsi qu'à la température de cuisson de la porcelaine dure elles sont complètement fondues.

Les porcelaines tendres sont toujours soumises à deux cuissons : dans

la première la pâte acquiert sa dureté, sa blancheur et sa transparence, mais reste sans glaçure; dans la seconde, qui se fait à température plus basse, on fait fondre à sa surface l'émail, toujours plombé, qui doit lui donner son éclat. Ces porcelaines se prêtent mieux à la production d'objets d'art que les porcelaines dures, mais elles sont inférieures à celles-ci pour les usages de la table et pour ceux du laboratoire, car elles sont facilement rayables et résistent mal aux changements brusques de température.

Porcelaine tendre anglaise. — La présence du phosphate de calcium dans la composition de cette porcelaine en est la caractéristique, aussi lui donne-t-on souvent le nom de porcelaine phosphatique.

Les matières premières qui entrent dans la préparation de la pâte de cette poterie sont : un kaolin argileux du Cornouailles (*Cornish clay*), un kaolin caillouteux ou pegmatite altérée (*Cornish stone* ou *granit*), quelquefois une petite quantité d'une argile plastique blanche et enfin des os calcinés qui apportent le phosphate de calcium. Il entre en outre, dans quelques compositions de cette pâte, de petites quantités d'une fritte spéciale, mais fort rarement.

La nature des os employés a, dit-on, une grande influence sur la beauté de la porcelaine, on préfère les os longs et creux des ruminants. Ces os viennent en général de l'Amérique du Sud; ils sont, avant d'être mis dans les pâtes, soumis à un dégraissage en les chauffant avec de l'eau sous pression, puis calcinés au rouge dans un courant d'air pour brûler les dernières traces de charbon et les rendre assez friables pour être facilement réduits en poudre impalpable. On a essayé de remplacer les os calcinés par des minéraux phosphatés naturels tels que l'apatite, ces tentatives ne semblent pas avoir donné des résultats satisfaisants.

Les proportions suivant lesquelles ces éléments finement broyés doivent entrer dans la composition de la pâte anglaise sont variables et du reste assez mal définis. Comme exemples extrêmes on peut citer les deux compositions qui suivent :

Kaolin argileux	51,0	41,0
Pegmatite altérée	26,0	0
Silex broyé	2,5	16
Os calcinés	40,5	43

On ajoute quelquefois, pour augmenter la plasticité, une petite dose d'argile plastique du Dorset, mais c'est au détriment de la blancheur de la pâte.

Couper a publié les analyses suivantes de porcelaines tendres anglaises cuites :

Si O ²	39,88	40,60	39,96
Al ³ O ³	21,48	24,15	24,65
Ca O	10,06	14,22	14,18
Mg O	—	0,45	0,51
(Ph O ³) ² Ca ³ + traces Fe O	26,44	15,52	15,39
Alcalis et pertes	2,16	5,28	5,79

⁶⁰) HOYESTADT. Jenaer. Glas. 235-1900. — ⁽⁶¹⁾ Analyses inédites. — ⁽⁶²⁾ SEGER. Gesammelte

Les procédés de façonnage de cette pâte sont les mêmes que ceux de la porcelaine feldspathique. Les pièces sont souvent supportées dans les caissettes en les entourant de sable fin.

La première cuisson, celle du biscuit, se fait à une température de 1200 à 1250° dans des fours verticaux à flamme renversée à un seul laboratoire. Le combustible, employé dans ces fours, est toujours la houille.

La seconde cuisson, c'est-à-dire celle de l'émail incolore ou vernis, se fait dans des fours analogues à ceux employés pour le biscuit, mais à une température moindre, soit à 1000° environ.

Pour préparer l'émail, dont la composition varie légèrement d'une fabrique à l'autre, on commence, par exemple, par fondre sans l'affiner un mélange de pegmatite, 54, borax, 54, craie, 17, silice, 15; on broye alors, en présence d'eau, 69 parties du verre ainsi obtenu avec 21 de céruse et 10 de pegmatite. C'est ce mélange à l'état de bouillie qui constitue l'émail prêt à être employé.

Comme le biscuit de porcelaine tendre est peu poreux, l'émaillage de cette porcelaine est assez délicat à bien exécuter.

Les différents modes de décoration, cités à propos de la porcelaine dure, s'appliquent très bien à la porcelaine anglaise; sur cette porcelaine à glaçure plumbeuse, les couleurs et les émaux prennent un grand éclat. Souvent, sur ces porcelaines, on applique les décors par impression: nous reviendrons sur ce procédé en parlant de la faïence fine. La cuisson des peintures se fait dans des moufles fixées chauffées à la houille.

La porcelaine phosphatique est un produit presque exclusif de l'Angleterre où elle fut mise en fabrication par Sprode vers 1800.

On rapproche souvent le *parian* de la porcelaine phosphatique, mais c'est à tort, car cette matière, composée de feldspath et de kaolin, n'est en réalité qu'une porcelaine dure riche en feldspath.

Porcelaine tendre à fritte. — Porcelaine tendre française. — Cette porcelaine, qui a eu un si grand succès en France pendant le XVIII^e siècle, n'a plus pour ainsi dire aujourd'hui qu'un intérêt historique.

Quand on entreprit la fabrication de la porcelaine tendre à fritte, on ne connaissait ni les kaolins, ni les feldspaths et le but que l'on se proposait était de faire une pâte solide blanche qui, cuite à température convenable, pût acquérir de la translucidité, recevoir une glaçure brillante; en un mot on cherchait à reproduire les porcelaines qui venaient de Chine et dont on ignorait totalement la composition.

Les procédés de fabrication de la porcelaine tendre française nous ont été communiqués par Hellot, membre de l'Académie des sciences, dans un manuscrit conservé à la Bibliothèque de Sèvres.

Trois matières entraient dans la confection de la pâte tendre: une fritte, c'est-à-dire un verre très incomplètement affiné, de la marne plus ou moins argileuse et de la craie.

La fritte était préparée en soumettant à une forte chaleur :

Cristal minéral (nitrate de potassium fondu)	440 livres.
Sel gris de Gabelle (chlorure de sodium impur)	146 —
Alun de roche	74 —
Soude d'Alicante (carbonate de sodium impur)	74 —
Gypse de Montmartre	74 —
Sable quartzeux de Fontainebleau	1212 —

Cette fritte était cuite sous la voûte du four rectangulaire à flamme directe qui servait à cuire les porcelaines façonnées ; la flamme, en sortant du foyer unique chauffé au bois, passait sous cette voûte avant de se rendre par une série de carneaux qui la traversaient dans le laboratoire, où étaient disposées les pièces à cuire.

La fritte, après cuisson, était broyée et lavée pour enlever l'excès des sels non entrés en combinaison avec la silice, puis pour composer la pâte on mélangeait 75 de cette fritte lavée, avec 12,5 de marne lavée et 12,5 de craie.

Le façonnage se faisait sur le tour ; par moulage, ou pour donner un peu de plasticité à la pâte qui n'en possédait presque aucune par elle-même, on y ajoutait des matières agglutinantes, colle de parchemin et savon noir ou gomme adragante.

C'est pour surmonter les difficultés du moulage et du tournage d'une pâte aussi peu plastique, qu'on inventa en 1790, à Tournay, le procédé de façonnage par coulage.

La cuisson des porcelaines se faisait dans le four rectangulaire à un étage, indiqué ci-dessus, à une température de 1100 à 1150°.

Les pièces, mises dans des caissettes faites d'argiles calcaires, étaient soutenues par des supports façonnés avec la même pâte que la pièce elle-même. Au sortir du four, les objets ayant la translucidité de la porcelaine, mais encore mats, étaient émaillés à l'aide d'un vernis alcalino-plombeux d'une composition très voisine du verre d'optique, connu sous le nom de flint-glass. Ce vernis se cuisait dans le four à une température de 900° environ.

La porcelaine tendre ainsi émaillée était alors décorée de couleurs et d'émaux venant pour la plupart de Venise. La cuisson des émaux et couleurs se faisait dans une moufle continue à circulation.

Aujourd'hui, à Sèvres, où l'on a repris cette fabrication délicate, on remplace la fritte ancienne par la poudre d'un verre très résistant aux

agents chimiques $3,70 \text{ SiO}_2 \left\{ \begin{array}{l} 0,551 \text{ CaO} \\ 0,236 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,235 \text{ Na}_2\text{O} \end{array} \right\}$ que Stas avait fait faire pour

l'usage de son laboratoire et l'on substitue la marne naturelle, de composition souvent variable, à un mélange d'argile plastique blanche avec de la craie. Ces matières sont additionnées entre elles de manière à garder,

(65) HUSSAK. Sprechsaal, n° 8, 1889. — (66) MALAGUTI. An. Ch. Ph. 69-455. — (67) EBELMEN.

à la pâte ainsi fabriquée, la même composition chimique que celle qu'elle avait au XVIII^e siècle et dont voici l'analyse :

PROVENANCE	Si O ²	Al ² O ³	Ca O	Mg O	K ² O	Na ² O	ANALYSTES
Porcelaine tendre de Sévres d'avant 1800	76,89	2,48	13,74	1,41	3,10	2,55	Vogt (78).
Porcelaine de Tournay. .	74,24	3,54	15,57	1,07	1,53	3,76	Faugeron (78).

Comme on le voit par ces résultats, la porcelaine tendre à fritte, qui ne contient que de petites quantités d'Al²O³, se rapproche bien plus de la composition d'un verre que de celle des produits céramiques proprement dits.

Grès céramique. — Les poteries de ce genre sont dures, sonores, légèrement vitrifiées dans leur masse et de ce fait imperméables aux liquides, sans le secours d'aucune glaçure; elles se rapprochent, par ces propriétés, beaucoup des porcelaines, il ne leur manque que la translucidité, et dans la majorité des cas la blancheur, pour leur être identiques.

Les grès se distinguent, en outre, des porcelaines, en ce qu'ils résistent en général moins bien qu'elles aux variations brusques de température.

On rencontre dans les grès-céramiques deux variétés : 1^o les grès composés obtenus par mélange d'argiles kaoliniques avec des matières feldspathiques qui les rendent légèrement fusibles; 2^o les grès naturels, formés d'argiles fusibles par elles-mêmes.

Les grès composés ont deux emplois principaux, ils servent, sous le nom de grès fins, à la fabrication d'objets de table, de vases d'ornement et d'autre part à la fabrication, beaucoup plus importante, des carreaux de dallage et de revêtement.

Grès fins. — Les grès fins sont surtout fabriqués en Angleterre où ils sont désignés sous des noms divers : *ironstone*, *white stone ware*, *white granite*, *stone china*, etc. Leur pâte se compose de kaolin, d'argile plastique cuisant blanc, de silex broyé et de roche feldspathique, telle que le *cornish-stone*, en quantité relativement grande. La présence d'argile dans cette pâte la rend plus plastique que la pâte à porcelaine et par conséquent d'un façonnage plus facile.

Ce grès, qui est blanc ou légèrement jaunâtre, ne se distingue des porcelaines feldspathiques que par le manque de translucidité.

Dans certains cas, ce genre de céramique ne présente qu'un faible glacé qu'on obtient en réglant la température de cuisson de façon à ce que la surface des pièces arrive, par commencement de vitrification de la pâte, à prendre un léger brillant sans le secours d'aucune glaçure; quelquefois on provoque cette vitrification superficielle en mettant, pendant

la cuisson, les objets dans des caissettes dont les parois sont enduites intérieurement de carbonate de potassium et d'oxyde de plomb. — Quelquefois les pièces, cuites en biscuit dans un premier feu, sont revêtues d'un émail feldspathico-plombeux analogue à celui de la porcelaine anglaise, qu'on fait glacer sur les pièces dans une seconde cuisson.

Les pâtes de grès fins peuvent être colorées en diverses nuances par addition, dans la composition, de petites quantités d'oxydes métalliques colorants.

La décoration de ces grès fins se fait fréquemment en rapportant des ornements en relief de pâtes de couleurs différentes de celle du corps de la pièce.

Les procédés techniques de la fabrication des grès fins sont si voisins de ceux de la porcelaine anglaise qu'il est inutile d'y insister davantage.

Carreaux de grès. — Le grès composé, utilisé à la fabrication des carreaux pour dallages, revêtements et mosaïques, est formé, comme le grès fin, d'un mélange d'argile plastique, de kaolin, de silex ou sable quartzueux et de matières feldspathiques ou autres, telles que laitiers métallurgiques, chaux, etc., mises en quantité suffisante pour amener après cuisson un commencement de vitrification dans la masse.

Les matières qui entrent dans la composition de ces grès peuvent être de moins belle qualité que celles employées pour les grès fins, surtout pour les dallages ou pavements monochromes ordinaires; mais, pour les dallages polychromes, qui exigent des pâtes colorées fraîches de ton, on est obligé de composer la pâte, qui leur sert de base, avec des matières premières aussi blanches que possible.

Le façonnage des carreaux peut être fait avec de la pâte molle ou avec de la pâte en poudre légèrement humectée; dans le premier cas, le façonnage se pratique dans un moule en plâtre dans lequel la pâte est comprimée à l'aide d'une presse à main; dans le second cas, celui de la pâte en poudre, l'ouvrier la place dans un moule en métal et la soumet à la forte pression d'une presse hydraulique ou d'une presse à vis et à volant.

Quand les carreaux doivent être incrustés de pâtes de diverses couleurs, la pièce de fond du moule en plâtre, quand on opère avec la pâte molle, porte en relief le dessin qu'on veut reproduire, de sorte que la pièce moulée reproduit en creux ce même dessin. Les creux de ce dessin sont alors remplis avec des barbotines épaisses colorées d'après les données du modèle qu'on veut reproduire.

Ce procédé est assez lent, aussi préfère-t-on en général opérer avec les poudres qu'on dépose dans les alvéoles d'un moule formé par un ruban métallique plié et contourné verticalement suivant tous les traits du dessin à reproduire. On soumet ensuite les poudres, ainsi disposées, dans le moule à la pression de la presse hydraulique après avoir enlevé le réseau métallique.

Les poudres de pâte, employées dans ce travail, sont toujours légèrement humides. Les carreaux, après avoir été séchés, sont mis dans les cassettes en les superposant les uns sur les autres au nombre de 5 à 6, puis placés dans le four. Les fours, employés dans ce genre de fabrication, sont à axe vertical, à flamme renversée et chauffés à la houille; beaucoup de fabricants de grès adoptent maintenant l'usage des fours continus.

Les carreaux de pavement ne sont pas émaillés pour ne pas les rendre glissants au pied.

Les carreaux de grès pour revêtements verticaux sont fabriqués de même, mais ils sont recouverts d'une glaçure qu'on applique directement sur les pièces crues, ce qui évite une double cuisson.

Grès naturels. — Ces grès servent à la fabrication des cruchons, des cuiviers, des touries, des tuyaux, etc., et aussi à celle des matériaux de construction et de décoration des édifices.

Les argiles naturelles qui donnent directement par cuisson du grès sont assez répandues tant en France qu'en Allemagne; elles sont riches en silice, elles contiennent des quantités notables d'alcalis et des quantités assez variables d'oxyde de fer, de chaux et de magnésie, comme on peut le voir d'après les analyses qui suivent :

PROVENANCE	Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ti O ²	Ca O	Mg O	K ² O	Na ² O	H ² O	ANALYSTES
St-Amand-en-Puisaye	67,31	20,56	1,01	0,82	0,23	0	1,82	0,38	6,75	G. Vogt ⁽⁷⁹⁾ .
Rambervillers. . . .	60,81	23,48	2,65	»	0,22	1,59	5,33	0,39	5,52	G. Vogt ⁽⁷⁹⁾ .
Hœhr près Cologne..	70,12	21,43	0,77	»	»	0,39	2,62	»	4,92	Segor ⁽⁸⁰⁾ .
Eberlhahn près Cologne	60,76	26,84	0,99	»	0	0,52	3,65	»	7,26	Segor ⁽⁸⁰⁾ .
Bendorf près Cologne	78,22	14,92	0,47	»	traces	0,34	3,06	»	6,55	Segor ⁽⁸⁰⁾ .
Sarreguemines	58,92	20,97	11,14	»	0,18	0,17	2,79	0,91	6,70	Faugeron ⁽⁸¹⁾ .

Les pâtes à grès peuvent quelquefois être faites d'une seule argile, mais le plus souvent elles sont composées de deux argiles, l'une relativement grasse, l'autre fortement siliceuse: on les mélange intimement à l'aide de malaxeurs après les avoir rendues pâteuses par une quantité convenable d'eau.

Ces grès sont tantôt gris clair, gris perle comme ceux de Cologne ou de Saint-Amand-en-Puisaye, tantôt brun rouge plus ou moins foncé comme ceux de Beauvais ou de Bayeux.

Le façonnage se fait soit à la main libre comme pour les grands cuiviers et jarres, soit à l'aide des moules en plâtre comme pour les éviers et les pièces de construction, soit sur le tour comme pour les bouteilles et cruchons. Les tuyaux se fabriquent en faisant passer la pâte par une filière sous l'action d'une forte pression obtenue mécaniquement.

La glaçure des grès peut être obtenue en recouvrant la pièce crue d'une couche feldspathico-calcaire analogue à celle employée pour la porcelaine, ou bien composée avec des laitiers de hauts fourneaux, des basaltes ou des laves; quelquefois elle est appliquée au petit feu sur les pièces cuites; alors, elle est plumbeuse. Mais le plus fréquemment la glaçure est produite par un procédé tout spécial au grès que l'on nomme *salage*. Pour appliquer ce procédé, on projette dans le four à la fin de la cuisson du sel marin (environ 1 kg par mètre cube de four); sous l'action de la forte température qui règne à cet instant et sous celle de la vapeur d'eau présente, la silice décompose le sel, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme, à la surface des pièces, un silicate d'aluminium et de sodium qui lui donne après refroidissement le glacé désiré. Ce procédé de vernissage réussit d'autant mieux que la pâte du grès est plus riche en silice.

La cuisson des grès se fait presque toujours en une seule opération, à une température de 1200° à 1300°.

Les appareils, employés à cuire le grès, ont été longtemps des fours couchés à un seul foyer alimenté avec du bois; ils sont maintenant en général remplacés par des fours verticaux à foyers multiples et à flamme renversée, chauffés à la houille; on tend même à substituer à ceux-ci les fours continus à chambres multiples qui ont l'avantage de profiter des calories accumulées dans une chambre qui vient d'être cuite, pour réchauffer l'air qui doit servir à entretenir la combustion dans la chambre qui est en cuisson et aussi d'utiliser les calories qui échappent avec les gaz qui sortent de cette chambre, pour commencer à réchauffer et à cuire les objets contenus dans les chambres suivantes. Ce genre de four continu, alimenté par des foyers directs ou par des gazogènes, se répand depuis quelques années dans les usines céramiques qui ont de grandes quantités de produits à fabriquer.

POTERIES A PATE PERMÉABLE

Les caractères communs des produits de cette classe sont d'être poreux, plus ou moins rayables par l'acier, de happer à la langue et de présenter dans leurs cassures un aspect terreux.

Première division. Faïences fines. — La première division de cette classe comprend les faïences fines qui sont caractérisées par une pâte opaque, blanche ou légèrement jaunâtre, à texture fine, difficilement rayable par l'acier, sonore; leurs glaçures transparentes, relativement dures, sont faites d'un verre alcalin et plumbeux, contenant en général de l'acide borique et de l'alumine.

La cuisson de la faïence fine se fait en deux opérations, dans la première on cuit la pâte entre 1200° et 1300°; dans la seconde, on fond à sa surface l'émail à une température de 1000° à 1100°.

31 mars, 7 avril 1888. — (72) SEGER. Gesammelte Schriften, 588. — (73) G. VOGT. B. Soc.

Plusieurs variétés de faïences fines ont été et sont encore fabriquées. Les principales sont : 1° la faïence fine connue sous le nom de *terre de pipe*; sa pâte est composée d'argile plastique blanche (40 pour 100), de silix calciné (40 pour 100) et de craie (20 pour 100), on y ajoute quelquefois une fritte alcaline ou du verre pulvérisé; sa glaçure est faite de silix, minium, borax, carbonate de potassium et craie, auxquels on ajoute parfois du feldspath. La température de cuisson de la terre de pipe est de 950° à 1000°, l'émail se cuit à la même température; 2° celle désignée sous le nom de *cailloutage*; il n'entre dans la composition de cette pâte en plus de l'argile plastique blanche que du silix broyé, sa glaçure est d'une composition analogue au cristal, riche en oxyde de plomb, nommé *flint glass*. Cette pâte se cuit à 1150° environ et son émail vers 800°; 3° la faïence fine dure ou feldspathique dont la pâte est formée d'un mélange d'argile blanche plastique, de kaolin, de silix broyé et de feldspath et la glaçure composée de borax, kaolin, craie, feldspath, silix et minium. La cuisson de la pâte de la faïence feldspathique se fait, suivant sa composition, de 1200° à 1250°, celle de sa couverte de 975° à 1000°.

La faïence feldspathique est, des trois qui viennent d'être citées, de beaucoup la plus importante, parce que sa pâte est plus blanche et plus dure, et son vernis, moins plombé et plus alumineux, par conséquent plus résistant.

Les formules de faïence fine qu'on trouve dans les traités spéciaux sont aussi nombreuses qu'obscurées; pour avoir une idée de la composition de cette faïence, le mieux est de s'en rapporter aux analyses qui ont été faites par Seger⁽⁸¹⁾.

PROVENANCE	Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ca O	Mg O	K ² O	Na ² O	CO ²	H ² O + C	TOTAL
A Fabrication française.	61,71	26,69	1,44	traces	0,06	1,50	—	0	9,24	100,14
B Choisy-le-Roi	67,45	21,59	0,59	0	0,51	1,92	0,24	0	7,23	99,55
C Fabrication belge	65,92	23,62	0,59	traces	0,22	1,48	0,60	0	7,24	99,57
D Fabrication belge	61,70	27,01	0,61	0,65	0,25	1,32	0,67	0	8,11	100,52
E Fabrication allemande	64,25	21,46	0,54	2,58	traces	1,97	1,05	1,99	6,12	99,74

De l'analyse rationnelle par l'acide sulfurique, Seger conclut que ces pâtes sont composées comme il suit :

PROVENANCE	MATIÈRES	QUARTZ	FELDSPATH	CRAIE
	ARGILEUSES			
A Fabrication française.	67,75	24,63	7,64	0
B Choisy-le-Roi	53,61	36,66	9,75	0
C Fabrication belge	38,56	30,36	11,08	0
D Fabrication belge	68,79	27,38	5,85	0
E Fabrication allemande	51,97	34,50	9,16	4,57

Enc., avril 1900. — (76) BRONGNIART. Traité des Arts céramiques 2-551. — (75) WEGHTER. An.

Sous la désignation de matières argileuses se trouvent réunis le kaolin et l'argile plastique qui sont tous deux solubles dans l'acide sulfurique; le rapport suivant lequel ils entrent dans la pâte dépend de la blancheur et de la plasticité de chacune de ces matières argileuses; en moyenne, on peut admettre qu'il entre dans la pâte autant d'argile plastique que de kaolin.

Le façonnage de la faïence fine est plus facile que celui de la porcelaine parce que la présence d'argile dans sa composition augmente notablement la plasticité de sa pâte. Les procédés de travail, qui ont été indiqués pour la porcelaine, s'appliquent aussi à la faïence.

Après dessiccation complète des pièces façonnées, on les place dans les cassettes où elles peuvent être mises les unes dans les autres, puisqu'elles sont cuites d'abord sans aucune glaçure; on leur fait alors subir la première cuisson, dite cuisson en biscuit. Après cette cuisson, la pâte dure, sonore et encore poreuse, est recouverte d'émail; pour cela on trempe les pièces dans un lait clair d'émail tenu en suspension dans l'eau.

La préparation de l'émail, dans lequel il entre du feldspath, du silix broyé, du borax, du carbonate de sodium, du kaolin, de la craie et du minium ou de la céruse, comprend deux opérations distinctes: dans l'une, on fond une fritte, dans la seconde, on broie cette fritte avec une partie des produits indiqués ci-dessus non fondus.

La fusion de la fritte a pour but de rendre insolubles dans l'eau le borax et le carbonate de sodium en les combinant à la silice et au feldspath; la fritte contient en général toutes les matières, sauf le minium ou céruse qu'on n'ajoute en quantité voulue qu'au moment du broyage de la partie frittée; au point de vue de l'hygiène des ouvriers chargés de se servir de cet émail, cette pratique, qui laisse le composé de plomb non combiné, est mauvaise.

Les formules d'émail, données dans les traités techniques, sont très nombreuses; par contre, les analyses publiées de ce genre d'émail sont rares; cependant Seger⁽⁶³⁾ a donné la composition suivante de la glaçure de Choisy-le-Roi:

Si O ²	Al ² O ³	Ca O	K ² O	Na ² O	H ² O + C O ²	Pb O	B ² O ³
49,20	12,03	4,41	1,94	2,91	5,28	20,98	5,25

nombre qui conduisent à la formule stœchiométrique 3,47 SiO². 0,52 B²O³. 0,49 Al²O³. RO, dans laquelle R représente l'ensemble des bases autres que les sesquioxydes.

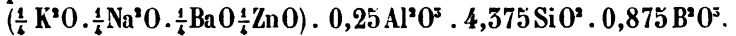
Cet émail doit être cuit environ à la température de fusion de l'or (1065°).

Pour éviter l'emploi de l'oxyde de plomb dont les poussières sont nuisibles à la santé des ouvriers, on a cherché à lui substituer d'autres

Chem. Pharm. Lieb. 68-1845. — (76) BRONGNIART. Traité des Arts céramiques 2-723. —

bases; Seger⁽⁶⁵⁾ le remplace par la baryte et la formule qu'il donne est alors : $0,5 \text{BaO} \cdot 0,5 \text{Na}^2\text{O} \cdot 0,2 \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5,5 \text{SiO}^2 \cdot 0,5 \text{Bo}^2\text{O}^3$.

Heinecke⁽⁷⁾ substitue au plomb et au calcium le zinc et le baryum et compose alors l'émail suivant la formule :



Une glaçure de formule : $5 \cdot \text{SiO}^2 \cdot \text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot 0,5 \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 0,4 \text{Na}^2\text{O} \cdot 0,6 \text{CaO}$. essayée à Sèvres a donné des résultats satisfaisants. Ces émaux sans plomb n'ont pas jusqu'ici été adoptés par l'industrie.

Les fours pour faïences fines ont la forme d'un cylindre surmonté d'une calotte sphérique; ils sont chauffés par des alandiers multiples alimentés par la houille; ils sont à flamme renversée; ces fours n'ont qu'un étage. A l'origine de la fabrication des faïences fines, les fours n'avaient que 40 à 50 m³ de capacité, aujourd'hui ils arrivent à un volume de 120 et même 150 m³: ce sont là des dimensions dangereuses pour une bonne fabrication; il est presque impossible d'avoir, dans un aussi grand espace, la régularité de cuisson nécessaire pour obtenir de bons produits non sujets à la tressaillure ou à l'écaillage de la glaçure, accidents que peuvent provoquer, comme on le sait, de faibles écarts de température de cuisson.

Les fours à cuire la glaçure sont de même construction que ceux employés pour le biscuit.

Les fours continus à chambres multiples sont depuis quelque temps en usage dans l'industrie de faïence fine et, dans ces dernières années, on a dans quelques fabriques appliqué à la cuisson de la glaçure et à celle du biscuit des fours continus à sole mobile. Ce genre de four, que Faugeron a construit dans les usines de Creil et Montereau, dont il dirige la fabrication, se compose d'un long tunnel de près de 50 mètres de long dans lequel peuvent circuler sur rails des wagonnets à plancher réfractaire sur lesquels sont placés les cassettes renfermant les objets à cuire. Vers le milieu de ce tunnel se trouve un espace chauffé à la température nécessaire pour cuire la faïence, soit par des alandiers, soit par un gazogène. Les wagonnets qui ont environ 1^m,50 de long, 1 mètre de large et 2 mètres de haut, chargés des objets à cuire, entrent par une extrémité du tunnel et sont poussés peu à peu vers l'espace où la température est la plus élevée; ils s'échauffent ainsi progressivement jusqu'à atteindre la température nécessaire à leur cuisson; quand cet effet est acquis, ils continuent à s'avancer vers la sortie du tunnel et, pendant ce trajet, ils sont refroidis méthodiquement par de l'air qui passe à leur surface et qui s'échauffe ainsi fortement avant d'aller entretenir la combustion dans les alandiers ou de servir à brûler les gaz provenant du gazogène. Les fours de ce système apportent une grande économie dans la dépense en combustible.

On a construit aux faïenceries de Digoin un four continu à sole circu-

(77) GERHARDT. *Traité* 2-626. — (78) Analyses inédites du Laboratoire de Sèvres. — (79) Vogt. B.

laire mobile dû à Sturm et basé sur des principes analogues.

Tous les procédés de décoration connus sont applicables à la faïence fine; le plus fréquemment employé industriellement est le procédé de décoration par l'impression sous émail et aussi sur émail. Voici, à grands traits, la façon d'exécuter ce mode rapide de décoration. Sur une feuille de papier fin, solide et non collé, mais imprégné d'une mixtion, susceptible de se détremper dans l'eau (amidon ou gélatine) on imprime les couleurs céramiques incorporées dans une huile poissante à l'aide de plaques de cuivre ou de zinc gravées en taille-douce, ou de cylindres gravés analogues à ceux utilisés pour l'impression des étoffes.

Pour ce genre de travail, les planches ou les cylindres doivent être gravés plus profondément que les impressions ordinaires sur papier. Le tirage des épreuves se fait à la presse. Quand on se sert de cylindres gravés, on en accouple plusieurs sur la même machine de façon à pouvoir, en une seule fois, imprimer toutes les couleurs nécessaires pour reproduire un dessin donné.

Les procédés de la chromo-lithographie sont aussi appliqués à l'impression des épreuves destinées à transporter les décorations sur les objets céramiques; mais l'impression sur pierre ne permet pas d'obtenir l'épaisseur de couleur indispensable pour une bonne décoration sur biscuit; aussi ce procédé est-il presque exclusivement réservé à l'impression sur glaçure.

Quand les épreuves imprimées à l'huile grasse sont terminées, on les applique sur la pièce en les comprimant fortement contre elle, pour bien assurer l'adhérence des couleurs sur le biscuit; puis on enlève le papier après l'avoir mouillé, les couleurs restent fixées sur la pièce par l'huile grasse; on porte les pièces à la température du rouge dans des mouffles, dites à dégraisser, pour brûler les matières grasses contenues dans les couleurs qui empêcheraient la glaçure délayée dans l'eau de se fixer sur elles pendant l'émaillage. Les pièces ainsi préparées sont alors trempées dans la glaçure, puis soumises à la température du four à cuire l'émail.

Aux mouffles intermittentes et fixes en usage jusqu'ici pour dégraisser les pièces imprimées ou pour cuire les décors sur glaçure, se substituent aujourd'hui presque partout les mouffles continues à circulation.

Deuxième division. — Les poteries de la 2^e division de cette classe ont une pâte généralement calcaire, opaque, plus ou moins colorée en rouge, à texture lâche, rayable par l'acier, à cassure terreuse, plus ou moins sonore: elles peuvent rester mates ou être recouvertes de glaçures transparentes ou opaques. Leur cuisson qui se fait de 800° à 1000° est simple la plupart du temps.

Dans cette division se rangent : 1° les faïences ordinaires, y compris la majolique; 2° les poteries communes proprement dites; 3° les terres

cuites comprenant les briques et matériaux de construction, les tuyaux.

Faïences ordinaires. — Ces faïences portent souvent le nom de faïences stannifères à cause de la présence de l'étain dans leurs glaçures.

La faïence stannifère, qui a servi, pendant plusieurs siècles, à produire les belles poteries d'art italiennes, françaises et allemandes, la vaisselle de table, les vases d'usage domestique ainsi que les poêles, les cheminées et les revêtements architecturaux, a beaucoup perdu de son importance depuis l'apparition de la porcelaine et de la faïence fine; aujourd'hui son emploi se trouve presque limité à la fabrication des poêles et des revêtements et à celle de reproductions, plus ou moins réussies, des beaux vases et autres objets d'ornementation qui firent la réputation des célèbres fabriques de Faenza (origine du nom de faïence), de Pessaro d'Urbino, de Rouen, Nevers, Strasbourg, Marseille, Delft et de tant d'autres.

Le nom de majolique qu'on applique aux faïences décorées dérive de celui de l'île Majorque où les Arabes fabriquèrent d'abord ce genre de céramique, qu'ils répandirent ensuite en Italie.

Aujourd'hui, on appelle majoliques tous les objets d'ornementation décorés, qu'ils soient en faïence ordinaire comme à l'origine ou qu'ils soient en faïence fine ainsi que cela se présente souvent maintenant.

Les procédés de fabrication de la faïence ordinaire et de l'ancienne majolique se ressemblent beaucoup; cependant la majolique a généralement une pâte plus fine.

La pâte est composée d'argile plastique, plus ou moins calcaire par nature, de marne argileuse et de sable; pour la majolique ces argiles sont lavées afin d'augmenter la finesse de la pâte.

La teneur en carbonate de chaux dans la pâte varie de 10 à 25 pour 100.

Les analyses suivantes, faites au laboratoire de Sèvres⁽⁸²⁾, indiquent les compositions que peuvent avoir ces pâtes à faïence après cuisson.

FAÏENCE	Si O ²	Al ² O ³	Ca O	Mg O	Fe ² O ³	CO ² ET PERTES
de Lucca della Robia	49,65	15,2	22,40	0,17	5,70	8,58
de Manisès (Espagne)	54,71	18,80	19,69	traces	2,20	4,60
de Delft.	49,07	16,19	18,01	0,82	2,82	15,09
de Perse.	48,54	12,05	19,25	0,50	3,14	16,72
de Nevers	56,49	19,22	14,96	0,71	2,12	6,50
de Rouen	47,96	15,02	20,24	0,44	4,07	12,27
de Paris.	61,50	12,99	16,24	0,15	5,01	6,10

Si dans ces analyses on ne voit pas figurer d'alcalis c'est qu'on en a négligé le dosage, car il n'existe pas d'argile qui en soit exempte.

L'émail blanc opaque qui recouvre ce genre de poteries est composé d'oxyde d'étain, d'oxyde de plomb, de silice et de carbonate de sodium;

Laboratoire de Sèvres. — ⁽⁸²⁾ SEGER. Gesammelte Schriften, 440. — ⁽⁸⁵⁾ SEGER. Gesammelte

on remplace souvent la silice par un sable quartzeux contenant de l'alumine et des alcalis en petites quantités, par exemple, le sable de Decize (Nièvre).

On introduit en général les oxydes de plomb et d'étain réunis sous forme d'une poudre jaunâtre qui porte le nom de *calcine*. On obtient cette calcine en chauffant à l'air jusqu'à oxydation complète l'étain et le plomb fondus ensemble.

L'émail blanc peut être coloré, en lui ajoutant de 2 à 5 pour 100 des oxydes métalliques colorants.

L'émail blanc ou coloré, finement broyé et tenu en suspension dans l'eau à l'état de bouillie claire, s'applique sur les pièces par immersion ou par aspersion.

Les analyses de divers émaux stannifères donnent :

Si O ²	Pb O	Sn O ²	Al ³ O ⁵	Fe ² O ⁵	Ca O	Mg O	K ² O	Na ² O	AUTEURS
45,5	25,6	15,6	1,7	0,5	3,8	1,6	10,0		Knauss ⁽⁸⁶⁾ .
41,48	25,75	25,84	4,37	0,29	0,66	traces	1,94	3,95	Aron ⁽⁸⁷⁾ .
40,71	51,41	17,11	3,79	0,57	1,19	0,10	0,64	4,66	Aron ⁽⁸⁷⁾ .
44,96	26,92	15,66	5,12	»	0,51	0,25	»	6,11	Seger ⁽⁸⁸⁾ .

On emploie quelquefois sur la faïence ordinaire des glaçures transparentes : elles sont en général composées de silice, d'oxyde de plomb et souvent d'une certaine quantité d'argile. Pour un émail très fusible, on prendra un verre correspondant à PbO ; 1,5SiO², pour un émail moins

fusible ; $\left\{ \begin{array}{l} 0,1K^2O. \\ 0,2CaO ; 0,5Al^3O^5 ; 5SiO^2. \end{array} \right.$ En remplaçant dans cette seconde

formule tout ou partie de 0,2CaO par un oxyde métallique approprié, on obtiendra des glaçures colorées.

Le façonnage de la faïence ordinaire se fait par tournage ou moulage.

La cuisson est double ; on cuit d'abord les pièces en biscuit, puis on les recouvre d'émail et on le fait glacer dans une seconde cuisson à une température légèrement supérieure à celle de la première.

La décoration de la faïence ordinaire peut se faire soit sur l'émail cru avant la seconde cuisson dans le four, soit sur l'émail déjà cuit ; elle se fait alors au petit feu de moufle.

Les faïences italiennes étaient décorées d'une façon un peu différente ; les peintures se faisaient sur l'émail cru avec des couleurs délayées à l'eau ; puis, la décoration terminée, on répandait sur la pièce une couche de glaçure transparente et l'on cuisait. Le décor se trouvait ainsi entre deux glaçures.

Schriften, 469 et 504. — ⁽⁸⁶⁾ HEINECKE. Jahresbericht Techn. 657-1884. — ⁽⁸⁸⁾ BRONGNIART.

Faïence pour poêles et panneaux de cheminées. — La fabrication de ce genre de faïence se rapproche beaucoup de celle dont il vient d'être question ; elle s'en distingue cependant assez nettement parce que le but, que l'on veut atteindre, se complique pour cette faïence de la condition de résister sans se briser aux changements de température auxquels les poêles et les cheminées d'appartement sont sujets. Pour qu'une faïence destinée à un poêle soit bonne, il faut tout à la fois qu'elle résiste aux variations assez brusques de température et qu'elle soit à l'abri du fendillement de son émail, défaut bien connu sous le nom de gerçure ou tressaillure. Quand on compose la pâte pour éviter la tressaillure, on obtient un produit qui supporte mal les variations de température ; ainsi les pâtes dans lesquelles il n'y a pas de calcaire résistent convenablement à la chaleur, mais, sur elles, l'émail se gerce ; d'autre part les pâtes calcaires, qui se brisent quand on les échauffe brusquement, supportent l'émail sans tressaillures. Dans les recherches qu'on a faites pour résoudre ce problème, qui semble insoluble, on a admis comme immuable la composition de l'émail opaque et l'on n'a modifié que celle de la pâte ; on eût sans doute mieux fait de changer l'émail de façon à diminuer son coefficient de dilatation pour arriver à le fixer sans tressaillures sur la pâte qui résistait bien aux variations de température.

L'analyse de ces pâtes a donné à Barral⁽⁸⁶⁾ les nombres qui suivent :

	Si ² O	Al ² O ³	Ca O	Mg O	Fe ² O ³
Pâte sableuse. . .	74,0	22,1	1,6	0,5	0,7
Pâte calcaire. . .	56,3	26,6	14,7	»	1,3

La préparation de la pâte se fait ici par trempage et malaxage des matières premières qui la composent ; le façonnage s'effectue par le moulage à la croûte dans des moules en plâtre.

Le four est rectangulaire à flamme directe, presque identique à celui qui a été décrit à propos de la porcelaine à fritte, il est chauffé au bois. Les procédés de décoration suivis ici et leur mode de cuisson sont analogues à ceux que nous avons décrits précédemment.

Poteries communes. — Les poteries communes servent à des usages variés : les unes sont destinées à ne subir aucun changement brusque de température comme les cuiviers, les jarres, les écuelles, les terrines, pots à fleurs, les amphores, les vases d'ornement, etc. ; les autres, au contraire, doivent pouvoir sans se briser résister à des écarts notables de température, ce sont les ustensiles de cuisine, marmites, casseroles, moules à gâteaux, etc. Aussi retrouve-t-on ici les deux genres de fabrications indiqués ; pour les premières, la pâte est composée d'argile ordinaire, de marne argileuse et de sable siliceux ; pour les secondes, qui sont exposées au feu des foyers de cuisine, elles doivent être peu calcaires

Traité des Arts céramiques 2-23. — (86) Polyt. J. Dingler 155-256. — (87) Thonzeitung, n° 2. 1872.

et contenir plus de sable; on considère, comme les meilleures proportions pour faire une bonne pâte à feu, 70 d'argile et 30 de sable fin. Ces pâtes doivent être fines et malaxées avec soin.

La cuisson est, dans la plupart des cas, simple; la température qu'on atteint pour cette opération est comprise entre 800° et 900°. Les fours sont ordinairement analogues à ceux qui servent à la faïence ordinaire, mais ici le combustible utilisé est fréquemment la houille; les usines de grande production emploient maintenant pour cuire les poteries communes des fours continus chauffés à la houille.

Le façonnage se fait sur le tour et en général n'exige aucun autre outil qu'un simple gabarit, qui sert de guide à l'ouvrier.

Le séchage des pièces se fait le plus souvent dans le local même où l'ouvrier les tourne.

Les poteries communes peuvent être mates, lustrées, engobées ou recouvertes d'une glaçure transparente.

On obtient les poteries lustrées, en polissant la surface de la pièce, un peu avant dessiccation complète, avec un outil dur; le poli, ainsi acquis, subsiste sur la pâte après cuisson; les poteries engobées sont faites en plongeant les pièces crues, qui peuvent être jaunes, rouges ou brunes suivant la nature de l'argile qui a servi à les fabriquer, dans une barbotine de pâte d'une autre couleur, blanche le plus souvent; en enlevant cette couche de pâte superficielle jusqu'à retrouver la pâte du dessous en suivant l'ordonnance d'un dessin, on produit des décorations d'un effet tout spécial. Les pâtes qui servent d'engobes sont assez délicates à préparer pour leur donner les qualités nécessaires afin qu'elles se fixent sans accidents, pendant le séchage et la cuisson, sur la pâte qu'elles recouvrent.

La glaçure des poteries communes est transparente et à base de plomb; elle est souvent préparée d'une façon désastreuse pour la santé de l'ouvrier, qui l'applique sur les vases et pour celles des personnes qui les emploient pour faire cuire leurs aliments; en effet, on se contente le plus souvent de recouvrir simplement la pâte de galène ou de litharge pulvérisée ou encore d'un mélange finement broyé de litharge, d'argile et de sable; dans l'un et l'autre cas, l'oxyde de plomb du mélange, pour l'ouvrier, et l'oxyde de plomb non transformé en silicate stable qui reste fondu à la surface de la pièce, pour celui qui en fait usage, peuvent exercer toute leur action délétère sur la santé. Ces procédés défectueux de faire la glaçure devraient absolument être interdits.

Sans vouloir prohiber l'emploi de l'oxyde de plomb dans ces glaçures, car il serait sans doute assez difficile de préparer, sans cet oxyde, un vernis fondant à la faible température qu'on a coutume d'atteindre dans cette fabrication, on pourrait exiger que toutes les glaçures dans lesquelles il entre de l'oxyde de plomb fussent complètement vitrifiées

— (88) SZEGA. *Gesammelte Schriften*, 875. — (89) BRONGNIART. *Traité des Arts céramiques* 2-73.

avant de les mettre en usage et composées de façon à répondre à un silicate aussi résistant que possible à l'action des substances acides qui entrent fréquemment dans la préparation des aliments.

Terres cuites. Briques, tuiles, matériaux de construction. — L'industrie des terres cuites, qui longtemps s'était contentée des procédés anciens de malaxage de la terre au pied, de façonnage à la main et de cuisson dans les fours les plus primitifs, a été amenée dans ces cinquante dernières années à adopter, pour produire vite, en grande quantité et à bas prix, les procédés mécaniques de préparation et de façonnage de la pâte et les modes de cuisson les plus perfectionnés.

Les argiles qu'on emploie pour cette fabrication sont en général ferrugineuses, sableuses et légèrement calcaires, on les préfère maigres parce qu'elles sont alors moins sujettes à se déformer ou à se fendre pendant le séchage ou la cuisson. Les compositions de ces argiles peuvent varier dans d'assez grandes limites; cependant, pour obtenir de très bons produits, l'argile doit contenir trois fois autant de silice que d'alumine et 10 à 12 pour 100 au plus de carbonate de calcium. Voici quelques analyses d'argiles à briques.

PROVENANCE	Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ti O ²	Ca O	Mg O	K ² O	Na ² O	C O ²	H ² O	ANALYSTES
Puchan	69,25	15,56	5,62	»	0,45	»	4,16	»	4,97		Seger ⁽⁸⁰⁾
Helmstedt	75,20	18,89	4,26	»	2,87	1,40	1,05	»	6,53		Seger ⁽⁸¹⁾
Rathenow	61,50	18,87	6,66	»	0,85	1,20	5,20		8,28		Seger ⁽⁸²⁾
Poole (Angleterre)	59,61	26,81	2,05	»	0,82	0,44	2,77	0,80	7,46		Seger ⁽⁸³⁾
Fresnes (France) . . .	50,70	16,24	5,68	0,96	5,46	5,27	3,89	0,79	5,98	4,56	Vogt ⁽⁸⁴⁾
Vanves (France) . . .	59,90	28,70	1,96	»	0,51	0	0,56	0,06	»	8,34	Lavezar ⁽⁸⁴⁾

Autrefois, il était de règle de laisser l'argile extraite de la carrière se déliter sous l'action des agents atmosphériques pendant l'hiver: aujourd'hui, presque partout, cette désagrégation naturelle est remplacée par l'action de machines. L'argile sortie de la carrière est réduite en menus morceaux et introduite dans des bassins où on l'arrose d'eau pour la détremper et l'amener à la consistance nécessaire à un bon façonnage.

La masse, ainsi préparée, est alors dirigée à l'aide de transporteurs mécaniques vers les appareils destinés à la rendre homogène; ce sont des cylindres broyeurs pour briser les pierres qui peuvent s'y trouver, puis des malaxeurs qui forment un mélange aussi intime que possible: au sortir du malaxeur, la pâte entre dans la machine destinée à lui donner sa forme définitive.

— (80) SEGER. Gesammelte Schriften, 868. — (81) SEGER. Gesammelte Schriften, 869. — (82) SEGER.

Parmi les nombreux modèles de machines à briques ou tuiles qui ont été proposés, les plus répandus aujourd'hui sont ceux dans lesquels la pâte, propulsée par une hélice, traverse une filière en prenant la forme d'un long prisme qu'un outil découpe en briques ou sous la forme d'une galette qu'une presse spéciale transforme ensuite en tuiles ; les machines de ce type peuvent aussi servir à façonner les briques creuses et les tuyaux en donnant une autre forme à la filière. La puissance de ces machines s'est constamment accrue ; à l'origine elles produisaient 1000 à 1500 briques à l'heure, aujourd'hui elles arrivent à en faire 10 000 et plus dans le même temps.

Après le façonnage, on procède au séchage ; cette opération, à l'air libre, dure de 15 à 20 jours et ne peut pas se faire pendant la mauvaise saison ; aussi, pour fabriquer en tous temps et sécher rapidement les grandes quantités d'objets produits aujourd'hui par les machines, a-t-on recours à des séchoirs chauffés soit directement, soit par la chaleur perdue par les fours.

Otto Bock a décrit, en 1878, un tunnel séchoir dans lequel l'air employé augmente constamment de température pendant qu'il passe sur les pièces à sécher afin d'éviter que de la vapeur d'eau se condense sur elles et où, de plus, l'air chargé de vapeur d'eau est ramené de la partie la plus chaude du tunnel vers la partie la plus froide, dans des tuyaux situés au haut de la voûte de façon à faire profiter cette partie froide de la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur contenue dans l'air qui est passé sur les pièces humides.

Après séchage complet, les briques sont cuites à une température qui doit atteindre au moins 750°, température de déshydratation des argiles et qui ne dépasse pas en général 1000 à 1050°.

Les fours, employés dans l'industrie des terres cuites, ont été longtemps très rudimentaires, sans alandiers distincts ; puis on s'est servi de fours à axes verticaux ou horizontaux ; mais aujourd'hui, pour pouvoir cuire les grandes quantités de produits qui sortent des machines, on tend de plus en plus à les remplacer par des fours continus.

Le premier four continu, qui ait été adopté, est le four Hoffman et Licht. La grande économie (50 à 70 pour 100) de combustible que ce four permet de réaliser est due à trois causes principales : 1° à l'échauffement, sur les produits qui viennent d'être cuits, de l'air destiné à entretenir la combustion ; 2° à l'utilisation des gaz chauds, au sortir de l'espace où la cuisson s'opère, pour commencer à cuire ou à sécher les objets contenus dans les parties suivantes du four ; 3° à l'introduction directe du combustible dans le milieu où s'opère la cuisson.

L'introduction directe du combustible dans le four n'est pas sans avoir des inconvénients ; les cendres et les mâchefers provenant du combustible arrivent souvent à tacher quelques pièces, ce qui cause peu de

pertes, quand il ne s'agit que de briques ou de tuiles, mais qui en occasionne de plus sérieuses quand on fabrique des produits d'un prix plus élevé; d'autre part, ce mode de chargement du combustible ne permet guère d'obtenir à volonté les allures oxydantes ou réductrices dont on peut avoir besoin. On a remédié à ces inconvénients en substituant, dans le chauffage des fours continus, le combustible gazeux au combustible solide.

On applique aussi à la cuisson des briques et tuiles le système de four dont il a été parlé à propos des faïences fines, système dans lequel on fait avancer peu à peu les objets crus vers un foyer fixe.

Au sortir du four, les briques peuvent être blanches, jaunâtres, brunes, rouges, roses ou noires, suivant la nature de l'argile employée et de l'atmosphère dans laquelle a été faite la cuisson. Les matières qui influent sur la coloration des terres cuites sont l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la chaux et l'acide titanique dont la présence est constante dans les argiles. Seger⁽⁹⁵⁾ a cherché à établir dans quels rapports sont ces éléments, dans les briques diversement colorées; mais les résultats auxquels il est arrivé perdent beaucoup de leur valeur parce qu'il n'a pas tenu compte de l'acide titanique qui, cependant, a une très grande influence sur la coloration des argiles cuites.

Les briques, tuiles ou tuyaux, ne sont pas la plupart du temps émaillés. Si on désire leur donner une glaçure, on les recouvre d'émaux identiques à ceux dont il a été parlé au sujet des faïences ordinaires et on leur fait subir une seconde cuisson pour vitrifier ces émaux à leur surface.

Terres cuites perméables, infusibles à haute température. — **PRODUITS RÉFRACTAIRES DIVERS.** — Les terres cuites, dont il vient d'être question, n'ont pas besoin, pour les usages auxquels on les destine, de résister sans fondre à l'action de hautes températures; il n'en est plus de même de celles dont il s'agit maintenant. Elles doivent résister tout à la fois à des températures qui atteignent souvent 1500° ou 1600° et aux actions destructives des matières avec lesquelles elles se trouvent en contact à ces hautes températures. Cette dernière condition est souvent difficile à remplir avec l'argile; souvent on est obligé pour la réaliser d'avoir recours à d'autres matières réfractaires convenablement choisies selon les cas.

Les argiles réfractaires sont en général un mélange naturel de quartz en grains presque impalpables et de silicate d'alumine hydratée $Al^2O^3 \cdot 2SiO^2 \cdot 2H^2O$ contenant de petites quantités d'oxydes de fer, de calcium, de magnésium, d'acide titanique et d'alcalis apportés par de fins débris de micas. Leurs compositions, bien que variables, sont cependant comprises entre des limites assez resserrées, comme le montrent les analyses qui suivent :

de Sèvres. — (95) SEGER. Gesammelte Schriften, 85-08-218. — (96) Analyse médite du Labo-

PROVENANCE	Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ti O ²	Ca O	Mg O	K ² O	Na ² O	H ² O	ANALYSTES
Montereau (Salins) . .	52,69	31,90	1,95	1,07	0,57	0,12	0,45	0,27	10,98	Lavezard ⁽⁹⁶⁾ .
Dreux (Eure-et-Loir) .	59,45	27,88	2,01	»	0,50	0,11	0,19	0,25	10,10	Faugeron ⁽⁹⁷⁾ .
Mussidan (Dordogne) .	47,95	36,57	1,63	»	0,45	0,26	0,86	0,53	12,49	Vogt ⁽⁹⁷⁾ .
Randonnai (Eure) . .	69,85	20,46	0,95	1,80	0,57	0,10	0,90	0,37	6,76	Vogt ⁽⁹⁸⁾ .
Andennes (Belgique) .	49,64	34,78	1,80	»	0,68	0,41	0,41	»	12,00	Bischof ⁽⁹⁹⁾ .
Garnkirk (Angleterre) .	45,80	56,20	0,90	»	0,46	0,82	1,80	»	14,99	Bischof ⁽¹⁰⁰⁾ .
Stourbridge (Id.) . .	67,22	22,95	2,05	»	0,14	0,18	0,18	»	7,53	Tookey ⁽¹⁰¹⁾ .
Glasgow (Écosse) . .	57,30	27,11	1,51	»	0,49	0,25	2,14	»	11,40	Bischof ⁽¹⁰²⁾ .
Altwasser (Silésie) . .	49,22	33,14	0,46	»	0,25	0,14	0,56	»	15,95	Bischof ⁽¹⁰³⁾ .
Grünstadt (Bavière) .	47,55	35,05	2,50	»	0,16	1,11	3,18	»	10,51	Bischof ⁽¹⁰⁴⁾ .
Briesen (Moravie) . .	44,88	39,93	0,99	»	0,21	0,08	0,52	»	13,03	Bischof ⁽¹⁰⁵⁾ .

La préparation des pâtes pour produits réfractaires se fait par des procédés analogues à ceux suivis pour les briques ordinaires, mais on y apporte plus de soin; l'argile est débarrassée des impuretés qui peuvent s'y rencontrer et classée avec soin suivant les différentes qualités qui se présentent dans la carrière, puis on la laisse à l'air, soumise aux intempéries de l'hiver. L'argile, devenue par cette action plus homogène et plus plastique, est séchée, pulvérisée, puis, après avoir été détrempeée à nouveau dans l'eau, elle est mélangée de matières dégraissantes, qui se composent soit de ciment de la même argile préalablement cuite, soit de quartz ou de sable siliceux, soit du mélange de ces deux substances.

Quelques argiles réfractaires, comme celles de Garnkirk et de Stourbridge, peuvent être employées sans aucune addition.

L'introduction de quartz, comme matière dégraissante, seul ou avec du ciment dans les produits réfractaires les rend plus attaquables par les oxydes métalliques et les alcalis en fusion, mais plus résistants à l'action des acides. Le quartz entre dans certains produits pour 80 à 90 pour 100 dans la composition de la pâte, on obtient ainsi des briques siliceuses qui se rapprochent des briques de silice dont il sera question plus loin, mais ordinairement les pâtes contiennent parties égales d'argile et de matière dégraissante.

Les principaux emplois des produits réfractaires sont la fabrication des briques et matériaux destinés à la construction des fours de métallurgie, de verrerie, de porcelainerie, de faïencerie, d'usines à gaz ou de produits chimiques, etc., ainsi que la fabrication des creusets de verrerie, de cornues à gaz, de cornues à distiller le zinc, des cassettes, des creusets, tubes et ustensiles divers utilisés dans les laboratoires de chimie.

Le façonnage de ces différents objets se fait souvent à la main, comme par exemple pour les grosses briques de four, les creusets de verrerie, les cassettes de porcelainier; dans d'autres cas, les pièces sont faites méca-

toire de Sèvres. — ⁽⁹⁷⁾ B. Soc. Enc., mai 1897. — ⁽⁹⁸⁾ Analyse inédite du Laboratoire de Sèvres. — ⁽⁹⁹⁾ BISCHOF. Gesam. Thone Analysen, 84. — ⁽¹⁰⁰⁾ BISCHOF. Gesam. Thone Analysen, 41.

niquement comme les cornues à distiller le zinc et les creusets de laboratoire.

Le séchage des pièces de grandes dimensions doit être fait très lentement et d'abord à 15 ou 18°, dans l'atelier même où elles ont été façonnées. Quand elles sont suffisamment raffermies, on les porte dans des locaux spéciaux où l'on élève peu à peu la température de 25 à 60°, dans l'espace de plusieurs semaines.

Après le séchage, on procède en général à la cuisson des pièces, bien que certaines d'entre elles puissent être mises crues en service. Les fours, destinés à cuire les produits réfractaires, sont de construction analogue à ceux employés pour les faïences fines ou les porcelaines; le combustible est la houille. La cuisson de ces produits est conduite avec une grande lenteur.

CREUSETS DE GRAPHITE. — Le graphite entre comme matière dégraissante dans la fabrication des pâtes des creusets destinés à fondre l'acier, les métaux précieux, le laiton et autres alliages. Le graphite est introduit dans la pâte sous forme de poudre fine qu'on mélange intimement en présence d'eau avec l'argile réfractaire et le ciment de débris de vieux creusets. A Birmingham, par exemple, on prend pour faire les creusets de graphite 50 de cette matière, 33 d'argile de Stourbridge et 17 de ciment de débris de vieux creusets pulvérisés en grains de 0^m,003. Le façonnage de ces creusets de plombagine se fait sur le tour et aussi très souvent à l'aide de presses spéciales.

Après un séchage très prolongé, on cuit les pièces dans des caissettes bien fermées pour éviter la combustion du graphite. Les pâtes cimentées de graphite donnent des creusets très réfractaires résistant bien aux variations de température.

On remplace quelquefois, par raison d'économie, en partie ou en totalité, le graphite par le coke de cornue à gaz finement pulvérisé.

BRIQUES DE SILICE. — Les briques de silice ou *dinas brick* des Anglais sont préparées avec du quartz additionné d'une très petite quantité de chaux; la matière quartzreuse employée en Angleterre à cette fabrication se trouve dans la vallée de Neath (Galles) à l'état rocheux et à l'état de sable; sa composition est :

Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ca O	K ² O	Eau.	Analyste.
98,51	0,72	0,48	0,22	0,14	0,55	Percy ⁽¹⁰⁶⁾ .
96,73	1,39	0,48	0,19	0,20	0,50	Id.

On réduit ces matières quartzreuses en grains de différentes grosseurs et, pour préparer les briques, on prend des grains fins, moyens et gros dans des rapports dont dépend, dit-on, la qualité des produits cuits et on les mélange avec 1,5 à 2 pour 100 de chaux, introduit sous forme de lait de chaux. Comme agglomérant des sables quartzeux, Seger et

— ⁽¹⁰¹⁾ Kerl. Thonwaarenindustrie, 497. — ⁽¹⁰²⁾ Biscuor. Gesam. Thone Analysen, 41. — ⁽¹⁰³⁾ Biscuor. Gesam. Thone Analysen, 36. — ⁽¹⁰⁴⁾ Biscuor. Gesam. Thone Analysen, 45. —

Cramer ⁽¹⁰⁷⁾ ont indiqué l'emploi de 1 pour 100 de chaux, pris dans du gypse, additionné d'une très faible dose de sulfate d'aluminium ou de magnésium.

Le façonnage se fait d'abord à la main : l'ouvrier doit mettre des gants pour éviter l'action de la chaux caustique pendant qu'il comprime cette matière peu plastique dans des moules en fer, ensuite on passe à la presse hydraulique, et on renouvelle plusieurs fois cette opération. Les briques ainsi moulées sont, après séchage, portées au four où elles restent pendant sept jours exposées à une très forte température, puis on les laisse refroidir lentement.

Les briques de silice sont très réfractaires, elles résistent bien aux changements de température, mais elles gonflent sous l'action de la chaleur, phénomène dont il faut tenir compte dans les constructions où on les emploie. Ces briques trouvent leur emploi dans les fours à bassin des verriers, dans les fours où se produisent des laitiers acides, dans la fabrication de l'acier par les procédés Bessemer, Martin, etc.

BAUXITE. — La bauxite a été proposée pour la fabrication de briques et de creusets réfractaires par Gaudin en 1858. Cette matière, quand elle ne contient pas trop de silice et d'oxyde de fer, résiste aux plus hautes températures.

ALUMINE. — Deville a préparé des creusets réfractaires et résistant aux variations brusques de température par un procédé particulier ; il calcinait d'abord fortement un mélange de parties égales d'alumine et de marbre ; puis il mélangeait une partie de la matière ainsi obtenue avec une partie d'argile calcinée et une partie d'alumine gélatineuse.

On a proposé de fabriquer des produits réfractaires en mélangeant de l'alumine et de la magnésie de façon à obtenir un composé analogue aux spinelles, $Al^2O^3 \cdot Mg$. Le chromite de fer naturel $Cr^2O^3 \cdot Fe$ a aussi été employé dans le même but.

PRODUITS MAGNÉSIENS. — Les produits réfractaires magnésiens sont d'un fréquent usage dans la construction des appareils de métallurgie destinés à la fabrication du plomb, de l'antimoine, à la déphosphoration de la fonte, dans le revêtement intérieur des fours à chaux, à ciment, à strontiane, etc. Leur fabrication est rendue assez difficile par le manque presque total de plasticité que présente la magnésie. On a utilisé la magnésite $MgCO^2$ de Veitsch (Styrie), la magnésie compacte de Frankenstein (Silésie) ainsi que celle de l'île d'Eubée ; on préfère, à cette dernière qui est la plus pure, les deux premières variétés parce qu'elles prennent plus de dureté après cuisson ; cette dureté est due à la présence de petites quantités d'oxyde de fer, d'alumine et de silice.

On chauffe au rouge blanc dans des fours revêtus de briques de magnésie le carbonate de magnésie naturel, il perd son anhydride carbonique et laisse une magnésie compacte qui ne reprend plus que très difficilement

⁽¹⁰⁶⁾ ; Bischof. *Gesam. Thon Analysen*, 79. — ⁽¹⁰⁶⁾ *Thon Ind. Zeitung*, n° 41, 1878. — ⁽¹⁰⁷⁾ *Sprechsaaal*, 861-1893.

l'anhydride carbonique et l'humidité de l'air. Souvent on recommence plusieurs fois cette calcination, ce qui augmente la qualité du produit obtenu. Dans ces opérations, la magnésie prend plus de 25 pour 100 de retrait.

Cette magnésie compacte, ainsi obtenue, est pulvérisée et mélangée avec une portion de magnésite calcinée à moindre température pour lui garder un certain liant; on introduit ce mélange, humecté d'eau additionnée quelquefois du chlorure de magnésium, dans des moules métalliques et on le soumet à une pression de 300 atmosphères donnée par une presse hydraulique. Les pièces, ainsi façonnées, sont séchées quelques jours à l'air, puis on les cuit à très haute température dans un four continu à chambres.

Les briques magnésiennes, quand elles sont bien fabriquées, ne se rapetissent, ni se gonflent sous l'action du feu et elles n'attirent pas l'humidité de l'air; elles sont dures et sonores et leur cassure est grenue et légèrement glacée.

On a essayé par économie d'employer la dolomie à la place de la magnésite, mais les produits ainsi obtenus sont de moins bonne qualité.

La stéatite $H^2Mg^5Si^4O^{12}$ a aussi été utilisée pour fabriquer des creusets moyennement réfractaires, mais très commodes pour fondre et couler les métaux grâce à leur surface lisse et difficilement attaquable.

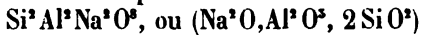
G. Vogt,

Directeur technique
de la Manufacture nationale de Sèvres.

OUTREMERS

On désigne sous le nom d'*outremers* des matières insolubles dans l'eau, ordinairement colorées, qui contiennent comme éléments essentiels : de la silice, de la soude (ou un autre oxyde), de l'alumine et du soufre (ou un métalloïde voisin : sélénium ou tellure). Ces corps résistent à l'action des dissolutions alcalines et à celle des anhydrides, mais ils se décomposent en présence des acides étendus en se décolorant, avec dépôt de silice et ordinairement dégagement d'hydrogène sulfuré.

État naturel de l'outremer de soude bleu. — Les minéralogistes distinguent sous les noms de *haüyne*, de *sodalite* et de *noséane* plusieurs espèces dont la composition est assez voisine de la formule



et qui se différencie surtout par la présence de petites quantités de sulfate de soude, de chlorure de sodium ou de sulfate de chaux.

L'*haüyne* est en petits cristaux, ou en masses cristallines vitreuses bleues; la *sodalite* est bleue, verte ou incolore; la *noséane* est incolore.

Enfin la *lazulite*, ou *lapis-lazuli*, ou *Pierre d'azur*, ou *outremer naturel* semble avoir une composition analogue, bien qu'il soit fort difficile d'isoler cette espèce de sa gangue et de discuter les résultats d'analyses faites presque toujours sur des échantillons impurs. L'*outremer naturel*, de densité 2,75 à 2,95, est rarement en cristaux bleus cubododécaédriques, le plus souvent en masses amorphes d'un beau bleu, parsemées de pyrite et de calcaire micacé. On le trouve surtout en Orient (Chine, Perse, Grande Bucharie, environs du lac Baikal). On le rencontre aussi au Chili et dans la Cordillère d'Ovale (République Argentine).

D'après Desormes et Clément (¹), Guyton de Morveau possédait un très bel échantillon de lapis cristallisé.

Depuis fort longtemps on l'utilise comme pierre d'ornement, et sa grande rareté, aussi bien que sa couleur et l'aspect agréable que prennent ces masses bleues mélangées de pyrite et de gangue, lorsque les objets ont été polis, l'ont fait rechercher. Les salles du palais Orloff, à Saint-Petersbourg, sont incrustées de lapis-lazuli provenant de la Grande-Bucharie.

Les échantillons qui ne se prêtaient pas à la confection de ces objets de luxe étaient utilisés anciennement pour la préparation d'une très belle couleur bleue employée en peinture. On concassait grossièrement les fragments, on séparait à la main la gangue et la pyrite, et l'on chauffait au

(¹) DESORMES et CLÉMENT. An. Ch. 57-317-1806. — (²) E. BREUNLIN. An. Chem. Pharm. Lieb.

rouge la matière bleue que l'on *étonnait* dans du vinaigre pour dissoudre la plus grande partie du calcaire adhérent. Après lavage et séchage, on porphyrisait la masse et on l'additionnait de son poids d'un mélange de résine 8 p., de cire vierge 4 p., d'huile de lin 5 p., et de poix de Bourgogne 3 p. La matière était alors malaxée dans l'eau tiède, on décantait, on malaxait encore et on décantait à nouveau. Par le dépôt de ces eaux, on obtenait diverses qualités d'outremer; les premières étaient les plus fines et les plus colorées. On n'isolait ainsi que quelques centièmes d'outremer de la roche primitive.

Le prix du minerai étant de 120 à 150 fr. le kg., la valeur de l'outremer atteignait 2000 à 3000 fr., et on ne pouvait s'en servir que pour la peinture artistique.

Historique de la découverte de l'outremer de soude artificiel. — E. Breunlin ⁽³⁾ rapporte qu'en 1787, lors de son séjour à Palerme, Goethe avait signalé qu'il se formait, dans les fours à chaux, une matière vitreuse bleue dont on fabriquait des objets d'ornement.

En 1814, Tassaert ⁽³⁾ remarqua qu'il s'était produit une substance d'un beau bleu dans un four à soude, à sole de grès, de l'usine de Saint-Gobain. En 1829, Kuhlmann ⁽⁴⁾ observe une matière de même apparence en faisant réparer un mur en briques d'un four à calcination de sulfate de sodium.

La substance recueillie par Tassaert fut examinée, dès 1814, par Vauquelin ⁽⁵⁾, qui constata qu'elle paraissait identique avec l'outremer naturel. Il terminait son mémoire en disant : « On doit espérer de pouvoir imiter la nature dans la production de cette précieuse couleur; je compte me livrer à quelques essais sur cet objet. » Aussi, en 1824, la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, de Paris, à laquelle Tassaert avait également montré son échantillon, proposa un prix de 6000 fr. pour un procédé propre à donner artificiellement et industriellement l'outremer. Plusieurs concurrents se présentèrent, mais qui, d'après le rapport de Mérimée ⁽⁶⁾, n'avaient pas rempli les conditions du concours, telles qu'elles avaient été rédigées par Gay-Lussac, lorsqu'en 1828, J.-B. Guimet, commissaire des poudres à Toulouse, annonça à la Société qu'il avait résolu le problème.

L'inventeur ne divulguait pas son procédé, qui ne fut confié qu'à un seul membre de la Société, Vauquelin; il maintenait aussi le prix de vente de l'outremer artificiel à 600 fr. le kilogr., tandis que les conditions du concours demandaient un prix de vente maximum de 500 fr. seulement. Néanmoins, la Société accorda le prix à J.-B. Guimet, le 3 décembre 1828. La découverte avait été annoncée à l'Académie des Sciences de Paris le 4 février 1828. Il résulte du rapport de Mérimée que

97-195-1856; An. Ch. Ph. (3)-49-64-1856. — (5) TASSAERT in VAUQUELIN. An. Ch. 89-88-1814. — (4) KUHLMANN. An. Ch. Ph. 40-459-1829. — (5) VAUQUELIN. An. Ch. 89-88-1814. — (6) MÉRIMÉE. B. Soc. Enc. 27-344-1828. — (7) J.-B. GUIMET. An. Ch. Ph. 46-453-1851. —

Guimet avait obtenu l'outremer bleu de soude artificiel dès l'année précédente et en avait fourni à divers artistes. Il signale notamment un plafond peint par Ingres, en juillet 1827, représentant l'apothéose d'Homère, dans une des salles du musée Charles X, au Louvre; la draperie de l'un des personnages fut peinte avec l'outremer Guimet.

Il résulte encore d'une lettre de Guimet à Gay-Lussac, qu'en 1826, il avait déjà obtenu de l'outremer. On a même retrouvé des cahiers d'expériences de Guimet, de juillet à octobre 1826, où il décrit ses essais, et une copie d'une lettre, en date du 28 octobre 1826, par laquelle il commandait à Marseille 600 kilogr. de sels de soude (sulfate et carbonate) pour ses expériences. Guimet, que ses fonctions appelèrent bientôt à Lyon, fonda en 1831⁽⁷⁾ son usine de Fleurieu-sur-Saône (près Lyon), qui n'a cessé de fonctionner depuis soit sous sa direction, soit, depuis 1871, sous celle de son fils Em. Guimet.

Malgré ces faits et ces dates, une légende s'est établie en Allemagne, tendant à contester la priorité de Guimet et à attribuer cette découverte à Christian Gmelin, professeur à Tubingue. Cette légende a son origine dans une réclamation adressée par Gmelin à Gay-Lussac à ce sujet, le 22 mars 1828, c'est-à-dire quelques semaines après l'annonce de la découverte de Guimet à l'Académie des Sciences. Gmelin affirma qu'*il était convaincu de la possibilité de faire de l'outremer artificiel* depuis l'observation de Tassaert, et lui rappela que, passant à Paris, au printemps de 1827, il avait fait part de cette conviction à quelques chimistes, et notamment à Gay-Lussac, et leur *avait dit s'occuper de ce problème*.

De là à affirmer que Guimet n'a fait que profiter des recherches précédentes de Gmelin, il n'y avait qu'un pas : il fut malheureusement franchi par beaucoup d'auteurs allemands⁽⁸⁻⁹⁾. On trouve même trace de cette légende dans un rapport de Stas sur l'exposition universelle de 1855, bien que cependant Gmelin lui-même fût revenu en partie sur sa réclamation⁽¹⁰⁾, et que Wagner ait écrit, dans sa *Technologie chimique*, en 1880 : « J'ai acquis la conviction que J.-B. Guimet a, le premier, fabriqué de l'outremer.... il est impossible qu'à cette époque il ait eu connaissance des recherches de laboratoire de C. Gmelin. »

En réalité, l'idée que l'on pouvait reproduire l'outremer artificiellement remonte au moins à Vauquelin (1814) : elle était partagée par la Société d'Encouragement, puisque cette société fonda un prix ayant cet objet, en 1824. La priorité de cette idée ne saurait donc être attribuée à Gmelin à la date de 1827. Quant à la découverte elle-même, il est certain que Guimet à Toulouse et Gmelin à Tubingue ont travaillé et ont résolu le problème indépendamment l'un de l'autre, mais que la priorité revient à Guimet incontestablement, d'après les faits cités plus haut, empruntés à une étude de A. Loir⁽¹¹⁾. Il est vrai que Guimet ne divulga pas son

⁷ E. BÜCHNER. Chem. Zeit. 12 avril 1898. — ⁽⁸⁾ WICHELBAUS. Historische Ausstellung im Auftrage des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1900. — ⁽¹⁰⁾ Note de MÉRIMÉE. B. Soc. Enc. 27-548-1828. — ⁽¹¹⁾ A. LOIR. Notes historiques sur la découverte de l'Outremer artificiel.

procédé lorsqu'il fit annoncer sa découverte, le 4 février 1828, tandis que Gmelin publia le sien le 22 mars de la même année. Mais, d'autre part, la méthode suivie par Guimet est certainement très voisine des procédés industriels actuels, tandis que celle de Gmelin n'a pas été utilisée en grand.

Fabriques, statistiques et usages. — D'après J. Heintz ⁽¹²⁾, la fabrique de porcelaines de Meissen (près Dresde) livrait déjà de l'outremer, en 1829, sous la direction de F. Kottig. Cependant, d'après J.-B. Guimet ⁽¹³⁾, l'usine de Meissen ne produisit de l'outremer qu'après celle de Fleurieu-sur-Saône, que J.-B. Guimet fonda en 1851.

En 1854, une fabrique fut établie à Cologne, une autre à Nuremberg en 1858 ou 1840. L'établissement de Leverkuss à Welmerskirchen date de 1859; celui de Courtial, de 1845; celui de Dauptain, à Londres, de 1845; celui de Zuber, à Rixheim, de 1847, etc.

Actuellement, près de cent fabriques, la plupart en Allemagne, livrent annuellement de 10 à 15 000 tonnes d'outremer de soude, surtout d'outremer bleu, ce qui représente près de 20 millions de francs. L'usine Guimet fournit environ le dixième de la production totale.

A l'exposition universelle de Paris en 1900, les fabricants d'outremer étaient : Deschamps frères, du Vieux-Jean d'Heurs (Meuse), qui accusaient une production de plus de mille tonnes; Gaudrillet et Lefebvre, de Dijon; Guimet, de Fleurieu-sur-Saône; Richter, de Lille (1000 tonnes), et quelques exposants russes. Les chiffres qui précèdent, touchant la production annuelle de chaque usine, sont empruntés au rapport de Haller ⁽¹⁴⁾, et fournis sans doute par les fabricants. Ils sont probablement majorés. Le même rapport donne, pour 1900, 1109 tonnes d'outremer à l'exportation, et 160 tonnes à l'importation.

On emploie l'outremer bleu non seulement pour la peinture à l'huile artistique et l'aquarelle, mais pour les impressions typographiques et lithographiques, la peinture murale, l'azurage du papier, la fabrication des papiers de tenture, l'impression de certains tissus, etc.

Grâce à la faculté qu'il possède de rester longtemps en suspension dans l'eau et de résister absolument aux liqueurs alcalines, on s'en sert pour azurer des tissus et le linge, et, par suite, pour les blanchir, la teinte de l'outremer bleu étant complémentaire de la nuance jaune. Pour la même raison, on l'emploie pour blanchir le sucre brut.

On a récemment proposé d'utiliser l'outremer bleu comme agent thérapeutique sous la forme de pastilles, ce composé dégageant de l'hydrogène sulfuré en présence des acides de l'estomac.

Les outremer vert, violet et rose de soude sont fréquemment employés comme colorants.

Préparation des outremer de soude. — Le procédé primitif

Mém. Acad. Lyon. Sc. 23-335-1878; B. Soc. Enc. 25 mai 1879. — ⁽¹²⁾ J. HEINTZ. J. prakt. Chem. 43-98; B. Soc. Ch. (5)-6-359-1891. — ⁽¹³⁾ J.-B. GUIMET. Lettre à Zuber et C^{ie} du 25 janvier 1856 (11). — ⁽¹⁴⁾ A. HALLER. Les industries chimiques et pharmaceutiques. 2-285-

de J.-B. Guimet et celui qu'on suit encore à Fleurieu-sur-Saône ont toujours été tenus secrets. Toutefois, d'après E. Guimet ⁽¹⁵⁾, on employait et on emploie encore un mélange de kaolin, de carbonate et de sulfate de soude et de soufre. D'après Laboulaye ⁽¹⁶⁾, ce procédé diffère peu de celui que donne Stas dans son rapport sur l'exposition de 1855, et qui est le suivant : On prend 57 p. de kaolin, 15 de sulfate et 22 de carbonate de soude anhydres, puis 18 de soufre et 8 de charbon de bois. Ces matières, très finement broyées, mélangées et tamisées, sont introduites dans 150 à 160 creusets pouvant contenir chacun 12 à 15 kilogr. On empile les creusets les uns sur les autres dans un four, de manière que l'un serve de couvercle à l'autre. On chauffe très lentement jusqu'au rouge sombre que l'on maintient pendant 48 heures. On obtient ainsi un outremer *vert*. On retire cette substance verte, on la pulvérise, on la lave, et, après dessiccation, on la place dans des cylindres en fer ou dans des fours analogues à ceux des boulangers, et l'on maintient une température qui ne doit pas dépasser le rouge le plus sombre, en laissant arriver l'air. C'est la *torréfaction*. L'outremer vert s'oxyde et se transforme en bleu.

Toutefois, il paraît certain que l'usine Guimet ne procède pas ainsi par deux opérations successives et qu'elle obtient l'outremer bleu en une seule cuite.

E. Guimet ⁽¹⁵⁾ nous donne les quelques détails qui suivent : « Lorsqu'on suit les phases de la cuisson de l'outremer *tel que l'a préparé J.-B. Guimet*, et tel qu'on le prépare généralement de nos jours, on observe diverses colorations qui se succèdent dans l'ordre suivant : brun, vert, bleu, violet, rose, blanc. Ces couleurs sont le résultat de l'oxydation progressive.... » La température nécessaire pour la formation du bleu serait de 700° ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

Le procédé primitif de C. Gmelin était le suivant ⁽¹⁸⁾ : On prend comme point de départ la silice et l'alumine hydratées, précipitées de leurs dissolutions et dans un degré d'hydratation déterminé. On sature à chaud une lessive de soude avec la silice et on y ajoute l'alumine. On évapore cette masse (silicate alumino-sodique). D'autre part, on fond 2 p. de soufre et une de carbonate de soude sec, et on ajoute au sulfure formé le silicate alumino-sodique. On maintient encore pendant une heure au rouge.

D'après A.-W. Hofmann ⁽¹⁹⁾, le mélange primitif est formé de kaolin, de carbonate de soude, de soufre, de charbon et de colophane.

Furstenau ⁽²⁰⁾, directeur d'une fabrique à Cobourg, donne les proportions suivantes : kaolin 52,2, carbonate de soude 29,8, soufre 55,2, charbon de bois 19, colophane 19. Il recommande de chauffer très rapidement à la température de fusion d'un alliage à parties égales d'or et d'argent),

140-1905. — ⁽¹⁵⁾ E. GUIMET. C. R. 85-1072-1877; An. Ch. Ph. (5)-13-102-1878. — ⁽¹⁶⁾ LABOULAYE. Dictionnaire des arts et manufactures. Outremer. 1836. — ⁽¹⁷⁾ F. FISCHER. Polyt. J. Dugler 224-468; B. Soc. Ch. 27-428-1877. — ⁽¹⁸⁾ C. GMELIN. An. Ch. Ph. (2)-37-409-1828. — ⁽¹⁹⁾ A.-W. HOFMANN. Rapport sur l'Exposition universelle de 1867. — ⁽²⁰⁾ FURSTENAU. Polyt.

et de maintenir le feu pendant 6 ou 8 heures. On a ainsi l'outremer vert. Puis on procède à la torréfaction.

D'après H. Grunberg ⁽²¹⁾, la fabrique de Kaiserslauten se sert d'un mélange de kaolin, de carbonate de soude et de soufre. On chauffe pendant trois semaines dans des fours à mouffles.

D'après Debette ⁽²²⁾ et C.-P. Prückner ⁽²⁴⁾, la fabrique de Nuremberg emploie du kaolin très pur délayé dans l'eau, à l'état de pâte molle. Le sulfate de soude est mélangé avec le tiers de son poids de charbon de bois pulvérisé et le dixième de son poids de chaux éteinte. On chauffe dans un four à réverbère. Le sulfure ainsi formé est dissous dans l'eau, additionné de soufre (40 à 50 p. de soufre pour 100 p. de monosulfure de sodium), on concentre jusqu'à 25° Baumé.

On prend alors 50 kg. de cette dissolution que l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse et l'on y ajoute une quantité de la pâte molle d'argile équivalente à 12 kg. 500 d'argile sèche, en même temps que 150 gr. de sulfate de fer. Lorsque la masse est presque solide on éteint le feu. On pulvérise très finement.

Cette poudre est chauffée au rouge dans des mouffles en laissant entrer l'air. La masse se colore successivement en brun, en rouge, en vert, en bleu. On la retire alors, on la lave pour enlever le sulfure de sodium et le sulfate de soude, et on la dessèche. Le produit est vert ou bien noirâtre à froid. On le pulvérise très finement, on passe au tamis de soie, et on calcine de nouveau par 5 ou 7 kilogr. à la fois dans des mouffles spéciaux, au rouge faible, pendant 30 ou 40 minutes. L'outremer bleu est ensuite porphyrisé.

Beaucoup d'autres méthodes ont été décrites ^(23 à 25). R. Hoffmann, directeur de la fabrique de Marienberg, distingue les trois groupes de méthodes suivantes :

1° Outremer au sulfate : on emploie le kaolin (100 p.), le sulfate de sodium anhydre (85 à 100 p.) et le charbon (17 p.) ; après une première opération, on lave, on dessèche et on chauffe avec du soufre. L'outremer bleu obtenu contient 6 à 8 pour 100 de soufre ;

2° Outremer à la soude : kaolin 100 p., carbonate de soude sec 100 p., charbon 12 p., soufre 60 p. On opère à température plus basse. Le premier produit est vert bleu ; en y ajoutant du soufre et chauffant de nouveau, on a un outremer d'un beau bleu contenant de 10 à 12 pour 100 de soufre (dans certaines usines on emploie une méthode mixte : kaolin 47 p., 2, sulfate de sodium sec 19 p., 5, carbonate de soude sec 19 p., 3, charbon 8 p., soufre 6 p.) ;

3° Outremer à la silice : Il se prépare comme l'outremer à la soude, mais en ajoutant de la silice finement divisée dans la proportion de 5 à 10 pour 100 du kaolin employé.

J. Dingler 159-65-1861 ; 202-440-1871 ; 249-269-1876. — ⁽²¹⁾ H. GRUNBERG. Zeitsch. des Vereines Deutsch. Ingen. 471-1868. — ⁽²²⁾ DEBETTE. Dictionnaire des arts et manufactures de Laboulaye. Outremer. 1886. — ⁽²³⁾ TIREMON. J. prakt. Chem. 26-510-1842. — ⁽²⁴⁾ PRÜCKNER. J. prakt. Chem. 33-257-1844 ; An. Min. (4)-6-495-1844. — ⁽²⁵⁾ BRUNNER. J. prakt. Chem. 38-

L'outremer à la silice, ou *riche en silice*, est de couleur plus foncée ou un peu rosée; l'outremer *pauvre en silice* est d'un bleu plus clair et plus pur. Le premier résiste mieux à une solution d'alun.

Les outremer riches en silice des fabriques de Hirschberg et de Marienberg ont donné à Gluckelberger ⁽³⁰⁾ une teneur en silice voisine de 40 ou 41 pour 100, et pour la soude Na²O : 22 pour 100. D'autres analyses fournissent de 37 à 39 pour 100 de silice et 21 de soude, tandis que les outremer clairs, pauvres en silice, contenaient seulement 36 pour 100 de silice et 21 pour 100 de soude. Cependant, d'après E. Guimet ⁽¹⁵⁾, la teneur en silice et en soude des outremer foncés ou clairs est sensiblement la même (37 à 38 pour 100 et 20 pour 100); la seule différence serait que les outremer clairs (pauvres en silice) contiennent moins de soufre (8 pour 100 environ) et 5 pour 100 d'alumine en plus que les outremer foncés (riches en silice) dont la teneur en soufre arrive jusqu'à 13 pour 100.

J. Wunder ⁽³¹⁾ a donné plus récemment quelques indications sur la fabrication actuelle de l'outremer, mais il y a lieu de penser que les détails des véritables méthodes pratiques, employées dans chaque usine, sont tenus secrets ⁽³²⁾. Ajoutons cependant que R. Rickmann ⁽³³⁾ croit avoir préparé de l'outremer bleu en calcinant un mélange de sulfure de sodium Na²S et de silicate Na²SiO³; et que E.-W. Buchner ⁽³⁴⁾ a annoncé avoir obtenu des bleus d'outremer en traitant au rouge par l'hydrogène sulfuré un mélange de sodium, d'aluminium et de silicium.

Différentes variétés d'outremer de soude. — Dès l'origine J.-B. Guimet ⁽¹⁵⁾ avait préparé toute la série des outremer de soude : brun, vert, bleu, violet, rose et blanc. (Cependant J. Wunder ⁽³¹⁾ attribue à Leykauf, de Nuremberg, la découverte de l'outremer violet.) Ces matières colorantes se forment successivement, et dans cet ordre, au fur et à mesure que l'on chauffe en atmosphère oxydante. Ainsi les verts sont ceux qui dégagent le plus d'hydrogène sulfuré par l'action des acides étendus (avec des traces de gaz sulfureux d'après Schützenberger); les roses et les blancs ne dégagent pas d'hydrogène sulfuré.

En sens inverse, le blanc chauffé avec un peu de charbon et à l'abri de l'air, reproduit du rose, puis du violet, du bleu, du vert et du brun.

En 1860, H. Ritter ⁽³⁵⁾, en chauffant du kaolin avec du sulfate de sodium et du charbon, vers 900°, avait obtenu à l'abri de l'air une matière jaune ou jaune brun qui, après lavage, devenait presque blanche ou grise (toujours un peu jaune). Il la nomma *outremer blanc*, et, après

124-1846; An. Ch. Chem. Pogg. 67-541-1847. — ⁽³⁰⁾ GENTILE. Polyt. J. Dingler. 141-116-1856; 142-351-1856. — ⁽³¹⁾ ROBQUET. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-91-1834. — ⁽³²⁾ UNGER Polyt. J. Dingler 212-301-1874. — ⁽³³⁾ Les grandes usines de Turgan. Usine Guimet. 9-1885. — ⁽³⁴⁾ GLUCKELBERGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 213-182 à 252-1882; B. Soc. Ch. 39-33-1882; Traité de chimie industrielle, Wagner et Gautier. 1-867-1901. — ⁽³⁵⁾ J. WUNDER. Chem. Zeit. 1119-1890; B. Soc. Ch. (3)-6-537-1891. — ⁽³²⁾ Lettre de E. GUIMET, 9 janvier 1904. — ⁽³³⁾ R. RICKMANN. Ber. Chem. Gesell. 11-2015-1878; B. Soc. Ch. (2)-33-64-1880. — ⁽³⁴⁾ E.-W. BUCHNER. Ber. Chem. Gesell. 12-234-1879; B. Soc. Ch. (2)-33-59-1880. — ⁽³⁵⁾ H. RITTER.

lui, tous les auteurs allemands ont désigné ainsi ce produit qui est le premier terme de la réaction à l'abri de l'air. Chauffé à l'air, vers 300° ou 400°, il devient vert, puis bleu. On voit donc que c'est autre chose que l'outremer blanc de Guimet. Il donne du bleu *par oxydation*, tandis que l'outremer blanc de Guimet fournit le bleu par réduction. L'outremer blanc de Ritter correspondrait plutôt au brun de Guimet.

Enfin plusieurs auteurs allemands distinguent un outremer jaune qui aurait été découvert par G. Scheffer⁽³⁶⁾, en 1873, et qui serait produit par le rose lorsqu'on le chauffe à l'air à 360°⁽³⁷⁾. Il est possible que cet outremer jaune ne soit pas autre chose que le blanc de Guimet.

Divers agents chimiques changent le vert en bleu⁽³⁸⁻³⁹⁻⁴⁰⁾, le vert et le bleu en violet⁽⁴¹⁾.

L'outremer bleu est en très petits grains ovoïdes, bleus, transparents, de 0^{mm}001 de diamètre⁽³⁸⁻⁴³⁾. Les autres sont en grains plus gros et présentent des cristaux cubiques et des fragments de cristaux. On peut changer le vert en bleu sans modifier sa forme et obtenir ainsi le bleu cristallisé⁽³⁸⁻⁴⁵⁾.

Les dissolutions alcalines sont sans action sur les outremer; il en est de même des anhydrides. Mais les acides même étendus les attaquent⁽³⁸⁾. Il en est de même, mais après un certain temps, du vinaigre et des dissolutions d'alun. Les outremer dits *riches en silice* sont les plus résistants. On a dit aussi que l'outremer naturel résiste micux; mais, d'après Th. Morel⁽⁴⁴⁾ il n'y a aucune différence à cet égard lorsque l'outremer naturel est porphyrisé aussi finement que l'outremer artificiel.

Outremer substitués. — La substitution de l'oxyde de chrome à l'alumine n'a donné aucun résultat⁽⁴⁵⁾.

En 1874, Unger⁽⁴⁶⁾ a obtenu un outremer vert d'argent en faisant digérer à 100°, en vase ouvert, l'outremer bleu de soude avec de l'azotate d'argent dissous, la moitié du sodium étant remplacé par l'argent. Karl Heumann⁽⁴⁶⁻⁴⁷⁾ arriva à substituer presque complètement (les 19/20) l'argent au sodium en opérant sous pression à 120°. L'outremer d'argent est jaune. D'après Heumann, il contiendrait des paillettes d'argent métallique, fait qui a été contesté⁽⁴⁸⁾. Cet outremer d'argent, étant chauffé en vase ouvert avec une dissolution de chlorure de sodium, reproduit en partie l'outremer bleu de soude, mais il reste 1/3 ou 1/4 de

Dissert. Göttingue. Rep. chim. appl. 15-1861. — ⁽³⁶⁾ G. SCHEFFER. Ber. Chem. Gesell. 6-1450-1873. — ⁽³⁷⁾ E. BUCHNER. Ber. Chem. Gesell. 7-990-1874. — ⁽³⁸⁾ R. DE FORCRAND. Mém. Acad. Lyon. Sc. 24-141-1879. — ⁽³⁹⁾ MARC IVOR et CRUIKSLAND. Chem. Centr. Bl. 1-804-1894. — ⁽⁴⁰⁾ A. LEHMANN. Ber. Chem. Gesell. 11-1961-1878; B. Soc. Ch. 33-61-1880. — ⁽⁴¹⁾ JORDAN. Chem. Centr. Bl. 1-13-1894. — ⁽⁴²⁾ P. EBELL. Ber. Chem. Gesell. 16-2429-1883; B. Soc. Ch. 41-617-1884. — ⁽⁴³⁾ GRUNZNEIG et R. HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 9-864-1876. — B. Soc. Ch. 27-89-1877. — ⁽⁴⁴⁾ TH. MOREL. Monit. Scient. (3)-9-785-1879. — ⁽⁴⁵⁾ UNGER. Polyt. J. Dingler. 212-232-1874; Monit. Scient. (3)-4-949-1874. — ⁽⁴⁶⁾ K. HEUMANN. Ber. Chem. Gesell. 10-991; 10-1345; 10-1888-1877; 12-60 et 784-1879; B. Soc. Ch. 28-570-1877; 30-326 et 327-1878; 33-60 et 302-1880. — ⁽⁴⁷⁾ J. PHILIPP. Ber. Chem. Gesell. 10-1227-1877. — ⁽⁴⁸⁾ DE FORCRAND et BALLIN. B. Soc. Ch. 30-112-1878. — ⁽⁴⁹⁾ R. DE FORCRAND. B

l'argent. On peut cependant enlever la totalité de l'argent et régénérer l'outremer bleu initial en opérant par voie sèche⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾.

On a cherché inutilement à préparer un outremer bleu de potassium en partant du sulfate et du carbonate chauffés avec le kaolin, le charbon et le soufre⁽¹⁵⁻¹⁶⁾. On n'obtient ainsi qu'un corps blanc, qui présente d'ailleurs les propriétés générales des outremer et qui pourrait être l'analogue de l'outremer blanc de soude (Guimet). On peut pourtant préparer un outremer bleu de potasse en chauffant à sec l'outremer d'argent avec l'iodure de potassium⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾.

D'autres sels haloïdes alcalins fournissent de la même manière (en partant de l'outremer d'argent) des outremer de rubidium bleu, de lithium bleu violet. On peut obtenir aussi l'outremer de baryum brun jaunâtre, l'outremer de magnésium gris, l'outremer de zinc violet^(48, 49, 50), l'outremer de strontium gris; celui de calcium est violet; celui d'uranium, jaune; celui de cuivre, vert; celui de cadmium, jaune. Des essais de préparation directe faites à l'usine Guimet avaient donné l'outremer de baryum brun jaunâtre, et un outremer de lithium gris⁽¹⁵⁾.

Les iodures du tétraméthylammonium et du triéthylphénylammonium, chauffés avec l'outremer d'argent, donnent des outremer gris ou bruns. Avec les iodures alcooliques, on obtient aussi des corps gris ou bruns. Tous ces corps sont bien des outremer, car, chauffés avec du chlorure de sodium, ils régénèrent l'outremer bleu de soude (de Forcrand)⁽⁴⁹⁾.

En remplaçant le soufre par le sélénium ou le tellure, Leykauf⁽⁵¹⁾ a obtenu de nouveaux outremer de soude qui ont été préparés et étudiés par E. Guimet dès 1875, puis par J.-F. Plicque et par Th. Morel⁽¹⁵⁻⁵²⁻⁵³⁾. D'après E. Guimet, on obtient les couleurs suivantes qui se correspondent :

OUTREMERs AU SOUFRE.	OUTREMERs AU SÉLÉNIUM.	OUTREMERs AU TELLURE.
—	—	—
brun.	brun.	»
vert.	»	jaune.
bleu.	rouge pourpre.	vert.
violet.	»	»
rose.	rose.	gris.
blanc.	blanc.	blanc.

Ces derniers reproduisant toujours les premiers lorsqu'on les chauffe avec du charbon.

Analyse et composition de l'outremer bleu de soude.

— L'analyse proprement dite, décrite en détail par la plupart des auteurs qui se sont occupés des outremer^(44-54 à 56), ne présente pas de difficultés particulières. La substance est attaquée par l'acide azotique fumant pour

Soc. Ch. 31-161-1879. — ⁽⁵⁰⁾ J. PHILIPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 184-152; B. Soc. Ch. 27-90-1877; Ber. Chem. Gesell. 10-1227-1877; B. Soc. Ch. 30-234-1878. — ⁽⁵¹⁾ LEYKAUF. Jahresh. Techn. 555-1876. — ⁽⁵²⁾ E. GUIMET. B. Soc. Ch. 30-0-104 et 150-1878. — ⁽⁵³⁾ J.-F. PLICQUE. B. Soc. Ch. 29-522-1877; 30-51-1878. — ⁽⁵⁴⁾ R. HOFFMANN. Jahresh. Techn. 578-1875; Outremer. Francfort, 1875. — ⁽⁵⁵⁾ GOPPELSRÖDER et DOLLFUSS. B. Soc. Ind. Mulh. 45-592-1875. — ⁽⁵⁶⁾ KARL HEUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 199-255-1879; 203-174-1880. —

oxyder immédiatement tout le soufre ; on sépare ensuite la silice, l'alumine, la soude, par les méthodes ordinaires.

Si l'on veut distinguer le soufre α , qui se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré lorsqu'on traite la matière par des acides étendus, du soufre β qui reste insoluble, on peut suivre la méthode donnée par R. Hoffmann.

Mais, avant toute analyse, il est prudent de doser l'eau par dessiccation dans l'air sec à froid, certains échantillons pouvant en retenir jusqu'à 5 0/0 ; de s'assurer aussi s'il ne cède pas à l'eau quelque sel soluble, par exemple du sulfate de soude et de le doser, et enfin de doser le soufre libre (car il peut y en avoir plusieurs centièmes)⁽⁵⁷⁾ en chauffant longtemps la substance sèche à 110°. Ces précautions n'ont pas toujours été prises, ce qui laisse des doutes sur beaucoup de résultats publiés. Voir quelques chiffres d'analyse dans le tableau de la page 123.

Constitution des outremer. — On pensa d'abord que la coloration bleue était due à la présence du cuivre, opinion réfutée dès 1762, par Margraff⁽⁶⁴⁾ qui l'attribuait au fer. Guyton de Morveau⁽⁶⁵⁾, puis Warrentrapp⁽⁶⁶⁾, Whitney⁽⁶⁷⁾, Elsner⁽⁶⁸⁾ pensaient aussi que le fer ou le sulfure de fer jouaient un certain rôle ; cependant, dès 1806, Desormes et Clément⁽¹⁾ avaient montré que certains échantillons de lapis étaient exempts de fer.

D'autres auteurs ont pensé à une modification bleue ou noire de soufre⁽⁶⁹⁾, à un sulfure bleu⁽⁷⁰⁻⁷¹⁾, ou à un sous-oxyde bleu d'aluminium⁽⁷²⁾. En 1872, C. Unger annonça que l'outremer bleu contenait de l'azote et que sa formule était $Al^3Si^2O^5Az^2$, opinion reconnue fautive après une longue discussion⁽⁷³⁻⁷⁷⁾. A part R. Rickmann⁽⁵³⁾, qui pense que l'alumine n'est pas nécessaire et que le principe colorant est un silico-silicate de soude : $Na^2S + SiO^2$, la conclusion des autres auteurs modernes est que les outremer de soude sont des silico-aluminates de sodium unis à des composés sodiques sulfurés, ou bien dans lesquels le soufre a remplacé une partie de l'oxygène.

Breunlin⁽²⁾ admet un silicate : $9SiO^2, 4Al^2O^3, 4Na^2O$, uni à une molécule de sulfure Na^2S^2 (outremer bleu), ou de Na^2S^5 (outremer vert). C'est aussi à peu près l'opinion de Bœckmann⁽⁶³⁾.

Wilkens⁽⁶¹⁾ considère l'outremer bleu comme une combinaison d'un

(57) GUIGNET in SCHEURER-KESTNER. Rép. chim. appl. en note 427-1861. — (58) KLAPROTH. An. Ch. 21-150-1797. — (59) LABOULAYE. Dictionnaire des arts et manufactures. Outremer. 1886. — (60) ELSNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 58-82-1845. — (61) WILKENS. An. Chem. Pharm. Lieb. 99-21-1856. — (62) WAGNER et GAUTIER. Traité de Ch. Ind. 1-867-1901. — (63) BÖCKMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 118-212-1861. — (64) MARGRAFF. Opuscules chimiques, 2 dissert. 23-505-1862. — (65) GUYTON DE MORVEAU. An. Ch. 34-54-1800. — (66) WARRENTRAPP. An. Ph. Chem. Pogg. 49-515-1815. — (67) WHITNEY. An. Ph. Chem. Pogg. 70-431-1822. — (68) ELSNER. J. prakt. Chem. 24-385-1841 ; 26-106-1842. — (69) F. KNAPP. Monit. Scient. (4)-2-1209-1888. — (70) W. STEIN. J. prakt. Chem. 14-587-1876 ; B. Soc. Ch. 28-40-1877. — (71) GENTÈLE. Polyt. J. Dingler 140-225-1856 ; 141-116-1856 ; 160-453-1861. — (72) H. BLAKMORE. Z. anorg. Chem. 20-155-1897. — (73) C. UNGER. Ber. Chem. Gesell. 5-805-1872. — (74) W. MORGAN. Ber. Chem. Gesell. 6-24-1875. — (75) E. BÜCHNER. Ber. Chem. Gesell. 7-989-1874. — (76) DOLLFUSS et GOPPELSRÖDER. B. Soc. Ind. Mulh. 45-196-1875. — (77) C. UNGER. Polyt. J. Dingler. 212-224 et 301-1874. — (78) R. HOFFMANN. Z. Chem. Pharm. 485-1861 ;

	KLAPROTH (48) (lapis).	WARRENTRAPP (66) (lapis).	DESORMES ET CLÉMENT (lapis).	ELSTER (60)	BRUYER (35)	DREUNLIN (9).			WILKENS (61)	RITTER (3)	GLUCKENBERGER (30) (moyenne).	D'APRÈS WAGNER ET GAUTHIER (28)			BIEHMANN (63).			PLÜGGE (32)	DE FORCRAND (29).			
												riches en silice.	en silice.									
Silice	40,0	45,50	35,8	40,0	32,54	37,40	40,00	38,47	36,31	56,58	28,40	41,00	36,15	37,05	39,45	28,82	29,32	25,88	26,70	46,81	44,57	
Alumine	14,5	31,76	34,8	22,5	25,25	20,00	34,18	28,45	25,88	25,05	26,75	51,88	24,10	29,07	23,71	24,74	38,80	37,64	37,06	36,77	27,70	27,90
Soude		9,09	25,2	25,0	16,91	18,89	16,17	10,23	20,96	17,20	11,97	15,18	22,42	11,19	75,20	16,00	14,14	18,74	17,66	17,28	18,62	
Sodium											5,23					3,41	0,83	4,37	3,20			
Soufre α				0,05	11,65	1,98	2,90	1,32	1,43	2,21	13,84	5,55	14,00	5,60	11,38	15,40	2,08	2,00	2,38	2,22	5,22	6,25
Soufre β				3,50		7,10	8,45	4,87	5,81	8,68							7,51	8,21	10,00	9,07		
Potasse																						
Fer		0,52																				
Chaux		3,52				0,47	0,82	0,06	1,11	1,02												
Carbonate de chaux	28,0																					
Sulfate de chaux	6,5																					
Acide sulfu- rique																						
Chlore		5,89		3,04	2,57	2,33	1,30	3,47	2,67	1,98												0,74
Fe ^s O ^s	3,0	0,42		1,0	3,24																	
Oxygène (par différence).		2,08			9,04						2,77											
Hyposulfite de soude																						
Argile					2,85	1,46	2,04	2,34	2,70		1,84											
Eau	2,0																					

[R. DE FORCRAND]

silicate d'alumine avec un sulfure de sodium et avec l'hyposulfite de soude. D'après Ritter⁽³⁵⁾, ces deux derniers corps seraient unis avec un silico-aluminate de sodium. C'est aussi l'opinion de R. Hoffmann⁽⁷⁸⁾, mais elle fut combattue par W. Stein⁽⁷⁹⁾.

R. Hoffmann⁽⁸⁴⁾ distingua les outremer bleus, riches en silice (rapport $\frac{\text{SiO}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3} = 1,70$) des outremer bleus pauvres en silice ($\frac{\text{SiO}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3} = 1,28$), les premiers contiennent près de deux fois moins de soufre que les autres. Ce seraient deux espèces chimiques différentes.

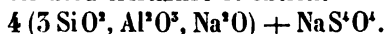
D'après Dollfuss et Goppelsröder⁽⁸⁰⁻⁷⁶⁾, l'outremer bleu serait un silico-aluminate de soude où une partie de l'oxygène serait remplacée par du soufre. Böttinger⁽⁸¹⁾ revient au silico-aluminate de soude combiné au pentasulfure de sodium Na^2S^5 .

E. Guimet⁽⁸²⁾ pense que le principe colorant des outremer est formé par les oxydes du soufre qui se produisent en dissolvant le soufre dans l'anhydride sulfurique, oxydes dont les teintes correspondent à celles des outremer de soude; le silico-aluminate de soude jouerait seulement le rôle d'un mordant.

J. Philipp⁽⁸³⁾, puis Knapp et Ebell⁽⁸⁴⁾, combattent l'hypothèse des sulfates ou hyposulfites dans l'outremer. J. Plicque⁽⁸⁵⁻¹⁵⁻⁸⁶⁾, partant d'un silico-aluminate de soude alcalin : $3\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{NaOH}$, obtient un outremer bleu qui, après lavage, contient : $2(3\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}) + \text{SO}$.

En 1878, R. Hoffmann^(87 & 92) propose la formule : $\text{Si}^2\text{Al}^2\text{Na}^{10}\text{S}^4\text{O}^{32}$, soit : $4(\text{Si}^2\text{Al}^2\text{O}^8\text{Na}^2) + \text{Na}^2\text{S}^4$, ou : $4(\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2, \text{Na}^2\text{O}) + \text{Na}^2\text{S}^4$ pour l'outremer bleu pauvre en silice. Pour le bleu riche en silice, on aurait : $\text{Si}^2\text{Al}^2\text{Na}^6\text{S}^4\text{O}^{20}$, ou : $2(2\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2, \text{Na}^2\text{O}) + \text{Na}^2\text{S}^4$.

En 1880, R. de Forcrand⁽³⁸⁾ transforme un outremer vert Guimet cristallisé en outremer bleu cristallisé et obtient :



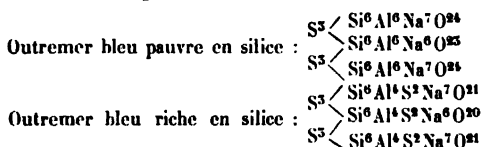
R. Rickmann⁽³⁵⁾ donne : $2\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Na}^2\text{S}$.

K. Heumann⁽⁹³⁾ propose, pour l'outremer bleu : $2(2\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}) + \text{Na}^2\text{S}^2$. L'outremer d'argent aurait la même constitution. K. Heumann rapproche sa formule de celle de la néphéline, de l'haüyne et de la noséane.

P. Silber⁽⁸⁴⁾, attribue au bleu la formule : $\text{Si}^2\text{Al}^2\text{Na}^6\text{S}^4\text{O}^{20}$, soit : $3\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O} + \text{Na}^2\text{S}^2$.

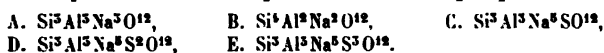
Jahresb. 963-1861. — (79) W. STEIN. *Polyt. J. Dingler* **200-299-1871**; *J. prakt. Chem.* (2)-**3-38-1871**. — (80) DOLLFUSS et GOPPELSRÖDER. *B. Soc. Ind. Mullh.* **45-193-1875**. — (81) BÖTTINGER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **182-511-1876**. — (82) E. GUIMET. *Mém. Acad. Lyon. Sc.* **23-29-1878**. — (83) J. PHILIPP. *Ber. Chem. Gesell.* **9-1109-1876**; **10-1227-1877**; *An. Chem. Pharm. Lieb.* **184-152-1877**; **191-1-1878**. — (84) KNAPP et EBELL. *Polyt. J. Dingler* **229-69** et **175-1878**. — (85) J. PLICQUE. *C. R.* **85-570-1877**; *B. Soc. Ch.* **28-518-1877**; **29-51-1878**. — (86) KNAPP. *Polyt. J. Dingler* **233-479-1879**. — (87) R. HOFFMANN. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **194-1-1878**. — (88) A. LEHMANN. *Polyt. J. Dingler* **233-253** et **351-1879**. — (89) TH. MOREL. *Monit. Scient.* **451, 785** et **787-1879**. — (90) A. RINNE. *Ber. Chem. Gesell.* **12-1323-1879**; *B. Soc. Ch.* **33-304-1880**. — (91) O. ILGEN. *Polyt. J. Dingler* **232-177-1879**. — (92) C. FURSTENAU. *Polyt. J. Dingler* **233-432-1879**. — (93) K. HEUMANN. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **199-253-1879**; **201-262-1880**; **203-174-1880**. — (94) P. SILBER. *Ber. Chem. Gesell.* **13-1854-1880**; *B. Soc. Ch.*

Gluckelberger ⁽⁹⁵⁾ admet plus tard les formules suivantes :



J. Szilasi ⁽⁹⁶⁾ a repris, en 1889, les expériences de substitution métallique en partant de l'outremer vert. Il constate que la proportion atomique des métaux se conserve et conclut que l'outremer vert est bien une espèce chimique définie.

D'après J. Wunder ⁽⁵¹⁾ l'outremer serait : $Si^4 Al^4 Na^4 S^4 O^{21}$. Brögger et Bäckstrom ⁽⁹⁷⁾ pensent que les outremer contiennent les combinaisons suivantes susceptibles de se remplacer homéomorphiquement :



Le blanc contiendrait surtout C, le vert A et E, le bleu A, B et D. L'haüyne, la soldalite et la noséane auraient la formule A.

D'après I. Puchner ⁽⁹⁸⁾, la véritable formule de l'outremer bleu serait : $Na^4 [Al [Na S^2]]$, $Al^3 (SiO^4)^3$, soit : $Si^3 Al^3 Na^3 S^2 O^{12}$.

En résumé, la question de la constitution des outremer est encore obscure. Néanmoins la majorité des auteurs pensent qu'il s'agit de silico-aluminates de soude modifiés par la présence du soufre qui s'y trouve dans un état de combinaison encore indéterminé.

R. DE FORCRAND,

Correspondant de l'Institut.
Professeur à l'Université de Montpellier.

36-153-1881. — ⁽⁹⁵⁾ GLUCKELBERGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 243-182-1882; B. Soc. Ch. 39-55-1882. — ⁽⁹⁶⁾ J. SZILASI. An. Chem. Pharm. Lieb. 254-97-1889; B. Soc. Ch. (3)-3-317-1890. — ⁽⁹⁷⁾ BRÖGGER et H. BÄCKSTROM. Jahresh. Techn. 454-1891. — ⁽⁹⁸⁾ H. PUCHNER. Chem. Centr. Bl. 1-1051-1896.

GALLIUM Ga = 70

État naturel. — Le gallium se trouve mêlé au zinc dans un certain nombre de minéraux dont les principaux sont les blendes (Lecoq de Boisbaudran) ⁽¹⁾.

Les matières relativement riches en gallium, sont : la blende noire de Bensberg (Rhin) (la mine de Lûdrich est un peu plus riche que celle d'Apfel); la blende jaune et transparente des Asturies, qui contient du mercure, et la blende brune de Pierrefitte (vallée d'Argelès), un peu moins avantageuse que les précédentes. Les substances assez pauvres sont : le zinc en poudre et en grains (tuties), qu'on peut acheter chez les peintres en bâtiments qui, d'ailleurs, utilisent les produits provenant de la Vieille-Montagne, et les cadmies de Corphalie ^(1 a).

Les matières très pauvres sont : les crasses de zinc ^(1 b) provenant de la fabrication du sulfate de zinc (usine de Javel à Paris); la blende jaune, légèrement brunâtre, opaque, de Mendesse (Gard); la blende brune de Suède; la blende d'un noir brun de Schwarzenberg (Saxe), riche en indium, très pauvre en gallium, et la blende en bâtons de la Nouvelle-Montagne. Enfin, certaines substances essayées à ce point de vue par de Boisbaudran n'ont pas fourni traces de gallium. Ce sont : la blende rubanée de la Vieille-Montagne; les galènes de Pierrefitte et autres; les tuties de Corphalie; le zinc laminé venant de la Vieille-Montagne; les calamines carbonatées de Sardaigne et celles du Gard, enfin les acides chlorhydrique et nitrique du commerce. Depuis, Hartley et Ramage ⁽²⁾ ont trouvé du gallium dans 168 échantillons de minéraux examinés par eux.

Historique. — Le gallium a été découvert le 27 août 1875, par Lecoq de Boisbaudran qui choisit pour le nouvel élément un nom qui rappelât son origine française. Un pli cacheté, adressé à l'Académie des sciences, le 29 août, et ouvert le 20 septembre ⁽³⁾, enregistre l'existence du nouvel élément dont l'individualité fut établie par Lecoq de Boisbaudran au moyen d'une suite d'expériences faites au laboratoire de Würtz, devant la section de chimie de l'Institut, dans la dernière semaine de septembre. Cette découverte résultait de recherches entreprises avant 1865 sur la classification des éléments et d'une manipulation portant sur 52 kg de blende de Pierrefitte, commencée en février 1874.

C'est en effet au laboratoire de Würtz, à la Faculté de médecine, que fut poursuivi le traitement en grand des minerais procurés à Lecoq de

⁽¹⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. *Ann. Ch. Ph.* (5)-**10**-156-1877. — ^(1 a) B. CORNWAL. *Chem. Zeit.* 43-1880. — ^(1 b) DELACHANAL et MERMET. *Ber. Chem. Gesell.* **2**-91-1878. — ⁽²⁾ HARTLEY et RAMAGE. *Proc. chem. Soc.* 173. — ⁽³⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. *C. R.* **81**-493-1875. — ⁽⁴⁾ LECOQ DE BOIS-

Boisbaudran par les Sociétés de la Vieille-Montagne, de la Nouvelle-Montagne, de Corphalie, par Ch. Friedel et par Malgor, ingénieur de la Société l'Asturienne dont l'exploitation était à Pierrefitte.

En même temps, les Mémoires publiés à l'Institut sur l'alun ammoniac-gallique et sur le gallium métallique solide⁽⁴⁾, puis liquide⁽⁵⁾ (en surfusion) provenant de travaux faits sur les premiers milligrammes obtenus du nouvel élément, affirmaient son existence et mettaient en lumière l'habileté expérimentale du savant qui l'avait découvert.

Préparation. — Le gallium se trouvant dans des blendes renfermant, outre le zinc, des métaux comme le plomb, le cuivre, le cadmium, etc., la première partie de la préparation consiste à séparer tous ces métaux de la masse du zinc gallifère⁽⁶⁾. La seconde série d'opérations a pour but de séparer le gallium de la plus grande quantité du zinc et la troisième de précipiter le gallium métallique à l'état de pureté.

Pour séparer les éléments étrangers, on attaque la blende par l'eau régale et l'on chauffe, mais on laisse toujours un peu de minerai en excès pour éviter la présence de l'acide nitrique libre dans la solution filtrée qui est alors réduite par le zinc. On filtre quand le plomb, le cuivre, le cadmium, etc., se sont précipités, alors qu'il se dégage encore de l'hydrogène. Cette précaution a pour but d'éviter la précipitation de l'oxyde de gallium. La liqueur décantée est mise à bouillir en présence d'un excès de zinc, qui provoque un dépôt blanchâtre de sous-sels de zinc entraînant tout le gallium avec les oxydes d'aluminium et de chrome.

On dissout ce dépôt dans l'acide chlorhydrique faible et, après plusieurs précipitations par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide acétique et d'acétate d'ammonium, on obtient un sulfure de zinc, renfermant tout le gallium. C'est la première partie de l'opération. On enrichit le produit en gallium en le redissolvant dans l'acide chlorhydrique et en faisant une précipitation fractionnée au moyen de l'ammoniaque ou du carbonate de soude⁽⁷⁾, ou même des carbonates de baryte ou de chaux. Ce sont les premiers dépôts qui sont les plus riches en gallium; on suit leur enrichissement au spectroscope. Lorsque la raie $Ga. \alpha. 417,0$ n'est plus perceptible dans la solution, on cesse la précipitation.

L'oxyde de gallium impur est recueilli, dissous dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute un peu de sulfite de sodium, puis du carbonate de chaux. Le gallium est ainsi précipité avec du carbonate de chaux et une faible partie du zinc de la solution: on recommence plusieurs fois l'opération. Le mélange d'oxyde de gallium et de carbonate de chaux est dissous dans l'acide chlorhydrique, saturé par de l'ammoniaque et mis à bouillir jusqu'à ce que la réaction soit nettement acide.

Le dépôt est alors traité par l'acide sulfurique, qui chasse les dernières traces de chlore qui nuirait aux électrodes. Les sulfates sont sursaturés

BAUDRAN. C. R. **82-168-1876**. — ⁽⁵⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **82-1056-1876**. — ⁽⁶⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **82-1098-1876**; C. R. **83-656-1876**. — ⁽⁷⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R.

à chaud par de la potasse, qui précipite les oxydes de fer et d'indium et laisse une solution qui sera traitée par l'électrolyse dans la troisième partie de la préparation. Cette électrolyse est pratiquée au moyen de deux ou trois éléments de Bunsen si l'on ne se propose que d'extraire quelques centigrammes de gallium. Il faut seulement avoir soin que la surface de la cathode soit 6 à 10 fois plus grande que celle de l'anode.

Lecoq de Boisbaudran a trouvé avantageux de faire la précipitation non plus par le zinc mais par le fer, parce que les métaux qui étaient précipités par le zinc, comme le plomb ou le cadmium, ne se précipitent plus avant le dépôt blanchâtre qui renferme le gallium.

Dans ce second procédé, la séparation des oxydes de chrome et d'aluminium ne se fait plus de la même manière. On peut prendre la solution chlorhydrique contenant le gallium, la saturer d'ammoniaque après y avoir ajouté de l'acide tartrique et un sel soluble de manganèse. L'hydrogène sulfuré, dans une semblable solution, donne un précipité de sulfure de manganèse contenant le gallium et pas d'alumine ni d'oxyde de chrome. Le sulfure de manganèse gallifère est lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique et mis à digérer à froid avec du carbonate de chaux. On continue ensuite comme dans le procédé décrit déjà.

Au lieu de traiter par un sel de manganèse la première solution chlorhydrique comprise contenant du gallium, on peut, si elle est très acide (25 pour 100 de son poids au moins d'acide concentré), lui ajouter du ferrocyanure de potassium qui précipite un mélange d'oxyde de fer et de gallium (⁸⁻⁹).

Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch (^{9 a}) ont préparé, à l'usine de Javel, de grandes quantités de sulfate de zinc dont ils ont extrait le gallium. Une seule opération, faite sur 4500 kilogrammes de blende, a donné 62 grammes de métal.

Propriétés physiques. — Le gallium est un métal possédant la propriété de cristalliser très facilement, probablement dans le système du prisme droit à base carrée (Des Cloizeaux), ou dans le système clinorhombique (^{9 a}). Il affecte souvent la forme d'octaèdres. Il est dur et cassant. Les faces des cristaux sont toujours légèrement courbes. Si on veut l'obtenir en lames minces, le mieux est de le couler entre deux plaques de verre chaudes, et de les refroidir ensuite par de l'eau glacée. Les lames ainsi préparées sont assez flexibles. Le point de fusion est 30°,15, et il est tout à fait remarquable que le métal une fois fondu conserve l'état liquide pendant des années, malgré l'effet de l'abaissement de la température d'hivers rigoureux. La surfusion cesse au contact d'une trace du métal solide. La densité du métal solide, relativement à l'eau considérée à la même température, est de 5,96 à 24°,5, et celle du gallium liquide, de 6,07 à la température de 24°,7. La chaleur spécifique est

83-824-1876; C. R. 93-815-1881; Dict. de chimie de Würtz, 1^{er} supp. 2-851. — (⁸) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 94-1439-1882; 95-703-1192-1332-1882; 96-152-1696-1838-1883; 97-66-142-295-521-623-730-1463-1885; 98-711-781-1884. — (⁹) KUNERT. Chem. Zeit. 9-1820.

0,0802 à l'état solide et 0,079 à l'état liquide ; la chaleur de fusion a été trouvée égale à $19^{\text{cal}},11$ (^{9 b}). Le métal est assez dur et très peu volatil même au rouge blanc (¹⁰).

Le spectre du gallium, facile à étudier surtout au moyen de son chlorure, possède deux raies caractéristiques. La réaction la plus sensible est obtenue en faisant éclater une étincelle d'induction à la surface d'une solution du chlorure de gallium. Il faut que la distance interpolaire soit d'environ $1^{\text{mm}},5$ à 2 mm. de longueur.

Le spectre se compose (¹¹) d'une bande correspondant à $\lambda = 500$ et s'étendant de la position 129,75 à 136,50 sur le micromètre de Lecoq de Boisbaudran, et de deux raies, l'une α correspondant à $\lambda = 417,0$ et à la division 193,72 ; l'autre β correspondant à $\lambda = 403,1$ et à la division 208,90. Le spectre de fluorescence (¹²) que donne dans le vide l'oxyde de gallium contenant du chrome fournit une bande telle que $\lambda = 689,7$ à 689,8.

Propriétés chimiques. — Parmi les halogènes, le chlore attaque plus facilement le gallium à froid que le brome ; l'iode exige l'intervention de la chaleur au moins au début de l'opération (Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch).

L'action de l'oxygène pur et sec ne se manifeste avec netteté qu'à 260° . Le métal fondu et maintenu à 40° à l'air se recouvre d'une couche très mince d'oxyde. L'oxyde protège toujours le métal d'une oxydation plus complète même au rouge vif.

Conservé dans de l'eau bouillie ou aérée, le gallium donne après fort longtemps (quatre ans et demi) de faibles quantités d'oxyde.

Le gallium est plus rapidement dissous par l'acide chlorhydrique lorsqu'il est solide que lorsqu'il est fondu et l'acide nitrique l'attaque mieux à chaud qu'à froid.

L'eau régale est son meilleur dissolvant, mais l'action n'est pas très rapide.

La potasse réagit en mettant de l'hydrogène en liberté.

Le gallium s'unit au rouge avec le platine et à 50° avec l'aluminium pour donner un alliage liquide. Si l'on chauffe, on peut fixer plus d'aluminium et avoir des alliages solides à température ordinaire.

Toutes ces combinaisons décomposent l'eau avec assez de violence ; il se forme du gallium, de l'oxyde d'aluminium et de l'hydrogène.

Lorsque, dans l'électrolyse de la solution de l'oxyde de gallium dans la potasse, on a laissé un peu d'oxyde de chrome, le chrome paraît s'allier au gallium, d'après Lecoq de Boisbaudran.

Poids atomique. — Le poids atomique du gallium a été calculé avant qu'aucune mesure expérimentale ait été faite d'une part par Men-

— (^{9 a}) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **83**-1044-1876. — (^{9 b}) BERTHELOT. C. R. **86**-786-1878.
— (^{9 c}) LECOQ DE BOISBAUDRAN et JUNGFLIECH. C. R. **86**-475 et 577-1878. — (¹⁰) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **83**-611-1876. — (¹¹) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **82**-168-1876. — (¹²) LECOQ

deleeff (1869) dans sa classification des éléments fondée sur les lois d'accroissements des poids atomiques dans les séries naturelles⁽¹⁵⁾, d'autre part par Lecoq de Boisbaudran en comparant les spectres des trois métaux Al, Ga et In avec ceux de la série connue K, Rb, Cs. Les idées de Lecoq de Boisbaudran n'ont pas été publiées, mais elles ont été confiées à des savants illustres (Dumas et Friedel) qui ont pu témoigner de leur valeur et de leur antériorité à la publication de Mendeleeff en 1869. Les considérations du savant russe le conduisaient à donner le nombre 68 pour le poids atomique du métal prévu dont le gallium est venu prendre la place. Les idées de Lecoq de Boisbaudran lui suggérèrent le nombre 69,82. Ses expériences lui donnèrent 69,86.

Il est certain que la découverte du gallium a fourni un des arguments qui donnèrent à la classification de Mendeleeff une bonne part de sa célébrité.

Les expériences faites par Lecoq de Boisbaudran⁽¹⁴⁾, pour déterminer le poids atomique du gallium, ont donné le nombre 69,9 comme moyenne résultant des analyses des chlorures anhydres, et le nombre 70,052 comme moyenne résultant des analyses de l'alun ammoniacal de gallium.

La commission internationale des poids atomiques a donné, en 1905, le chiffre : 70.

La valence du gallium doit être rapprochée de celle du fer puisque l'on connaît deux chlorures pouvant être représentés par les formules GaCl^3 et Ga^2Cl^6 . La densité de vapeur du protochlorure GaCl^3 est théoriquement 4,86. On a trouvé le nombre 4,82 entre 1000° et 1100° et seulement 3,56 entre 1300° et 1400° (Nilson et Petterson)⁽¹⁵⁾. La densité du sesquichlorure Ga^2Cl^6 est 12,2 à 257°-275° ; elle s'abaisse à 10,6 à 307° et 7,8 à 440° (Friedel et Crafts)⁽¹⁶⁾.

Caractères analytiques. — L'action de l'hydrogène sulfuré demande à être examinée en détail. Ce réactif ne précipite pas les solutions des sels de gallium, qu'elles soient acidifiées par les acides chlorhydrique, sulfurique ou acétique, ou qu'elles soient rendues alcalines par la potasse ou l'ammoniaque. Mais ce n'est vrai que si le gallium est le seul métal en dissolution. S'il est accompagné de zinc, d'argent, de cuivre, de manganèse, de fer ou d'arsenic, la précipitation de ces sulfures entraînera du gallium lorsque la solution sera alcaline ou acidifiée par de l'acide acétique. Si la réaction fortement acide est due aux acides minéraux, les sulfures précipités n'entraînent pas de gallium⁽¹⁷⁾.

On se rend compte de ce qui se produit alors par le sulfhydrate d'ammoniaque qui ne précipite le gallium qu'en présence des sels de métaux capables de donner des sulfures insolubles sous l'action de ce réactif.

La potasse précipite le gallium sous la forme de sesquioxyde soluble dans un excès du réactif, à moins cependant qu'il ne soit en présence de

DE BOISBAUDRAN. C. R. 104-1584-1887. — ⁽¹⁵⁾ MENDELEEFF. C. R. 81-960-1875 ; J. Soc. Chim. russe 1-60-1869. — ⁽¹⁶⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 86-756-941-1878. — ⁽¹⁷⁾ NILSON et PETERSON. C. R. 107-527-1888. — ⁽¹⁸⁾ FRIEDEL et CRAFTS. C. R. 107-303-1888. — ⁽¹⁹⁾ LECOQ

sels de calcium, de fer et d'indium dont les oxydes précipités entraînent de l'oxyde de gallium.

L'ammoniaque précipite à la manière de la potasse, mais l'excès du réactif ne redissout pas aussi nettement l'oxyde de gallium. Les carbonates alcalins agissent de la même façon.

Les carbonates de chaux et de baryte entraînent, mais incomplètement, le gallium en dissolution. Le ferrocyanure de potassium, employé en solution très acide, est capable de donner un précipité dans une solution ne contenant que 1/200 000 de gallium, mais il est nécessaire que le liquide renferme au moins le quart de son volume d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité est coloré par du bleu de Prusse, ce qui conduit à éliminer le fer ultérieurement. Le ferricyanure ne donne rien.

Le zinc métallique ne précipite un sel de gallium que si la liqueur est alcaline. Alors, tout le gallium devient insoluble; des flocons blancs de sesquioxyde de gallium flottent dans la liqueur à la surface du zinc et sans adhérer à ce métal.

La réaction est la même et dans les mêmes conditions, avec le fer métallique, mais une longue ébullition peut être nécessaire.

Le cadmium métallique a une action analogue, mais la précipitation n'est jamais totale⁽²⁰⁾.

L'oxyde cuivreux sépare bien l'oxyde de gallium de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de fer⁽²¹⁾. L'oxyde de cuivre, employé pour cet usage, doit être préparé par le glucose et le tartrate cupropotassique.

Protochlorure de gallium GaCl^2 . — Cristaux blancs fusibles à 164° environ qui distillent à 535° et présentent le phénomène de la surfusion d'une manière remarquable, puisque ce chlorure peut être maintenu liquide pendant plusieurs années.

On l'obtient par l'action du chlore à chaud sur le métal en excès et en distillant le produit brut de cette opération dans un courant d'azote⁽²²⁾.

Si le produit anhydre ainsi préparé est repris par l'eau, il donne naissance à un dégagement gazeux et à un produit gris ou brun qui, exposé à l'air en présence de son eau mère et après avoir blanchi, se redissout totalement dans l'eau à 100°. Sa dissolution, traitée par l'ammoniaque, donne un précipité blanc qui semble être du sesquioxyde. Le produit brun est un protoxyde; il n'a pas été analysé. Le gaz dégagé paraît être de l'hydrogène impur contenant du gallium. Si l'eau employée est additionnée d'assez d'acide nitrique, les seules vapeurs qui se forment sont des vapeurs nitreuses et le protochlorure ne brunit presque pas.

Perchlorure de gallium Ga^3Cl^6 . — On le prépare au moyen du métal et du chlore en excès. L'eau régale transforme aussi le gallium en perchlorure hydraté. Ce composé cristallise admirablement par fusion ou par sublimation. Il fond vers 75°,5 et bout à 215°-220° ou à une tempé-

DE BOISBAUDRAN. C. R. 83-665-1876. — (20) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 93-815-1881. — (21) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 94-1154-1882. — (22) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 86-756-

rature un peu inférieure. Il subit la surfusion d'une manière moins remarquable que le précédent et le produit fondu à 80° pèse 2,36 fois plus que l'eau à cette température. Tant que ce corps est fondu, il absorbe les gaz tels que l'azote ou le chlore, mais il les dégage en se solidifiant. Le protochlorure n'absorbe pas les gaz.

Le perchlorure se dissout dans l'eau avec élévation de température sans coloration et sans dégagement de gaz, et laisse, par évaporation, une gelée ressemblant à la silice, sans donner de vapeurs renfermant du gallium.

Dans certaines conditions mal définies, Lecoq de Boisbaudran a vu se former un composé isomérique du précédent et en différant par une volatilité telle que la chaleur de la main suffit à chasser d'une extrémité à l'autre d'un tube ce perchlorure nouveau⁽²⁴⁾.

Bromures de gallium. — Les bromures se préparent comme les chlorures en remplaçant le chlore par la vapeur de brome. Ils sont blancs, sujets à la surfusion, moins fusibles et moins volatils que les chlorures correspondants. Leur analyse n'a pas été faite⁽²⁵⁾.

Iodures de gallium. — Les iodures formés directement par l'action de l'iode sur le métal sont moins fusibles et moins volatils que les bromures qui leur correspondent. Ils paraissent avoir été obtenus moins purs. Aussi, n'attacherons-nous que peu d'importance à leurs propriétés tant que leur analyse n'aura pas pu nous renseigner sur leur degré de pureté. Le protoiodure semble être un solide jaune fusible en un liquide rouge; le periodure est incolore et transparent. Tous deux sont cristallisés⁽²⁷⁾.

Oxydes de gallium. — On connaît deux oxydes : le *protoxyde* et le *sesquioxyde*. On sait qu'en réduisant le second par l'hydrogène on obtient un composé bleuâtre qui se dissout dans l'acide sulfurique pour donner une solution qui réduit le permanganate. Au rouge très vif, la réduction serait plus complète et l'on obtiendrait du gallium métallique. Le sesquioxyde a été plus étudié⁽²⁸⁾. Winkler a montré que le magnésium réduit l'oxyde de gallium⁽²⁶⁾.

Sesquioxyde de gallium Ga^2O^3 . — Ce composé est blanc, fixe et infusible jusqu'au rouge blanc. Il est obtenu par précipitation des sels de gallium par les carbonates alcalins, quoique ceux-ci en dissolvent une certaine proportion. Il est précipité quantitativement de ses solutions par le zinc et l'hydrate cuivrique.

Nilson a déterminé le poids moléculaire⁽⁴⁴⁾, la chaleur spécifique (0,1065) et la chaleur moléculaire (19,54) de l'oxyde de gallium⁽²⁷⁾. Après avoir été calciné, il ne se dissout plus dans l'acide chlorhydrique, ni dans l'acide sulfurique, ni dans la potasse. L'acide tartrique empêche la précipitation de l'oxyde de gallium par l'ammoniaque.

Oxychlorure de gallium $Ga^6O^6Cl^6 + 14H^2O$ ou $(Ga^2Cl^6, 12H^2O + 2(Ga^2O^3, H^2O))$. — Ce composé s'est produit spontanément après plu-

1878. — ⁽²⁵⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 93-294-1881. — ⁽²⁴⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 93-329-1881. — ⁽²⁵⁾ DUPRÉ. C. R. 86-720-1878. — ⁽²⁶⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-

sieurs années dans un tube scellé contenant du perchlorure hydraté gélatineux. La liqueur était acide et le produit cristallisé en octaèdres probablement cubiques.

Les solutions de perchlorure de gallium neutres ou très peu acides se troublent toujours spontanément en donnant un ou plusieurs oxychlorures de couleur blanche⁽²⁸⁾.

Sulfure de gallium. — Son existence paraît certaine, quoiqu'il n'ait pas été obtenu à l'état de pureté et analysé⁽⁶⁾. Il semble bien avoir été obtenu par de Boisbaudran au moyen de l'hydrogène sulfuré agissant sur une solution concentrée de chlorure de gallium dans l'ammoniaque en excès contenant du tartrate d'ammoniaque⁽²⁹⁾.

Ce qui est certain, c'est que, lorsqu'on traite une solution de plusieurs métaux contenant du gallium par l'hydrogène sulfuré, les premiers sulfures précipités renferment du gallium si la liqueur est acide. Ce sont les derniers sulfures précipités qui sont gallifères si la solution est ammoniacale. Si la liqueur est acétique ou alcalino-tartrique, le gallium est précipité avec ceux des métaux dont les sulfures sont insolubles dans ces conditions, ce qui permet de séparer le gallium de l'aluminium et du chrome.

Sulfate de protoxyde de gallium. — Obtenu en dissolvant le protoxyde dans l'acide sulfurique, ce sel ne donne pas d'alun et réduit le permanganate de potassium.

Sulfate de sesquioxyde de gallium $(SO_4)_3Ga^3$. — Obtenu par Lecoq de Boisbaudran⁽²⁹⁾, ce sel, blanc de perle, est très soluble dans l'eau, non déliquescent, soluble dans l'alcool à 60 pour 100 et insoluble dans l'éther⁽⁷⁾.

D'après Nilson⁽²⁷⁾ son poids moléculaire est 424,0; sa chaleur spécifique est 0,1460 et sa chaleur moléculaire 61,90.

Alun de gallium et d'ammonium. — Il a été obtenu en neutralisant par l'ammoniaque une solution acide de sulfate de gallium. C'est un sel qui n'a pu être analysé ni mesuré, mais qui paraît bien cristallisé en cubes portant les facettes de l'octaèdre. Il n'agit pas sur la lumière polarisée et s'accroît régulièrement dans une solution d'alun d'aluminium et d'ammonium dont il détermine la cristallisation⁽²⁹⁾.

La solution d'alun de gallium se trouble par la chaleur, avec précipitation de sels basiques, elle redevient claire par refroidissement.

Azotate de gallium $Ga(AzO^3)^3$. — La solution de gallium dans l'acide azotique donne par évaporation un sirop, qui cristallise sous l'exciccateur en une masse blanche, déliquescente, fusible et décomposable à 110°; à 200°, la décomposition est complète, il reste du sesquioxyde de gallium⁽²⁸⁾.

C. CHABRIÉ,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

783-1890. — (27) NILSON. C. R. 94-232-1880. — (28) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 94-695-1882. — (29) LECOQ DE BOISBAUDRAN. An. Ch. Ph. (5)-10-126-1877. — Art. GALLIUM par LECOQ DE BOISBAUDRAN dans Dictionnaire de Wurtz. Supplément 851.

INDIUM $\text{In} = 114$

État naturel. — L'indium est le quatrième corps simple dont on est redevable à la méthode de recherches fondée sur l'analyse spectrale. Il paraît exister dans la plupart des blendes où il est uni au zinc, aussi est-il préférable d'opérer sur le métal lui-même qui en contient environ 0,1 pour 100. Hoppe-Seyler a constaté la présence de l'indium dans le wolfram de Zinroald et dans d'autres échantillons de wolfram où il est mélangé à des traces de zinc. Il y est contenu dans la proportion de 0,0228 pour 100⁽¹⁻³⁾.

D'après les dernières recherches de Richter⁽³⁾, 100 kilogrammes de blende de Freiberg renferment 28 à 30 grammes d'indium. Denegri l'a signalé dans un minéral de Bergame^(2 a) et Lockyer^(3 b) dans l'atmosphère du soleil. Hartley et Ramage, dans 168 minéraux les plus différents examinés par eux, l'ont décelé trente fois^(3 c). Atkinson^(3 d) l'a trouvé dans du wolfram de Zinnwald.

Historique. — L'indium a été découvert par Reich et Richter^(3 e) en 1865 dans les blendes de Freiberg. Ce métal s'est révélé par une belle raie indigo caractéristique qui a été la cause du nom qu'on lui a donné. Les auteurs auxquels on doit le plus d'observations sur ce métal sont Reich et Richter^(3 e), Winkler⁽⁴⁾ et R. Meyer⁽⁵⁾.

Pour retirer l'indium de la blende Reich et Richter grillent le minéral, le lavent, l'attaquent par l'acide chlorhydrique et distillent le chlorure de zinc obtenu; le chlorure d'indium est entraîné et c'est dans le distillat que l'indium a été décelé.

Weselsky⁽⁶⁾ traite la blende grillée et lavée par un mélange de 10 p. d'acide chlorhydrique et de une p. d'acide azotique, neutralisée par du carbonate de soude et ajoute de l'hyposulfite de soude et du carbonate de baryte. Tout l'indium est précipité dans ces conditions. Winkler⁽⁷⁾ déconseille l'emploi de l'hyposulfite et emploie une méthode basée sur la

(1) HOPPE-SEYLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **140**-247-1866. — (2) HOPPE-SEYLER. *B. Soc. Ch.* (2)-**7**-595-1867. — (3) PH. RICHTER. *C. R.* **64**-827-1867. — (3 a) A. et G. DENEGRI. *Ber. Chem. Gesell.* 1249-1878. — (3 b) LOCKYER. *Proc. Roy. Soc.* **27**-279-1878. — (3 c) HARTLEY et RAMAGE. *Proc. Roy. Soc.* **173**-11-1807. — (3 d) ATKINSON. *J. Am. Chem. Soc.* **20**-797-1898. — (3 e) REICH et RICHTER. *J. prakt. Chem.* **92**-484-1865; *B. Soc. Ch.* (2)-**2**-442-1864. — (4) WINKLER. *J. prakt. Chem.* (1)-**94**-1-1865; (1)-**95**-414-1865; (1)-**102**-273-1867; *B. Soc. Ch.* (2)-**3**-282-1865; (2)-**6**-110-1866; (2)-**9**-207-1868; *An. Ch. Ph.* (4)-**43**-490-1868. — (5) R. MEYER. *Zeit. für Chem.* (2)-**4**-150-429-1868; *B. Soc. Ch.* (2)-**10**-18-560-1868; (2)-**12**-252-1869. — (6) WESELSKY. *J. prakt. Chem.* (1)-**94**-445-1865. — (7) WINKLER. *J. prakt. Chem.* (1)-**95**-414-

précipitation de l'indium par le zinc. Kachler et Schrötter⁽⁸⁾ traitent la blende par l'acide sulfurique et précipitent par le zinc.

Différentes méthodes ont été proposées par Winkler et Böttger⁽⁹⁾ pour retirer l'indium du zinc de Freiberg. R. Weber purifie l'oxyde d'indium en le transformant en acétate. Böttger⁽¹⁰⁾ a trouvé de l'indium dans les produits de condensation du grillage de la blende dans les cheminées de l'usine de Goslar. Ces dépôts en renferment environ 0,1 pour 100, et C.-J. Bayer⁽¹¹⁾ a utilisé l'insolubilité du sulfite basique d'indium pour isoler ce métal du zinc où il est contenu. Stolba⁽¹²⁾ a retiré directement l'indium des blendes en les mélangeant avec 10 pour 100 de gypse; il grille ce mélange, le dissout dans un acide et précipite le métal par le zinc.

Préparation. — Reich et Richter^(5-5') ont indiqué le procédé suivant d'extraction : la blende grillée est traitée par l'acide chlorhydrique; on distille ensuite les chlorures de zinc et d'indium, on les lave avec un peu d'eau pour enlever la majeure partie de zinc et on traite le résidu acide et dissous dans l'eau par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est oxydée par l'acide azotique et précipitée par l'ammoniaque. Dans ce précipité, se trouve tout l'indium mélangé d'un grand excès d'oxyde de fer et d'un peu de manganèse et de zinc. On le redissout dans l'acide acétique, on traite par l'hydrogène sulfuré qui précipite le sulfure d'indium avec le sulfure de zinc et un peu de fer et de manganèse.

Le tout est traité de nouveau par l'eau régale et additionné d'un excès d'ammoniaque dans lequel l'hydrate zincique est soluble, tandis que l'hydrate d'indium, mélangé d'hydrate ferrique, se précipite.

Pour séparer ces deux métaux, Reich et Richter opèrent par précipitations fractionnées à l'aide du carbonate de soude ou de l'ammoniaque. On peut aussi traiter les minerais directement par l'eau régale, enlever par l'hydrogène sulfuré le cuivre, le cadmium, etc., et précipiter la liqueur par un excès d'ammoniaque qui donne de l'hydrate d'indium ferrugineux que l'on purifie comme précédemment.

Winkler⁽⁷⁾ a indiqué la marche suivante pour le traitement de la blende. Ce minerais grillé renferme beaucoup de sulfate de zinc, et presque tout l'indium est également à l'état de sulfate. Par un lavage à l'eau froide, on dissout ces sulfates. Cette solution, mise à chaud en présence de zinc grenailé, laisse déposer tout l'indium avec un peu de cuivre ou de cadmium que l'on sépare par l'hydrogène sulfuré ou l'ammoniaque.

Pour retirer l'indium du zinc de Freiberg, Winkler le traite par l'acide sulfurique étendu en quantité insuffisante pour le dissoudre totalement; il reste après plusieurs semaines une masse spongieuse formée de plomb, cuivre, cadmium, arsenic, indium et zinc. 10 kilogrammes de zinc

1865. — ⁽⁸⁾ KACHLER et SCHRÖTTER. *J. prakt. Chem.* (1)-95-441-1865. — ⁽⁹⁾ BÖTTGER. *Polytechn. Notizblatt* 24-161-1869; *B. Soc. Ch.* (2)-12-450-1869. — ⁽¹⁰⁾ BÖTTGER. *J. prakt. Chem.* (1)-98-26-1866. — ⁽¹¹⁾ BAYER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 158-572-1871; *B. Soc. Ch.*

donnent 208 grammes de ce résidu qui contient 4^{gr},512 d'indium. Différentes méthodes ont été proposées pour retirer l'indium de ce mélange. Dans l'une d'elles, on traite cette masse par l'acide sulfurique concentré, puis on chauffe au rouge jusqu'à expulsion d'excès d'acide, on reprend par l'eau, on précipite la solution par l'ammoniaque qui donne de l'hydrate d'indium renfermant de l'oxyde de fer et des traces de cadmium et de zinc. Dans une autre, d'après Böttger⁽¹⁰⁾, la masse noire qui reste après dissolution incomplète du zinc, dans l'acide chlorhydrique, est arrosée d'acide azotique de densité 1,2 et chauffée jusqu'à cessation de vapeurs intenses. On traite ensuite par l'acide sulfurique chaud et un grand excès d'eau. On filtre, on ajoute de l'hydrogène sulfuré, puis de l'ammoniaque qui précipite des oxydes d'indium et de fer. On redissout dans l'acide sulfurique, et on plonge dans la solution des lames de zinc pur. L'indium se dépose sur le zinc en masses spongieuses.

La méthode suivante a été proposée comme très avantageuse pour séparer l'indium du fer. On évapore à sec la solution chlorhydrique du mélange des métaux additionnée d'une quantité équivalente de chlorure de sodium; on reprend le résidu par beaucoup d'eau, on traite par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'indium à l'état de sulfure. Après plusieurs opérations, on a l'indium à peu près exempt de fer, mais il est très difficile de séparer totalement ces deux métaux.

C.-J. Bayer⁽¹¹⁾ a proposé une autre séparation : il dissout le zinc dans une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique et laisse 36 heures en contact. Le dépôt spongieux est dissous dans l'acide azotique et la solution évaporée avec de l'acide sulfurique. On reprend par l'eau, on ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite les oxydes d'indium et de fer. Ce précipité est redissout dans le minimum d'acide chlorhydrique et mis à bouillir avec du bisulfite de sodium aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'indium est précipité à l'état de sulfite basique qu'on obtient exempt de fer par une nouvelle précipitation de sa solution chlorhydrique par le bisulfite de sodium.

Pour isoler l'indium à l'état métallique, il n'est pas avantageux d'opérer la réduction de l'oxyde par le charbon, la température nécessaire est trop voisine de celle de la volatilisation de l'indium. Les pertes seraient inévitables. Il vaut mieux réduire l'oxyde par l'hydrogène, au rouge sombre, et fondre le métal obtenu sous le cyanure de potassium. L'hydrogène brûle avec une belle flamme bleue, due au métal entraîné.

Winkler^(12 a) a indiqué le procédé suivant : on recouvre d'une couche de chlorure de sodium sec un mélange d'oxyde d'indium et de sodium coupé en petits morceaux et on chauffe graduellement jusqu'au rouge sombre. On traite le culot métallique par l'eau pour enlever le sodium et l'on fond le métal sous le cyanure de potassium. S'il reste du sodium, on

(2)-16-88-1871. — (12) STOLBA. *Polyt. J. Dingler* 198-225-1870. — (12 a) WINKLER. *J. prakt.*

l'enlève en plongeant le métal, par fragments, dans du carbonate de soude fondu; le sodium se volatilise. La réduction du chlorure d'indium par le sodium se fait avec explosion (Winkler).

Dennis et Geer⁽¹⁵⁾ purifient l'indium du commerce en précipitant sa solution chlorhydrique par la pyridine.

Propriétés physiques. — L'indium possède à peu près l'éclat de l'argent, il est mou et ductile et n'a pas de tendance à cristalliser. Il fond à 176° (Winkler), est moins volatil que le zinc et le cadmium. D'après Ditte, il est volatil au rouge^(15 a). La densité de l'indium métallique est, d'après Reich et Richter, égale à 20°, à 7,11; 7,147, lorsqu'il est en grains. Elle est égale à 7,277 lorsqu'il est battu en feuilles. Elle serait toujours 7,420 à 16°,8 d'après Winkler. Chauffé au chalumeau sur le charbon, il fond en présentant une surface brillante et en s'entourant d'un enduit jaune. Son coefficient de dilatation est, entre 0° et 100°, égal à 0,0000459 (Fizeau)^(15 b).

L'indium est caractérisé au spectroscope par deux raies brillantes : l'une plus réfrangible que la raie Sr γ ; l'autre moins brillante située dans le voisinage de K β (Reich et Richter). La première, la raie bleue, correspond au n° 2523 de l'échelle de Kirchhoff, la seconde, la violette, au n° 3265.8. Elles n'ont pas de correspondantes dans le spectre solaire (Kachler et Schrotter). Winkler a observé deux autres raies bleues, mais bien moins intenses^(15 c). Wilde a aussi étudié le spectre de l'indium^(15 d).

Propriétés chimiques. — L'indium ne se ternit pas à l'air et ne décompose pas l'eau à la température ordinaire. Le zinc et le cadmium le déplacent à l'état métallique de ses solutions. Il se dissout dans les acides minéraux et la potasse ne l'attaque pas.

L'indium s'oxyde au rouge vif et brûle alors avec une flamme violette en formant des fumées brunes; les halogènes se combinent avec lui à chaud. La combinaison avec le soufre se fait à une température élevée avec incandescence. Alors que l'acide acétique n'a pas d'action sur l'indium, l'acide oxalique le dissout facilement.

Les premiers travaux sur l'indium tendaient à faire comparer ce métal au zinc, en effet les sels solubles d'indium précipitent par l'ammoniaque et la potasse, ils donnent un précipité blanc avec le sulfhydrate d'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, ce dernier est insoluble dans l'acide acétique et soluble dans les acides minéraux. Cette manière de voir était confirmée par Reich et Richter qui déclaraient que ce métal ne formait pas d'aluns; mais les récents travaux de Chabrie et Rengade⁽¹⁴⁾ ont démontré que l'indium se rapprochait des métaux à sesquioxyde et sur-

Chem. (1)-102-278-1867. — ⁽¹⁵⁾ DENNIS et GEER. Ber. Chem. Gesell. 37-96-1904. — ^(15 a) A. DITTE. C. R. 72-858-1871. — ^(15 b) FIZEAU. C. R. 68-1125-1869. — ^(15 c) CLAYDEN et HENCOCK. Ph. Mag. (5)-2-387-1876. — ^(15 d) H. WILDE. Proc. Roy. Soc. 53-569-1894. — ¹⁴ C. CHABRIÉ et E. RENGADE. C. R. 131-1300-1900; 132-472-1901; B. Soc. Ch. 3-25

tout de l'aluminium qui donne, comme lui, un oxyde soluble dans la potasse en excès. Roessler a décrit aussi le sulfate double d'indium et d'ammonium présentant la constitution des aluns $(\text{SO}_4)_2\text{In}(\text{AzH}_4)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$; Chabrié et Rengade ont fait connaître les combinaisons du sulfate d'indium avec ceux du cæsium et du rubidium $\text{SO}_4\text{Rb}^2 + (\text{SO}_4)_2\text{In}^2 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Ils ont aussi préparé l'acétylacétonate d'indium qui répond par sa composition à la formule $[(\text{CH}_3\text{-CO})_2 = \text{CH}]_2\text{In}$ et on sait, d'après les recherches de Urbain et Debièrne⁽¹⁵⁾, que la cryoscopie assigne aux acétylacétonates des métaux capables de former des sesquioxides, des formules dans lesquelles le métal est trivalent. Il est aussi digne de remarque que l'acétylacétonate d'indium, si bien défini et si nettement cristallisé, ne soit pas volatil et ne puisse servir à déterminer son atomicité. Ce dernier fait rapproche l'indium du fer et l'éloigne de l'aluminium dont l'acétylacétonate est volatil sans décomposition.

Chabrié et Rengade ont obtenu facilement un amalgame d'indium par l'union directe des deux métaux, ce qui rapprocherait l'indium du zinc dont les considérations précédentes tendent à l'éloigner; les métaux du groupe du fer ne donnent pas si aisément des amalgames (Moissan)^(15a).

Caractères analytiques. — Les sels d'indium colorent la flamme en violet. Calcines au chalumeau sur le charbon, ils donnent, avec le carbonate de soude, un globule métallique entouré d'une auréole jaune. Les perles de borax et de sel de phosphore sont grises.

L'hydrogène sulfuré, en solution faiblement acide ou acétique, donne un sulfure jaune, l'ammoniaque un précipité d'hydrate insoluble dans un excès et le sulfure d'ammonium un sulfure. Le carbonate de baryum déplace complètement l'oxyde d'indium. Le cyanure de potassium produit un précipité blanc soluble dans un excès de réactif qui se reprécipite à l'ébullition. Le zinc et le cadmium déplacent l'indium à l'état métallique de ses solutions.

Pour séparer l'indium des autres métaux, on peut employer une des méthodes suivies pour l'extraction; la séparation du fer peut encore s'effectuer au moyen du cyanure de potassium qui redissout le cyanure d'indium précipité et donne de l'hydrate d'indium par ébullition.

La seule méthode, proposée pour le dosage, repose sur la facilité avec laquelle l'hydrate est précipité par l'ammoniaque et sur la transformation de cet hydrate en un oxyde stable à une température élevée. Meyer recommande de transformer d'abord cet oxyde en nitrate et de calciner ensuite ce dernier.

L'insolubilité de l'oxalate dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque a été démontrée par A. C. Huysse^(15b).

Pour l'analyse spectrale, Hoppe-Seyler⁽¹⁶⁾ examine le sulfure.

566-1901. — ⁽¹⁵⁾ URBAIN et DEBIÈRNE. C. R. 129-502-1899. — ^(15a) MOISSAN. C. R. 88-180-1879. — ^(15b) A. C. HUYSSSE. Nederl. Tijdschr. Pharm. 11-555-1899; Chem. Centr. Bl. 1-517-515-1900; Z. anal. Chem. 39-9-1900; Chem. Centr. Bl. 1-515-1900. — ⁽¹⁶⁾ HOPPE-SEYLER. An.

Fluorure d'indium In^2F^6 , $18\text{H}^2\text{O}$. — Longues aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, obtenues par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'indium hydraté. (Chabrié et Bouchonnet.)

Poids atomique. — D'après la chaleur spécifique de l'indium égale à 0,0565 ou 0,0574 (Bunsen) le poids atomique de l'indium devient 113,4 (chaleur atomique : 6,4) ; on a donc, pour l'oxyde et le chlorure, les formules : In^2O^3 , In^2Cl^6 , etc. ⁽¹⁷⁾. Cette conclusion, d'accord avec le système de Mendeleeff, est confirmée par l'existence d'un alun ammoniacal (Roessler). Reich et Reichter avaient donné, pour équivalent 37,07 et 37,19. Winkler avait trouvé 113,4, Bunsen 113,76. De nouvelles déterminations de Thiel ont conduit la commission internationale des poids atomiques en 1905 à adopter le nombre 115,0 ⁽¹⁸⁾, les publications de Benoit ^(18a) ^(18b) assignaient à l'indium le poids atomique 113,4.

Chlorure d'indium $\text{In Cl} = 149,45$. — Il s'obtient par l'action de l'indium métallique sur le bichlorure ⁽¹⁹⁾. Fond en un liquide rouge sang ; forme avec l'eau du trichlorure et de l'indium. Densité de vapeur : 5,5 à 5,5 de 1100° à 1400° (Calc. : 5,14).

Bichlorure d'indium $\text{InCl}^2 = 184,9$. — Il s'obtient en chauffant l'indium dans un courant d'acide chlorhydrique. Liquide jaune donnant une masse cristalline blanche ; forme avec l'eau du trichlorure et de l'indium. Densité de vapeur : 7,67 à 958° ; 6,54 à 1167° et 6,43 entre 1300 et 1400° (Calc. : 6,36).

Trichlorure d'indium $\text{In}^3\text{Cl}^6 = 397,7$. — On l'a préparé par calcination dans un courant de chlore du métal ou de l'oxyde d'indium mélangé de charbon ou par calcination ménagée du bichlorure également dans un courant de chlore.

Feuilles blanches, très hygrométriques, solubles dans l'eau avec élévation de température. Ce chlorure est volatil au rouge, sa solution se décompose par évaporation en chlorure basique insoluble. Densité au rouge vif d'après V. et C. Meyer ⁽²⁰⁾ : 7,87 ; se dissocie à plus haute température.

Il donne des chlorures doubles cristallisables 6KCl , $2\text{In}^3\text{Cl}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$ et $4\text{AzH}^4\text{Cl}$, $2\text{In}^3\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$; il existe aussi un chlorure double d'indium et de lithium ; on a préparé le composé In^3Cl^6 , $5\text{PtCl}^4 + 56\text{H}^2\text{O}$, prismes jaunes très déliquescents (Nilson) ⁽²¹⁾.

Bromure d'indium In^3Br^6 . — Il s'obtient en chauffant modérément de l'indium dans un courant d'acide carbonique chargé de vapeurs de brome ; cristaux blancs, facilement solubles. L'oxyde In^2O^3 paraît former un oxybromure non volatil blanc, dans les vapeurs de brome.

Iodure d'indium In^3I^6 . — On l'a obtenu avec un grand dégagement

Chem. Pharm. Lieb. **140**-247-1866. — ⁽¹⁷⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. (1)-**144**-1-1870. — ⁽¹⁸⁾ TH. W. RICHARDS. Am. Chem. J. **20**-545-1898 ; Z. anorg. Chem. **19**-542-1899. — ^(18 a) Bk-

de chaleur en mettant directement en contact de l'iode et de l'indium à une température peu élevée. Il fond facilement en un liquide rouge brun. On peut le distiller, quoique difficilement, dans un courant d'acide carbonique (R. Meyer).

Protoxyde ou sous-oxyde d'indium $\text{InO} = 130$. — On l'obtient par réduction de l'oxyde d'indium dans un courant d'hydrogène vers 300° dans un bain de paraffine. Poudre noire légère, qui, séchée à l'air, devient pyrophorique. L'acide azotique l'attaque en donnant de l'azotate d'indium; se dissout facilement dans les acides étendus. Les combinaisons intermédiaires vertes, bleues ou grises, qui se forment pendant la préparation, paraissent être des combinaisons d'oxyde et de sous-oxyde. L'analyse du produit vert à 190° a donné : $\text{In}^7\text{O}^6 = 5\text{InO} + \text{In}^2\text{O}$ et celle du produit gris (230°) : $\text{In}^6\text{O}^5 = 4\text{InO} + \text{In}^2\text{O}$.

Sesquioxyde d'indium $\text{In}^2\text{O}^3 = 276$. — Il s'obtient par calcination brusque de l'indium au contact de l'air, ou en calcinant l'hydrate, le nitrate ou le carbonate. Poudre jaune miel (peut-être blanche) colorée par un peu de fer. Sa couleur fonce par la chaleur jusqu'à devenir d'un brun rouge pour revenir à sa couleur normale en refroidissant. Non volatil et infusible : 7,179 (Nilson et Petterson) ⁽²¹⁾. Soluble lentement dans l'eau froide, rapidement dans l'eau chaude, facilement soluble dans les acides chauds. Se réduit aisément par le sodium, plus difficilement par le charbon. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il donne vers 200° de l'eau, vers 300° de l'oxyde InO et enfin, à haute température, de l'indium.

Sesquioxyde d'indium hydraté $\text{In}^2(\text{OH})^6$. — Cet hydrate se prépare en précipitant les sels d'indium par l'ammoniaque. Précipité blanc, volumineux, gélatineux. Si l'opération est faite à chaud, le précipité est dense et se dépose bien. Le premier donne par calcination un oxyde jaune très pâle et demi-transparent; le second, un oxyde plus jaune et opaque. L'hydrate est insoluble dans l'ammoniaque et la solution bouillante de l'ammoniaque ⁽²²⁾, mais soluble dans la potasse et la soude, ses solutions sont stables. La présence d'acide tartrique empêche la précipitation de l'hydrate.

Sulfure d'indium In^2S^3 . — Il se forme par combinaison directe au rouge du soufre avec l'indium ou l'oxyde d'indium In^2O^3 . On obtient aussi du sulfure cristallisé en calcinant un mélange de soufre, d'oxyde d'indium ou d'indium et de carbonate de soude (Winkler). Poudre brune infusible dans le premier cas, écailles brillantes dans le second. Le sulfure est insoluble dans l'eau et brûle à l'air en donnant In^2O^3 .

L'hydrogène sulfuré produit dans les solutions neutres ou faiblement acides, ou fortement acétiques, un sulfure jaune peu soluble dans les

NOÛT. C. R. **132**-772-1901. — ^(18 b) THIEL. Zeits. anorg. Chem. **40**-280-1904. — ⁽¹⁹⁾ NILSON et PETERSON. Ber. Chem. Gesell. **21**-691-1888; C. R. **107**-500-1888. — ⁽²⁰⁾ V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **12**-612-1879. — ⁽²¹⁾ NILSON. Ber. Chem. Gesell. **9**-1142-1876. — ⁽²²⁾ NIL-

solutions des sulfures alcalins. En traitant une solution neutre de sel d'indium par le sulfhydrate d'ammoniaque jaune ou le sulfure sulfuré de potassium, on obtient un sulfhydrate acide soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Il est blanc, volumineux et donne par dessiccation du sulfure d'indium et de l'hydrogène sulfuré; les acides provoquent la même transformation. Le sulfure d'indium, calciné à l'abri de l'air, change de couleur comme l'oxyde.

Sulfite d'indium $(\text{SO}_3)_2\text{In}^2$, $\text{In}^2\text{O}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{SO}_3)_2\text{In}^2, \text{In}^2(\text{OH})^6 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient quand on fait bouillir la solution d'un sel d'indium avec du bisulfite de soude. Poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique dont il se sépare à l'ébullition. Ce sel perd $5\text{H}^2\text{O}$ à 100° , et le reste à 260° . Il abandonne les éléments du gaz sulfureux à 280° et, au rouge, laisse un mélange de métal et d'oxyde. Ce sulfite peut servir au dosage de l'indium (C. E. Bayer).

Sulfate d'indium $(\text{SO}_4)_2\text{In}^2$. — Il a été préparé en dissolvant l'indium dans l'acide sulfurique pur ou étendu. Si l'on évapore la solution de manière à chasser d'abord l'eau, on a de petits cristaux opaques bleus qu'on ne peut plus obtenir par une cristallisation dans l'eau; on continue ensuite à évaporer jusqu'à sec. Poudre blanche, très hygroscopique, soluble dans l'eau; il se transforme en sulfate basique insoluble à température plus élevée et se décompose au rouge en laissant de l'oxyde pur (Winkler). La solution du sel neutre, évaporée au bain-marie, donne une masse sirupeuse contenant $9\text{H}^2\text{O}$.

Sulfate acide d'indium $(\text{SO}_4)_3\text{In}^2$, $\text{SO}_4\text{H}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — R. Meyer a obtenu, par évaporation dans un dessiccateur, un sel acide, cristallisé, très hygroscopique.

Nitrate d'indium $(\text{AzO}_3)_6\text{In}^2 + 9\text{H}^2\text{O}$. — L'indium se dissout lentement dans l'acide azotique étendu et rapidement dans l'acide concentré. La solution acide laisse déposer des prismes réunis en faisceaux; ce sel cristallise difficilement d'une solution neutre. Les cristaux perdent les 9 molécules d'eau sur de l'acide sulfurique et $5\text{H}^2\text{O}$ à 100° . En cherchant à chasser les dernières molécules d'eau, on obtient un azotate basique insoluble (Winkler). Calciné, il laisse un résidu d'oxyde.

Phosphate d'indium. — Il se produit quand on précipite une solution d'un sel d'indium par du phosphate de soude. C'est un précipité gélatineux blanc, soluble dans la potasse; cette solution se trouble bientôt et laisse déposer le phosphate.

Carbonate d'indium. — Il se précipite quand on fait agir un carbonate alcalin sur un sel d'indium. Poudre blanche, cristalline, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque, mais se reprécipite à l'ébulli-

SON et PETERSON. Ber. Chem. Gesell. 13-1459-1880. — (25) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-9-209-1874; 10-55-1874; An. Ph. Chem. Pogg. (1)-115-437-1874; (1)-153-588-1874. —

tion. L'indium métallique se recouvre à l'air d'une pellicule très mince blanche de carbonate.

Acétylacétionate d'indium $[(\text{CH}^3 - \text{CO})^2 = \text{CH}]^2 \text{In}^2$. — Pour le préparer, on précipite exactement une solution de sulfate d'indium par de l'eau de baryte; le précipité séché est traité par de l'acétylacétone et de l'alcool dans un appareil à reflux. La solution alcoolique est mise à évaporer dans le vide (Chabrie et Rengade) ⁽¹⁴⁾.

Prismes hexagonaux aplatis se sublimant entre 188° et 260°, fondant à 280° en se décomposant. Ce corps est insoluble dans l'eau, mais s'y dissout facilement en présence d'alcool ou d'acide.

Sulfate d'indium et de cœsium $(\text{SO}^4) \text{Cs}^2 + (\text{SO}^4)^2 \text{In}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en mélangeant des solutions aqueuses concentrées et chaudes des deux sulfates en proportions définies. Après refroidissement, on a une masse homogène de cristaux du système cubique et présentant la constitution des aluns. La solution aqueuse se trouble à une température inférieure à celle de l'ébullition et donne un précipité blanc abondant si l'on prolonge l'action de la chaleur. Ce précipité est uniquement formé d'oxyde d'indium ⁽¹⁴⁾, et se redissout par addition d'un acide. Les cristaux d'aluns perdent leur transparence dans l'air sec et deviennent friables. Solubilité : 3,04 pour 100 à 16°,5.

Sulfate d'indium et de rubidium $\text{SO}^4 \text{Rb}^2 + (\text{SO}^4)^2 \text{In}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare comme le précédent. Il est plus soluble dans l'eau, et sa solution aqueuse laisse déposer à l'ébullition un précipité qui contient de l'indium, du rubidium et de l'acide sulfurique, ce qui établit une différence avec le précédent ⁽¹⁴⁾. Solubilité 44,28 à 15°.

Sulfure d'indium et de potassium $\text{K}^2 \text{In}^2 \text{S}^4$. — Se prépare en chauffant une p. d'oxyde d'indium avec 6 p. de potasse et 6 p. de soufre. On reprend par l'eau. Plaques rouges, brillantes, quadratiques, qui s'oxydent à l'air sous l'influence de la chaleur (Schneider) ⁽²³⁾.

Sulfate d'indium et de potassium $\text{SO}^4 \text{K}^2 + (\text{SO}^4)^2 \text{In}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — S'obtient par évaporation des solutions composantes. Il se présente sous l'aspect de cristaux mamelonnés (Rössler) ⁽²⁴⁾. La solution précipite à l'ébullition un sel basique : $\text{SO}^4 \text{K}^2, (\text{SO}^4)^2 \text{In}^2, \text{In}^2 \text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. Le composé $\text{SO}^4 \text{K}^2 + [(\text{SO}^4)^2 \text{In}^2] + 6\text{H}^2\text{O}$ est une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Sulfure d'indium et de sodium $\text{Na}^2 \text{In}^2 \text{S}^4$. — On l'obtient comme le sulfure de potassium et d'indium. La solution aqueuse laisse déposer un précipité floconneux qui, séché au bain-marie, retient $2\text{H}^2\text{O}$, qui s'évaporent à plus haute température.

⁽²³⁾ RÜSSLER. J. prakt. Chem. (2)-7-14-1875. — ⁽²⁴⁾ K. RENG. Ber. Chem. Gesell. 34-2764-1901. — ⁽²⁵⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 100-701-1885.

Sulfate d'indium et de sodium $\text{SO}^4\text{Na}^2.(\text{SO}^4)^2\text{In}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare par analogie avec le sel de potassium; il a des propriétés semblables.

Sulfate d'indium et d'ammonium $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2 + (\text{SO}^4)^2\text{In}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en évaporant des solutions aqueuses des sulfates composants. Octaèdres limpides, solubles dans la moitié de leur poids d'eau à 16°, et dans le quart à 30°. Densité : 1,26. Il fond à 36° et les cristaux qui se séparent de la solution concentrée, à cette température, ne contiennent plus que 8H²O (Rössler) (24). La solution aqueuse se trouble par l'ébullition.

Indate de magnésium (25) $\text{Mg}(0.0\text{In})^2, 3\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare par l'ébullition de solutions des chlorures d'indium et de magnésium.

L'hydrate d'oxyde d'indium peut donc, comme ceux d'aluminium et d'or, former des sels, les indates correspondant à un acide méta-indique obtenu par Winkler en desséchant à 100° l'hydrate d'oxyde d'indium.

Alliages d'indium et de gallium. — Ces alliages ont été étudiés par Lecoq de Boisbaudran (26) :

L'alliage In^2Ga est blanc, en grains, se coupe au couteau, se ramollit à 46° et commence à fondre à 56°, devient fluide à 63° et est totalement fondu de 76°-80°.

L'alliage InGa est blanc, moins dense, commence à fondre à 16°,5, est à moitié mou à 55°, presque liquide à 45° et fondu de 60 à 80°. Cet alliage, placé dans l'acide chlorhydrique étendu pendant 24 heures, n'a perdu que très peu de matière.

L'alliage InGa^2 est blanc, pâteux, se durcit au contact du gallium. Il commence à fondre à 16°, à 60° il est encore visqueux. Il se conduit comme le précédent avec l'acide chlorhydrique.

L'alliage InGa^4 , assez blanc, durcit et bleuit au contact du gallium, commence à fondre à 16°,9, est totalement fondu à 50°.

Tous ces alliages ne décomposent pas l'eau d'une façon appréciable, et ne sont, comme on l'a vu, que fort lentement attaqués par l'acide chlorhydrique. L'eau régale les attaque vivement.

C. CHABRIÉ,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

[C. CHABRIÉ.]

COBALT $\text{Co} = 59$

État naturel. — Les gisements de cobalt. — CLASSIFICATION GÉOLOGIQUE. — Le cobalt est un métal de profondeur, ramené à la surface du globe par l'éruption des roches ferrugineuses et magnésiennes ou par remplissage des fissures de l'écorce terrestre.

La géologie distingue en ses gisements trois catégories naturelles :

La première tire son origine d'inclusions métalliques disséminées dans les silicates primitifs, péridots et serpentines. Sous l'effet des actions superficielles et de la désagrégation des roches, ces inclusions se sont concentrées en amas de minerais oxydés.

La seconde série comprend les sulfures et arsénio-sulfures formés par décomposition des mêmes roches, au contact des eaux thermales sulfurées.

A la troisième, appartiennent les éléments de remplissage des filons complexes et particulièrement des filons argentifères.

Le plus abondant des minerais de cobalt, l'asbolane de Nouvelle-Calédonie, appartient au premier groupe. Mélangé à l'oxyde de manganèse dans des vasques argileuses, il contient généralement, après triage à la main, 3 à 5 pour 100 d'oxyde de cobalt. Le minerai de Voel Hiraddog, en Angleterre, est également constitué par des grains d'asbolane noyés dans l'hématite, grains de composition très irrégulière et contenant environ 1 pour 100 de cobalt et 0,4 à 11 pour 100 de nickel.

Le deuxième groupe géologique est représenté par les gîtes de Dobsina, en Hongrie, de Schladming, en Styrie, et du val d'Annivier (Valais).

Enfin, la troisième catégorie diffère de la seconde par l'origine géologique et les rapports de ses minerais avec la roche encaissante, plus que par leur composition. La richesse est généralement plus grande, mais la nature des espèces est la même : sulfures, arséniures, arséniosulfures.

A ce groupe se rattache le gîte de Schneeberg, en Saxe, depuis le seizième siècle exploité pour l'argent qu'il renferme. C'est un filon de quartz et de barytine cobaltifère, nickélifère et argentifère. A Markkirch, dans les Vosges, à Schiltbach, dans la Forêt Noire, on retrouve encore cette association des trois métaux : nickel, cobalt, argent. Par contre, à Rewdansk (Oural), on cite un filon quartzeux de deux mètres de large contenant des minerais de cobalt et de nickel exempts d'argent.

Fréquemment, les filons de cobalt et nickel sont bismuthifères et noyés dans une gangue de calcite et de sidérose; ainsi, les gisements du Pas

(1) FUCHS et DE LAUNAY. Traité des gîtes minéraux et métallifères. Paris, Baudry, 1895. —

de Paschietto (Piémont), des Asturies, de Gistain (Haut-Aragon), de l'Andalousie, de Riechelsdorf (Mansfeld), de Bieber, dans la Hesse, de Joachimsthal, en Autriche.

Les minerais de Scandinavie ont une importance particulière, en ce que le cobalt, chose rare, s'y trouve généralement distinct du nickel; tels sont, en Norvège, le gîte de Skutterud, exploité depuis 1772; en Suède, les gîtes cuprifères de Tunaberg, de Gladhamar et de Vehna (Fuchs et de Launay)⁽¹⁻¹⁴⁾.

LOCALITÉS⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. — Au point de vue de l'abondance présente ou passée, les principaux gîtes de cobalt sont ceux de Nouvelle-Calédonie, de Scandinavie et d'Europe centrale (Saxe, Bohême, Harz, Thuringe, Hanovre). Mais ce métal a été découvert en bien d'autres points du globe : Oural, Caucase, Hindoustan, Transvaal⁽³⁾, Chili⁽⁴⁾, Vénézuéla⁽⁵⁾, États-Unis, Nouvelle-Galles du Sud et partout enfin où l'on trouve du nickel.

On connaît, en effet, des minerais de nickel à peu près exempts de cobalt (Nouvelle-Calédonie) et réciproquement (Norvège), mais les deux éléments sont issus d'une même roche primitive et leur séparation est un effet secondaire des agents naturels. Leurs gisements peuvent être distincts; ils ne sont jamais éloignés les uns des autres.

Comme beaucoup d'éléments, le cobalt s'est diffusé dans des substances qui lui étaient primitivement étrangères. C'est ainsi qu'on a signalé sa présence dans certains échantillons de fer commercial (1/10000 environ)⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. Des traces en ont été reconnues à Orsay, dans le grès supérieur du sol de Paris (1 % au maximum)⁽⁷⁾, dans les sables des environs de Bruxelles (3 à 4 %)⁽⁸⁾, dans un kaolin de l'Allier (1 %)⁽⁹⁾. Les eaux minérales de Nérac et de Ronneby sont cobaltifères^(10, 11).

Conformément à l'origine profonde attribuée au cobalt terrestre, ce métal est fréquent dans les météorites⁽¹²⁻¹³⁾, Moissan vient d'en indiquer l'existence dans le fer de Cañon Diablo. Enfin, l'analyse spectrale en a reconnu dans l'atmosphère solaire. Une *pluie de sang*, tombée à Blankenberghe en 1819, renfermait, dit-on, du chlorure de cobalt.

Les espèces minéralogiques du cobalt^(6 et 10). — Les espèces cobaltifères dont la répartition géologique vient d'être indiquée se ramènent aux types chimiques suivants : oxydes, sulfures, séléniures, arséniures, arséniosulfures, sulfate, arséniate, carbonate et molybdate.

La plupart des minerais oxydés sont des produits d'altération des sulfures et des arséniures. Les minéraux sulfurés et arséniés ont un aspect métallique gris ou blanc; les minéraux oxydés sont noirs ou roses.

¹ DE LAUNAY. *An. Min.* (9)-42-176-1807. — ² PETERSEN. *J. prakt. Chem.* 106-80-1869. — ³ OERNICHEN. *Z. f. prakt. Geol.* 271-1890. — ⁴ MARTENS. *Actes Soc. Sc. Chili* 5-87-1895. — ⁵ WILLIAMS. *Chem. N.* 24-237-1870. — ⁶ DANA. *System of mineralogy*. New-York. Wiley et Sons, 1905. — ⁷ A. BRONGNIART. *C. R.* 2-221-1836. — ⁸ CROCQ. *B. Ac. Belg.* (3)-28-485-1834. — ⁹ DE GOUVENAIN. *C. R.* 78-1052-1874. — ¹⁰ MAZADE. *C. R.* 34-479-1852. — ¹¹ HORNBERG. *J. prakt. Chem.* 80-590-1860. — ¹² MELIKOFF et PISSARJEWSKY. *Ber. Chem. Gesell.* 27-125-1894. — ¹³ BERZÉLIUS. *An. Ph. Chem. Pogg.* 33-126-1834. — ¹⁴ DE MEYER et STROOP. *An. Ch. Ph.* (2)-42-431-1810. — ¹⁵ ERDMANN. *J. prakt. Chem.* 97-120-1866. — ¹⁶ WESSE. *J. prakt. Chem.* 98-479-1866. — ¹⁷ DE LAPPARENT. *Minéralogie*. Paris. Masson,

OXYDES. — L'oxyde de cobalt hydraté, *hétérogénite*, $\text{Co}^{\circ}\text{O}^{\text{II}}\text{H}^{\text{II}}$ est une espèce rare^(16 a).

L'*asbolane* ou *cobalt oxydé* noir est au contraire un minéral commun, mais jamais défini. C'est une combinaison hydratée de bioxyde de manganèse avec des protoxydes de fer, de nickel, de cobalt et des métaux alcalino-terreux en proportions variables.

Aux oxydes de cobalt se rattachent l'*heubachite*, oxyde hydraté de cobalt, nickel et fer à 65 % $\text{Co}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ et 14,5 % $\text{Ni}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ et la *schulzenite*, $\text{CuO}2\text{CoO}.\text{Co}^{\circ}\text{O}^{\circ}4\text{H}^{\circ}\text{O}$ (4).

SULFURES. — La *linnéite* ou *siégenite* $\text{Co}^{\circ}\text{S}^{\circ}$ (Co : 57,9 %),^(17 à 19) est cubique; la *synchodumite* $(\text{CoCu})^{\circ}\text{S}^{\circ}$ ⁽²⁰⁾ et la *carrollite* $\text{CoCu}^{\circ}\text{S}^{\circ}$, sont cubiques. La *jaipurite* ou *syépoorite* est un sulfure de cobalt employé par les joailliers indiens pour teindre l'or en rose.

SÉLÉNIURE. — Il existe une variété de sélénure de plomb nommée *tilkérodite*, qui renferme 3,1 % de cobalt (6).

ARSÉNIURES. — La *smaltine*, cobalt arsenical ou *speiskobalt*, CoAz° (Co : 28,2 %) ou $(\text{CoFe})\text{As}^{\circ}$ ^(21 à 24), est cubique; lorsqu'elle est très ferrique, elle devient rhombique et prend le nom de *safforite*. La variété nickélique s'appelle *chloantite*⁽²⁵⁾.

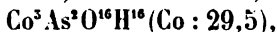
La *skutterudite* est, selon Dana, l'arséniure CoAs° (Co : 20,7 %); mais on désignait ainsi primitivement un sulfoarséniure ferrugineux, nickélique et probablement artificiel^(27 à 29).

ARSÉNIOSULFURES. — La *cobaltine*, cobalt gris ou *kobaltglanz* CoAsS (Co : 35,5 %) est cubique. Une proportion notable de fer transforme la cobaltine en *glaucodote*, $(\text{CoFe})\text{AsS}$ (Co = 23,8 %), rhombique et isomorphe du mispickel^(30 à 37).

La *danaïte* est un mispickel nickélique et cobaltifère, tenant 5 à 9 % de cobalt (6). Le bismuth remplace une partie de l'arsenic dans l'*alloclasilite* $\text{Co}(\text{AsBi})\text{S}$, orthorhombique (6).

SULFATE. — La *bieberite* ou *rhodalose* $\text{CoSO}^{\circ}\text{H}^{\circ}$ (Co = 20,9 %) est rouge, monoclinique.

ARSÉNIATES. — L'*érythrine*, cobalt arséniate, kobaltblüthe,



monoclinique, doit son nom à sa couleur carmin^(33 à 40 a); elle forme

1899. — (16 a) MAC GHE et J. CLARK. Chem. Centr. Bl. 265-II-1890. — (17) HISINGER. An. Ch. Ph. (1)-83-329-1812. — (18) RAMMELBERG. J. prakt. Chem. 86-343-1862. — (19) SCHROETTER. Ar. der Pharm. 184-53-1867. — (20) LASPEYRES. Z. Kryst. 19-17-1891. — (21) LAUGIER. An. Ch. Ph. (1)-85-29-1815. — (22) STROMEYER. An. Ch. Ph. (2)-8-80-1818. — (23) RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 160-131-1877. — (24) VON RATH. Jahrb. f. Mineral. 405-1877. — (25) GROTH. Jahrb. f. Mineral. 865-1878. — (26) RAMMELBERG. Jahrb. 777-1855. — (27) SCHKERER. An. Ph. Chem. Pogg. 42-546-1857. — (28) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 43-501-1858. — (29) WALLER et MOSES. Jahrb. f. Mineral. 17-1894. — (30) TASSAERT. An. Ch. Ph. 28-92-1798. — (31) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 15-588-1829. — (32) VARENTRAPP. An. Ph. Chem. Pogg. 48-505-1859. — (33) G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 142-1-1871. — (34) GROTH. Jahrb. f. Mineral. 864-1878. — (35) F. RAMMELBERG. Jahrb. f. Mineral. 2-45-1897. — (36) SCHNABEL. An. Ph. Chem. Pogg. 74-516-1847. — (37) PLATTNER. An. Ph. Chem. Pogg. 77-128-1849. — (38) GLOCKER. An. Ph. Chem. Pogg. 65-315-1845. — (39) BRÜCHOLZ. An. Ch. Ph. (1)-84-524-1812. — (40) LA VALLÉE. Atti Ac. Lincei (5)-7-II-68-1898. — (40 a) FORBES. J. prakt. Chem. 94-15-1864. — (41) WEISBACH.

plusieurs variétés, en particulier, la *rosélite*, triclinique, arséniate hydraté de cobalt, chaux et magnésie à 8 % de cobalt et la *lavendulane*, arséniate de cobalt et de cuivre.

CARBONATES. — La *sphérocobaltine*, carbonate de cobalt est rhomboédrique, et renferme 58,8 % de métal ⁽⁴¹⁻⁴²⁾.

MOLYBDATE. — Un molybdate de cobalt, très ferrugineux, noir et contenant 21 % de cobalt, a été décrit sous le nom de *patéraitte* ⁽⁶⁾.

Historique ⁽⁴³⁾. — Tout ce qui concerne l'histoire ancienne du cobalt paraît fort légendaire. Le mot de *cobalt* lui-même existe dans les alchimistes grecs, mais les dissertations, faites sur son origine, ne nous apprennent pas s'il s'appliquait vraiment aux composés du métal que nous appelons ainsi.

En fait, les Égyptiens savaient fabriquer des pierres bleues, artificiellement colorées par du cobalt et cet art, retrouvé, dit-on, par le verrier bohémien Schurer, se développa en Europe centrale, au xvi^e siècle. A cette époque, des moulins à broyer le smalt furent établis en Saxe et en Bohême par des Anglais. Mais l'électeur Jean I^{er} défendit l'exportation du cobalt et, supprimant ces usines, fonda lui-même vers 1570 la fabrique de couleurs bleues qui existe encore à Schneeberg.

Vers 1742, Brandt, examinant le minéral employé à cet usage, parvint à en extraire, par voie sèche, un métal d'ailleurs impur dont l'identité fut confirmée par Bergman en 1790, puis par Tassaert en 1799 ⁽⁴⁷⁾. La chimie des composés du cobalt fut définitivement classée par les travaux de Thénard en 1802 et ceux de Proust en 1806 ^(47 a, 48).

Préparation du cobalt. — Nous diviserons en quatre parties les opérations nécessaires pour isoler le métal pur :

Extraction des minerais.

Traitement des minerais pour en obtenir un oxyde ou un sel approximativement purifié.

Purification définitive du sel de cobalt.

Préparation du métal.

Extraction des minerais ⁽⁴⁵⁾. — Les espèces cobaltiques pures sont exceptionnelles et les termes minéralogiques, énumérés plus haut, désignent en pratique des mélanges isomorphes, où le fer, le nickel et le cobalt d'une part, le soufre, l'arsenic, et parfois l'antimoine, le bismuth de l'autre, se remplacent mutuellement. Il est facile de le constater dans l'important ouvrage de Dana, où l'on trouve, avec l'indication détaillée des lieux d'origine, le tableau de toutes les analyses publiées sur ces minerais ⁽⁶⁾. En voici un aperçu :

Jahresb. Berg. Hütt., 1877. — ⁽⁴²⁾ BOBLAENDER. Jahrb. f. Mineral. 256-1892. — ^(42 a) COPAUX. B. Soc. Ch. (3)-29-301-1905. — ^(42 b) GLASSER. An. Min. (10)-5-29-1904. — ⁽⁴³⁾ CALVOCORESSES. Eng and Mining J. 76-817-1905. — ⁽⁴⁴⁾ ROTHWELL. Mineral Industry, 1902 et précédentes. — ⁽⁴⁵⁾ DE LAUNAY. Statistique de la production des gîtes métallifères. Paris. Masson, 1894. — ^(45 c) Statistique du commerce extérieur (Minist. du commerce). — ⁽⁴⁶⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. 6-12-145-1888. — ⁽⁴⁷⁾ TASSAERT. Scher. J. 3-555-1799. — ^(47 a) THÉNARD. An. Ch. Ph. (1-42-210-1802. — ⁽⁴⁸⁾ PROUST. An. Ch. Ph. (1)-60-260-1806. — ⁽⁴⁹⁾ HASSENPRATZ. An. Ch. (1)-

Teneurs extrêmes de quelques minerais de cobalt.

	LINNÉITE	SMALTINE	SKUTTERUDITE	COBALTINE
Cobalt..	11 à 45	7 à 24	19 à 20	9 à 55
Nickel.	0 à 55	1 à 8	»	»
Fer..	0 à 5	4 à 7	1,5	2 à 28
Cuivre.	0 à 4	0 à 3	»	»
Soufre.	41 à 43	0 à 4	»	20
Arsenic	»	70 à 74	78 à 79	45 à 45

Quant à l'asbolane, qui ne répond à aucune composition définie, elle renferme 2 à 8 % de protoxyde de cobalt avec 1 à 5 % de protoxyde de nickel et 30 à 50 % de bioxyde de manganèse.

Les arséniosulfures de Scandinavie et d'Europe centrale ont pendant longtemps fourni la totalité du cobalt consommé en Europe. Depuis une vingtaine d'années, ils sont remplacés à peu près complètement par l'oxyde de manganèse cobaltifère de la Nouvelle-Calédonie. Voici l'état de ces derniers gisements, tel qu'il est décrit par M. Glasser, à la suite d'une mission récente en cette colonie ^(42 b).

Tandis que partout ailleurs les agents minéralisateurs ont entraîné et déposé à la fois le nickel et le cobalt sous forme de sulfures et d'arséniosulfures, en Nouvelle-Calédonie, les eaux paraissent avoir dissous les deux métaux, disséminés dans les péridotites (silicates magnésiens) sans être associés à leurs minéralisateurs habituels, et les avoir séparés assez profondément. Le nickel s'est concentré avec la magnésie. Le cobalt, associé au manganèse, emprunté lui aussi aux péridotites, s'est déposé presque uniquement au sein des formations d'argile rouge. On trouve donc le minerai en enduits concrétionnés sur les roches superficielles, ou, le plus souvent, en rognons de grosseur variable, mais n'excédant jamais quelques décimètres cubes. Ces noyaux d'asbolane sont caverneux, bleu-tés, tachés de limonite, tendres et friables.

Les poches argileuses, peu profondes, dans lesquelles ils sont contenus, peuvent en renfermer quatre à cinq tonnes; elles sont généralement isolées et aboutissent à des murs de serpentine. Leur distribution étant tout à fait capricieuse, l'extraction est morcelée entre un certain nombre d'exploitations rudimentaires, épuisées rapidement et sans méthode par des concessionnaires inexpérimentés.

L'abatage se fait à ciel ouvert ou par des galeries peu profondes; le minerai est broyé, puis lévigé pour le débarrasser le mieux possible de l'argile ferrugineuse qui l'accompagne. En cet état, il contient 2 à 5 % d'oxyde de cobalt. On le transporte alors à la côte, puis à Nouméa et enfin en Europe.

10-108-1791. — ⁽⁵⁰⁾ TASSAERT. An. Ch. (1)-28-92-1798. — ⁽⁵¹⁾ CHENEVIX. An. Ch. (1)-41-

Traitement des minerais de cobalt. — MINÉRAIS SULFURÉS ET ARSÉNIÉS (⁴⁹ à ⁵¹ a). — Les anciennes méthodes de traitement, s'appliquant toutes à des minerais arséniés, avaient pour principal objet d'éliminer le mieux possible l'arsenic. Depuis que l'industrie fabrique couramment des sels de cobalt à partir des minerais oxydés, le traitement des minerais arséniés et, en général, tous les traitements complets de laboratoire n'ont plus de raison d'être. Néanmoins, l'attaque au sulfure de sodium est utile à connaître pour la régénération des résidus de cobalt, quels qu'ils soient.

Modes d'attaque. — Le meilleur mode d'attaque est celui de Wöhler. Il consiste à fondre le minerai, finement pulvérisé, avec 3 parties de carbonate de potasse et 3 parties de soufre. Il se forme ainsi du sulfoarséniate de potassium et du sulfure de cobalt impur. En reprenant par l'eau, le premier se dissout; le second reste à l'état de poudre cristalline, si toutefois on a eu soin de ne pas élever la température jusqu'à la fusion du sulfure de cobalt. Le résidu, soumis une seconde fois à ce traitement, est complètement débarrassé d'arsenic (⁵² à ⁵⁴).

On a proposé encore de traiter le minerai ;

a) Par le nitrate de potassium et le charbon à haute température. La majeure partie de l'arsenic disparaît ainsi par réduction et distillation (⁵⁵ à ⁵⁷).

b) Par l'acide nitrique sans grillage préalable (⁵⁸).

c) Par le bisulfate de potassium au rouge, jusqu'à fusion et disparition de vapeurs. Dans ces conditions, il se forme du sulfate de cobalt et de potassium soluble, de l'arséniate ferrique et des oxydes de cobalt et de nickel insolubles. Le sulfate de nickel est décomposé totalement (⁵⁹).

d) Par le mélange de carbonate et fluorure de calcium au rouge blanc (⁶⁰).

Traitement proprement dit. — Le sulfure obtenu par le procédé de Wöhler est directement attaqué par l'acide nitrique ou bien transformé en sulfate par un grillage prolongé, puis dissous dans l'eau. Dans les deux cas, la liqueur renferme : le cobalt, le nickel, le fer, les métaux lourds (plomb, cuivre, bismuth). Ces derniers seront séparés par un courant d'hydrogène sulfuré en solution acide.

Les liqueurs filtrées, peroxydées par l'acide nitrique, sont soumises à l'ébullition avec du carbonate de cobalt précipité; le fer passe à l'état de sel basique, comme il le ferait en présence d'un carbonate alcalino-terreux. On concentre alors la liqueur filtrée, on ajoute du nitrite de potassium et de l'acide acétique ou mieux nitrique : le cobaltinitrite de potas-

195-1802; (1) 44-221-1802. — (⁵¹ a) BUCHOLZ. An. Ch. Ph. (1) 55-137-1805; Scher. J. 3-356-1799. — (⁵²) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 6-227-1826. — (⁵³) DURLS. Schweig. 60-555-1830. — (⁵⁴) L. THOMPSON. Chem. Centr. Bl. 954-1863. — (⁵⁵) THOMSDORFF. An. Ch. Ph. 26-89-1798; 54-527-1805. — (⁵⁶) DE WITT. J. prakt. Chem. 71-239-1857. — (⁵⁷) PATÉRA. J. prakt. Chem. 67-21-1856. — (⁵⁸) QUESNEVILLE. J. Pharm. Ch. 15-291 et 411-1829. — (⁵⁹) LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. 18-164-1830. — (⁶⁰) LOUYET. J. prakt. Chem. 46-244-1840.

sium se sépare à l'état d'une poudre cristalline jaune, exempt de nickel (voy. *Nickel*⁵⁷).

Pour éviter l'emploi d'un réactif aussi coûteux que l'azotite de potassium, on a proposé de séparer industriellement le cobalt et le nickel par les moyens suivants :

a) Précipitation des deux métaux à l'état d'oxalates, redissolution des sels dans l'ammoniaque, puis abandon à l'air. Quand l'ammoniaque a disparu par évaporation spontanée, on retrouve le nickel déposé à l'état d'oxalate insoluble. Le cobalt reste dans la solution à l'état d'oxalate complexe de cobaltamine^(60 a).

b) Addition de sulfate d'ammoniaque en excès à la liqueur faiblement sulfurique. Le sulfate double de nickel et d'ammoniaque précipite; le sel de cobalt reste en dissolution^(58, 61).

c) Le sulfure de cobalt déplace le nickel et le fer de leurs sels; ces métaux, précipitant à l'état de sulfures, sont éliminés de la solution⁽⁶²⁾.

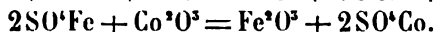
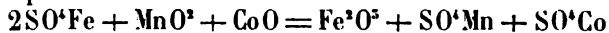
d) L'hypochlorite de chaux, ajouté à un mélange de chlorures de cobalt et de nickel, précipite d'abord le cobalt, plus oxydable, puis le nickel, à l'état de peroxydes hydratés. L'action ménagée du réactif permet d'obtenir ainsi de l'oxyde de cobalt à peu près exempt de nickel; c'est un artifice souvent utilisé⁽⁵⁷⁾.

Si le mode d'attaque choisi est tel que la liqueur renferme de l'arsenic, le meilleur moyen d'éliminer cette impureté est de l'amener au maximum d'oxydation, d'ajouter un sel de sesquioxyde de fer, s'il n'en existe pas suffisamment dans le liquide, puis de l'ammoniaque ou un carbonate alcalino-terreux. Tout l'arsenic est entraîné dans le précipité, à l'état d'arséniate basique de fer^(56, 57, 60).

MINÉRAIS OXYDÉS^(63 à 66). — Deux sociétés françaises exploitent le minerai calédonien; ce sont les établissements Malétra, à Rouen, et la Société le Nickel, à Kirkintilloch, près de Glasgow.

Les procédés employés sont, dit-on, ceux d'Herrenschmidt; mais, le détail des opérations étant tenu secret, les renseignements suivants, les seuls qui soient publiés, doivent être acceptés sous toutes réserves :

Procédé Herrenschmidt par voie humide. — Le minerai pulvérisé est mis en bouillie claire avec du sulfate ferreux et le tout est chauffé à l'ébullition. Le cobalt, le nickel et le manganèse passent à l'état de sulfates; l'oxyde de fer du minerai, plus celui du sulfate ferreux en excès, précipitent avec la silice et l'alumine du minerai :



Les eaux filtrées, contenant les sulfates solubles de cobalt, nickel et manganèse, sont précipitées par le sulfure de sodium, et les sulfures sont

— (60 a) LAUGIER. *Ann. Ch. Ph.* 2-9-271-1818. — (61) KENZEL. *Monit. Scient.* 20-468-1878. — (62) MUSSET CAREW. Brevet anglais 4600-1879. — (62 a) GROSSE-BOHLE. Brevet allemand 97114-1897. — (63) F. GAUTIER. *Génie civil* 8-246-1885. — (64) PÉLATAN. *Génie civil* 18-1890. — (65) Rapport consulaire des États-Unis. *Monit. Scient.* 39-559-1892. — (66) BADOUREAT.

mis en digestion avec une quantité calculée de perchlorure de fer. Le sulfure de manganèse seul est oxydé et dissous. Les sulfures de cobalt et de nickel inattaqués sont transformés en sulfates par grillage, puis en chlorures par le chlorure de calcium. La solution de cobalt et nickel, résultant de ces opérations, est divisée en deux parties. Dans la première, on précipite les deux métaux par la chaux, puis on peroxyde les hydrates par un courant de chlore. On ajoute alors la liqueur de réserve et l'on chauffe. Le chlorure de cobalt et le peroxyde de nickel réagissent en formant du peroxyde de cobalt insoluble et du chlorure de nickel. Ce dernier métal est ainsi déplacé dans le mélange des oxydes par une quantité équivalente de cobalt. Il ne reste plus qu'à séparer sur filtre le peroxyde de cobalt débarrassé de nickel.

Procédé Herrenschildt par voie sèche. — Le traitement par voie sèche, appliqué autrefois en Nouvelle-Calédonie pour éviter le transport du minerai pauvre, a été abandonné. Il consistait à passer l'asbolane au four à manche avec du minerai de plomb argentifère ou du minerai de cuivre siliceux, abondant en Nouvelle-Calédonie. On obtenait ainsi une matte lourde composée de sulfures de cobalt, nickel, cuivre, plomb, fer et une scorie surnageante, formée de silicates de fer, aluminium et manganèse.

Les mattes, transportées en France, étaient moulues, puis sulfatées par grillage; les sulfates, extraits par l'eau, mis en digestion avec une quantité déterminée de matte brute pulvérisée. Par double échange entre le sulfate de cuivre et les sulfures de cobalt, nickel et fer, ces derniers métaux passent à l'état de sulfates solubles et le cuivre est éliminé sous forme de sulfure. On fait alors digérer le liquide avec des hydrates d'oxydes de nickel et de cobalt qui précipitent le fer. Le cobalt est enfin séparé du nickel par la méthode de double décomposition indiquée précédemment.

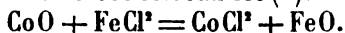
C'est par une fusion analogue, avec des produits sulfurés ou arsenicaux que se traitent, dit-on, les grandes quantités d'asbolane importées annuellement en Allemagne.

Aux traitements industriels, il faut rattacher :

a) La fusion de l'asbolane avec des pyrites arsenicales, suivie d'une élimination de l'arsenic par un courant de gaz chlorhydrique⁽⁶⁷⁾.

b) L'attaque du minerai par l'acide sulfureux : les oxydes sont dissous à l'état de sulfates⁽⁶⁸⁾.

c) Le grillage avec le chlorure ferreux sec⁽⁷⁰⁾.



d) Le grillage chlorurant des minerais pauvres avec le chlorure de sodium et le sulfure de fer⁽⁷¹⁾.

Purification des sels de cobalt⁽⁷⁵⁻⁷⁶⁾. — Les composés de cobalt,

An. Min. (7) 12-257-1882. — (67) DIXON. Chem. N. 38-268-1878. — (68) DIXON et RATTE. Brevet français, 1885. — (69) HERRENSCHMIDT. Brevet australien, 1882 et Brevet français, 1888. — (70) NATTSCH. Brevet allemand 52055-1889. — (71) STAHL. Berg. Hütt. Zeit. 53-105. —

tels qu'ils sont livrés par l'industrie, contiennent des traces de métaux lourds et des quantités souvent notables de fer et de nickel. Il est facile d'éliminer les métaux lourds par l'hydrogène sulfuré et le fer par ébullition avec l'hydrate ou le carbonate de cobalt. L'élimination du nickel se fait ensuite par l'un des trois procédés suivants :

1° *Précipitation par l'azotite de potassium.* — La méthode, basée sur l'emploi du nitrite de potassium, donne de bons résultats si l'on a soin d'éliminer le plomb⁽⁷⁷⁾ par l'hydrogène sulfuré et les métaux alcalino-terreux par un mélange de sulfate et d'oxalate d'ammoniaque. Ces métaux forment en effet, avec le nickel et le potassium, des nitrites triples insolubles qu'on retrouverait en mélange avec le cobaltinitrite de potassium (Voy. *Nickel*, p. 261).

D'ailleurs, la précipitation en grand se fait avec moins de facilité que la séparation analytique et, pour la formation rapide et la pureté du précipité, il est avantageux de saturer le liquide par un courant d'anhydride azoteux.

En outre, la transformation du cobaltinitrite en sel de cobalt, exempt de potassium, est une opération assez compliquée. Le mieux est de dissoudre le sel jaune dans l'acide chlorhydrique chaud, de précipiter par l'oxalate d'ammoniaque sans excès, de laver, de sécher, puis de calciner au moufle l'oxalate de cobalt. Il se fait ainsi de l'oxyde, qu'on lave pour éliminer le peu de potasse qu'il pourrait retenir et qu'on transforme enfin en chlorure par l'acide chlorhydrique concentré chaud.

2° *Épuisement par l'éther saturé de gaz chlorhydrique*⁽⁷⁸⁾. — L'éther, saturé de gaz chlorhydrique, dissout le chlorure de cobalt en formant une liqueur bleue qui renferme une combinaison acide et éthérée de chlorure de cobalt. Le chlorure de nickel passe à l'état anhydre et précipite sous la forme d'une poudre cristalline jaune. 500 grammes de chlorure de cobalt cristallisé, exempt de métaux lourds, sont dissous à 15° dans 800 grammes d'acide chlorhydrique; on verse peu à peu le liquide dans 5 litres d'éther saturé de gaz chlorhydrique et refroidi; puis on sature par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. La liqueur, débarrassée du chlorure de nickel par filtration sur amiante, est distillée pour expulser l'éther; il reste une solution de chlorure de cobalt. Tout le fer de la matière et des réactifs accompagne le cobalt. Il faut donc, à la fin de l'opération, éliminer le fer par ébullition de la liqueur neutre avec de l'hydrate de cobalt.

Ce procédé est d'une exécution délicate, mais il offre sur le précédent l'avantage d'éviter l'introduction des alcalis.

3° *Précipitation à l'état de chlorure chloropentamine cobaltique*⁽⁷⁹⁾.

^(71 a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-**21**-242-1880. — ⁽⁷²⁾ PÉLIGOT. C. R. **19**-670-1844. — ^(72 a) SMARSWOOD. Monit. Scient. **2**-889-1859. — ⁽⁷³⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-**46**-202-1856. — ^(73 a) VERWER. Chem. Zeitung. 792-1901. — ⁽⁷⁴⁾ BECQUEREL. C. R. **55**-18-1862. — ⁽⁷⁵⁾ HERMSTADT. An. Ch. Ph. (1)-**22**-108-1797. — ⁽⁷⁶⁾ LANDRIANI. An. Ch. Ph. (1)-**22**-114-1797. — ⁽⁷⁷⁾ BAUBIGNY. An. Ch. Ph. (6)-**17**-103-1889. — ⁽⁷⁸⁾ PINERUA. C. R. **124**-862-1897. — ⁽⁷⁹⁾ SÆRENSEN. Z. anorg. Chem. **5**-354-

Les deux méthodes précédentes ont un rendement presque théorique; celle-ci ne régénère pas la totalité de la matière mise en œuvre, mais elle offre des garanties spéciales de pureté. Le chlorure chloropentamine ou purpuréocobaltique est un sel cristallin, rouge violacé, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette propriété, jointe à sa constitution particulière, qui n'a pas d'analogue parmi les métaux voisins du cobalt, se prête évidemment à un isolement facile de ce métal.

Mode opératoire. — Dissoudre à chaud 4 parties de chlorure de cobalt cristallisé dans le moins d'eau possible, filtrer et recevoir dans 8 parties d'ammoniaque concentrée, tenant en solution une partie de chlorure d'ammonium. Le liquide, soumis à l'action d'un courant d'air pendant quelques heures, prend une couleur brune; on l'abandonne à lui-même pendant 2 ou 3 jours dans un flacon non bouché, jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte rouge vif. On l'acidifie alors par l'acide chlorhydrique et l'on obtient un précipité rouge volumineux de chlorure pourpre qui est essoré à la trompe et lavé à l'eau chlorhydrique.

Le rendement moyen est de 90 %; il est d'autant plus élevé pour une quantité déterminée de réactifs, que leur concentration est plus grande (Copaux).

Le chlorure purpuré peut être soumis à recristallisation, par dissolution à chaud dans l'eau à 2 % d'ammoniaque, puis reprecipitation par l'acide chlorhydrique. Mais le rendement final s'abaisse à 70-75 %; en outre, la solubilité est si faible que cette opération, praticable en petit, ne l'est plus en grand. Il est préférable de calciner le sel vers 250° pour le convertir en chlorure double de cobalt et d'ammonium soluble, puis de renouveler la transformation en chlorure pourpre.

Préparation du métal. — Le cobalt métallique s'obtient : en réduisant l'oxyde par l'hydrogène à 250° (Moissan)^(71 a) ou par l'oxyde de carbone vers 500°; en réduisant le chlorure simple⁽⁷²⁾ ou le chlorure purpuréocobaltique^(72 a) par l'hydrogène au rouge sombre; en calcinant l'oxalate, en vase clos ou mieux dans l'hydrogène⁽⁷³⁾. Il se forme aussi dans la réduction électrolytique du sulfate ou du chlorure, en liqueur fortement ammoniacale⁽⁷⁴⁾, ou de l'oxalate double de cobalt et d'ammoniaque, en présence d'un excès d'oxalate d'ammoniaque⁽¹⁸⁶⁾.

Le métal, obtenu par calcination de l'oxalate, est légèrement carburé; celui qui se forme dans la réduction électrolytique de l'oxalate double est bien exempt de carbone, si l'on a soin de rompre le courant avant le dépôt complet du métal^(75 a). L'électrolyse du sulfate ammoniacal donne généralement un métal bronzé et recouvert d'une mince pellicule d'oxyde. Dans tous les cas, les conditions de l'électrolyse du cobalt sont telles qu'on doit la considérer jusqu'à nouvel ordre comme un procédé analytique et non comme une méthode de préparation. Il faut en effet opérer en présence d'un excès considérable d'ammoniaque ou de sels ammo-

1895. — (80) WINKLER. Polyt. J. Dingler 222-175-1876. — (81) KUNDT. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-

niacaux et, dès que le dépôt prend une épaisseur notable, il se détache de la cathode.

Le meilleur moyen d'obtenir du cobalt pur est de réduire le chlorure pur par l'hydrogène.

Le peu de cobalt métallique, préparé par l'industrie, s'obtient en agglomérant l'oxyde avec de l'amidon. Le mélange, façonné en cubes, est tassé dans un creuset, noyé dans du charbon et calciné progressivement jusqu'au rouge.

Enfin, le cobalt est déplacé plus ou moins complètement de ses sels par le magnésium en liqueur faiblement acide et par le zinc en solution ammoniacale^(62, 63 a, 146 à 148).

Fusion et coulée du cobalt. — Le cobalt a été fondu pour la première fois par Deville au four à vent, dans un creuset de chaux vive, et obtenu ainsi à l'état ductile et malléable⁽⁷⁵⁾. Mais il est certain que, fondu dans cette atmosphère réductrice, le métal avait fixé du carbone. D'autre part, en atmosphère oxydante, le métal fixe de l'oxygène, dissout son propre oxyde et devient aigre après refroidissement. Pour éviter cet effet, on a proposé de couler le lingot dans des moules en sable à l'entrée desquels brûle une mèche de pétrole⁽⁸⁰⁾, ou bien d'ajouter divers réducteurs indiqués à propos du nickel; mais, en définitive, il semble bien qu'on n'a jamais fondu le cobalt sans l'altérer.

Propriétés physiques ^(50, 81 à 86). — Les données physiques sur le cobalt manquent de précision, surtout en ce qui concerne l'état fondu, le mieux défini et le plus intéressant en pratique. L'auteur du présent article poursuit actuellement l'étude de cette lacune importante.

On sait néanmoins que le cobalt est un métal gris, plus dur que le fer⁽⁸⁷⁾ et prenant un bel éclat par polissage. Sa densité est estimée en moyenne à 8,5 (valeurs extrêmes : 7,96 et 9,5^(89-89 a)). Il est plus tenace que le nickel et deux fois plus tenace que le fer. Il fond entre 1500°⁽⁹⁰⁾ et 1800°⁽⁹¹⁾.

Coefficient de dilatation linéaire : $\beta = (1208 + 0,64 t) 10^{-8}$ ⁽⁹²⁻⁹⁵⁾.

Chaleur spécifique ^(94-96-96 b) : d'après les déterminations récentes de Tilden^(95 a), la chaleur spécifique moyenne du cobalt, plus faible que celle du nickel, prend les valeurs suivantes entre les températures indiquées ci-dessous :

— 182 à 15° . .	0,0822	15 à 185° . .	0,1047	15 à 550° . .	0,1209
— 78 à 15° . .	0,0959	15 à 350° . .	0,1087	15 à 650° . .	0,1254
+ 15 à 100° . .	0,1050	15 à 455° . .	0,1147		

23-228-1884; (2)-34-460-1888. — ⁽⁸²⁾ Du Bois et RUBENS. Sitz. prüss. Akad. 955-1890. — ⁽⁸³⁾ Dr Bois. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-34-941-1887. — ⁽⁸⁴⁾ VAN AUBEL. Ar. ph. nat. (4)-10-144-1900. — ⁽⁸⁵⁾ BARRETT. Ph. Mag. (4)-46-478-1875. — ⁽⁸⁶⁾ GLADSTONE. Ph. Mag. (4)-36-511-1868. — ⁽⁸⁷⁾ TURNER. Chem. N. 55-179-1887. — ⁽⁸⁸⁾ JOULE et PLAYFAIR. Chem. Soc. 3-59-70-81-88-1846. — ⁽⁸⁹⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 78-95-1849. — ^(89 a) WINKLER. Z. anorg. Chem. 8-1-1895. — ⁽⁹⁰⁾ PICTET. C. R. 88-1517-1879. — ⁽⁹¹⁾ CARNELLEY. Ber. Chem. Gesell. 12-441-1879. — ⁽⁹²⁾ FIZEAU. C. R. 68-1125-1869. — ⁽⁹³⁾ TETTON. Proc. Roy. Soc. 65-506-1899. — ⁽⁹⁴⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-63-5-1861; (3)-46-267-1856. — ⁽⁹⁵⁾ PRONCHON. An. Ch. Ph. (6)-44-55-1887. — ^(95 a) TILDEN. Proc. Roy. Soc. 66-244-1900; 74-220-

Conductibilité électrique : en adoptant pour unité la conductibilité du mercure à 0°, celle du cobalt est de 9,685 à 0°⁽⁹⁶⁾, 7,825 à 100°⁽⁹⁷⁾, 5,892 à 200°⁽⁹⁷⁾.

Magnétisme ^(98 à 101). — Le cobalt pur et surtout exempt d'arsenic est attirable à l'aimant. Sa capacité magnétique, contrairement à celle du nickel, augmente avec la température jusque vers 320°⁽¹⁰⁵⁾, et ne disparaît que vers 900°^(95 et 106). A cette disparition de la capacité magnétique correspond un changement d'état.

Une barre de cobalt, placée dans un champ magnétique, s'allonge⁽¹⁰⁷⁾. La résistance électrique du métal diminue quand la direction de l'éprouvette est perpendiculaire aux lignes de force; elle augmente dans le sens parallèle⁽¹⁰⁸⁾. Les sels de cobalt eux-mêmes sont magnétiques et, placés dans un champ, dévient le plan de polarisation de la lumière (pouvoir rotatoire magnétique)^(109 à 111).

Spectroscopie. — **SPECTRES D'ÉMISSION.** — Le chlorure de cobalt communique à la flamme du gaz d'éclairage une coloration rose et donne un spectre faible qui bientôt disparaît, par suite de la transformation du chlorure en oxyde. L'étincelle d'induction produit un beau spectre dont les principales raies ont pour longueur d'onde : 535,5; 526,5; 521,2; 486,8; 481,4; 479,2; 478^(112 à 117).

SPECTRES D'ABSORPTION ^(118 à 125). — Une dissolution de sel de cobalt, placée sur le trajet d'un faisceau de lumière blanche, absorbe les radiations vertes (Gladstone)⁽¹²⁶⁾.

Le chlorure anhydre et fondu se comporte sous ce rapport comme les dissolutions de chlorure hydraté dans l'alcool, la glycérine ou l'acide chlorhydrique. Avec le chlorure double de cobalt et de sodium fondu, la position des bandes n'est pas modifiée; mais, si l'on remplace le chlorure de sodium par le chlorure de potassium, le spectre est différent. Le verre bleu de cobalt présente, dans le rouge, le jaune et le vert, trois bandes d'absorption caractéristiques qui se déplacent par élévation de température (Conroy)⁽¹²⁷⁾.

1902. — ^(95 b) SCHMITZ. Proc. Roy. Soc. 72-177-1905 — ⁽⁹⁶⁾ MATTHIESSEN et VOGT. An. Ph. Chem. Pogg. 118-431-1865. — ⁽⁹⁷⁾ KNOTT. Proc. Roy. Soc. Edinb. 18-303-1891. — ⁽⁹⁸⁾ DU BOIS et LIEBKNECHT. Ber. Chem. Gesell. 22-3547-1899. — ⁽⁹⁹⁾ HALL. Ph. Mag. (5)-42-157-1881. — ⁽¹⁰⁰⁾ BARRETT. Ph. Mag. (4)-47-51-1874. — ⁽¹⁰¹⁾ W. THOMSON. Ph. Mag. (5)-5-24-1878. — ⁽¹⁰²⁾ FARADAY. An. Ph. Chem. Pogg. 65-845-1845; 70-24-1847; Ph. Mag. (4)-1-522-475-1856. — ⁽¹⁰³⁾ FLEMING, ASHTON et TOMLINSON. Chem. N. 79-310-1899. — ⁽¹⁰⁴⁾ ROWLAND. Ph. Mag. (4)-46-140-1875; (4)-48-321-1874. — ⁽¹⁰⁵⁾ BERSON. An. Ch. Ph. (6)-8-446-1886. — ⁽¹⁰⁶⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-16-227-1879. — ⁽¹⁰⁷⁾ BARRETT. Chem. N. 33-266-1876. — ⁽¹⁰⁸⁾ FAE. Ph. Mag. (5)-23-540-1887. — ⁽¹⁰⁹⁾ VERDET. An. Ch. Ph. (3)-52-152-1858. — ⁽¹¹⁰⁾ WIEDEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 126-1-1865; 135-177-1868. — ⁽¹¹¹⁾ LIEBKNECHT et WILLS. Ber. Chem. Gesell. 33-445-1900. — ⁽¹¹²⁾ TRALEX. An. Ch. Ph. (4)-18-233-1869. — ⁽¹¹³⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. Spectres lumineux. Paris Gauthier-Villars, 1874. — ⁽¹¹⁴⁾ LIVEING et DEWAR. An. Ch. (5)-25-197-1882. — ⁽¹¹⁵⁾ DEMARÇAY. Spectres électriques. Paris Gauthier-Villars, 1895. — ⁽¹¹⁷⁾ HASELBERG. Jahresb. 85-1896. — ⁽¹¹⁸⁾ HORNER. Chem. N. 27-241-1875. — ⁽¹¹⁹⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. 8-1537-1875; 11-916-1878. — ⁽¹²⁰⁾ BAYLEY. J. Chem. Soc. 37-834-1880. — ⁽¹²¹⁾ RUSSELL. Chem. N. 43-27-1881. — ⁽¹²²⁾ BAYLEY. J. Chem. Soc. 39-365-1881. — ⁽¹²³⁾ RUSSELL. Chem. N. 51-259-1885. — ⁽¹²⁴⁾ RUSSELL et ORSMANN. Chem. N. 59-95-1889. — ⁽¹²⁵⁾ FORMANEK. Z. anal. Chem. 39-418-1900. — ⁽¹²⁶⁾ GLADSTONE. J. Chem. Soc. 10-85-1857. — ⁽¹²⁷⁾ CONROY. Ph. Mag.

Propriétés chimiques. — Le cobalt est plus altérable que le nickel, et la chaleur dégagée dans ses combinaisons est toujours légèrement supérieure à celle des composés de nickel. Préparé par réduction de l'oxyde dans l'hydrogène à 250° le métal est pyrophorique (Moissan) ^(71 a).

Le métal non pyrophorique, obtenu par réduction de l'oxyde dans l'hydrogène vers 400°, contient environ 100 volumes de gaz qu'il abandonne très facilement dans le vide, à 200°. Un lingot de cobalt, chauffé au rouge, puis refroidi au sein de l'hydrogène, retient un dixième de son volume de gaz ⁽¹²⁸⁾. L'occlusion dépend (Baxter) ⁽¹²⁹⁾, de la température de réduction et aussi du temps de contact entre le métal et le gaz; elle est nulle dans le cobalt réduit du bromure et dans le cobalt fondu.

Le cobalt est attaqué par les halogènes, mais sans incandescence (Davy). Il s'oxyde au rouge dans l'air (Regnault) ⁽¹³⁴⁾ et, même à froid, se recouvre, d'après Schœnbein ⁽¹³⁵⁾, d'une mince couche de peroxyde. Le métal, chargé d'hydrogène, rougit sous l'influence d'un jet d'oxygène ^(130 à 132).

Le cobalt réduit s'oxyde dans la vapeur d'eau au rouge ⁽¹³⁴⁾; il déplace l'azote du gaz ammoniac à 470° ⁽¹³³⁾, brûle avec incandescence dans le peroxyde d'azote et se transforme en oxyde $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}$ ⁽¹³⁶⁾.

Il se combine au carbone, en donnant une fonte plus fusible que lui. Chauffé entre deux couches de noir de fumée, non seulement il fixe du carbone, mais il se transporte dans la masse par diffusion sèche (Schützenberger et Colson) ⁽¹³⁷⁾. Sous l'action du gaz sulfureux, au rouge, il subit une sulfuration partielle ⁽¹³⁸⁾. Il réagit sur l'oxyde de carbone, à partir de 510°, et le dissocie en carbone et acide carbonique. A 420°, la décomposition du gaz est à peu près totale ^(138 a); mais, à aucune température, on ne constate une volatilisation analogue à celle du nickel.

L'eau oxygénée se décompose à son contact (Schœnbein) ⁽¹³⁵⁾. Le cobalt est lentement soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique avec dégagement d'hydrogène.

Il est attaqué violemment par l'acide nitrique concentré avec dégagement d'azote, de protoxyde et de bioxyde d'azote ⁽¹³⁹⁾. L'acide nitrique étendu l'attaque beaucoup plus lentement, surtout si le métal a été préalablement chauffé au rouge vif dans l'azote pur ⁽¹⁴⁰⁻¹⁴¹⁾; la réaction s'accomplit avec dégagement d'oxyde azoteux et formation d'ammoniaque qui s'unit à l'acide ^(138 a). Il est oxydé par la chaux en fusion à la température du four électrique (Moissan) ⁽¹⁴²⁾. L'ammoniaque l'oxyde rapide-

(5)-31-317-1891. — ⁽¹²⁸⁾ TROOST et HAUTEFVILLE. C. R. **80**-788-1875. — ⁽¹²⁹⁾ BAXTER. Am. Chem. J. **22**-351-1899. — ⁽¹³⁰⁾ HENRY. Ph. Mag. (3)-6-354-1855. — ⁽¹³¹⁾ STREINTZ. Monatsh. Chem. **12**-642-1891. — ⁽¹³²⁾ NEUMANN. Monatsh. Chem. **13**-44-1892. — ⁽¹³⁴⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-552-1836. — ⁽¹³⁵⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. (5)-91-1864. — ⁽¹³⁶⁾ SABATIER et SENDERENS. B. Soc. Ch. (5)-9-668-1893. — ^(138 a) SABATIER et SENDERENS. B. Soc. Ch. (5)-29-294-1905. — ⁽¹³⁷⁾ SCHÜTZENBERGER et COLSON. B. Soc. Ch. (1)-34-675-1880. — ⁽¹³⁸⁾ UHL. Ber. Chem. Gesell. **23**-2154-1890. — ^(138 a) MONTMARTINI. Gazzet. ch. ital. **22**-250-1892. — ⁽¹³⁹⁾ ACWORTH et ARMSTRONG. J. Chem. Soc. **32**-84-1877. — ⁽¹⁴⁰⁾ ST. EDME. C. R. **109**-504-1889. — ⁽¹⁴¹⁾ HITTORF. Zeit. ph. Chem. **34**-385-1900. — ⁽¹⁴²⁾ MOISSAN. B. Soc. Chem. (5)-27-665-1902. — ⁽¹⁴³⁾ HOGKINSON et BELLAIRS. Proc. chem. Soc. **11**-

ment à l'air et le dissout avec formation partielle de nitrite d'ammoniaque (Hogkinson et Bellairs) ⁽¹⁴³⁾. Il réduit le chlorure ferrique à l'état métallique ⁽¹⁴⁴⁾. L'acétylène, passant sur le cobalt pyrophorique, est décomposé à froid avec incandescence et production de charbon, d'hydrogène et de carbures pyrogénés (Moissan et Moureu) ⁽¹⁴⁵⁾.

Propriétés physiologiques. — Les applications du cobalt et de ses composés étant très restreintes, leur étude physiologique est à peine ébauchée. Le chlorure et le nitrate de cobalt, administrés en injections sous-cutanées, tuent une grenouille en une demi-heure, à la dose de 1 centigramme et un lapin en 3 heures, à la dose de 3 décigrammes ^(149 à 151). Il suffit de quelques millièmes de cobalt pour tuer certains végétaux, tels que le maïs et les fèves ⁽¹⁵²⁾.

Caractères des sels de cobalt ⁽¹⁵³⁾. — Les sels de cobalt sont roses ou rouges à l'état hydraté, bleus à l'état anhydre. Ils sont réductibles par le charbon et par le carbure de calcium ⁽¹⁵⁴⁾. Fondus avec le borax, ils lui communiquent une belle coloration bleue, très sensible et très caractéristique.

Réactifs généraux. — L'hydrogène sulfuré ne donne rien avec les sels de cobalt en liqueur acide; il les précipite incomplètement de leurs liqueurs neutres, complètement au contraire en présence d'une quantité suffisante d'acétate de soude à chaud. Le sulfhydrate d'ammoniaque détermine, dans les solutions neutres ou alcalines, la formation d'un sulfure hydraté noir, insoluble dans les alcalis et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, difficilement soluble dans les acides acétique et chlorhydrique, soluble dans l'eau régale ou l'acide chlorhydrique bromé.

La potasse et la soude transforment les sels de cobalt dissous, d'abord en sels basiques bleus, puis en hydrate rose de protoxyde, insoluble dans un excès de réactifs. Cependant, la potasse extrêmement concentrée, dissout l'hydrate de protoxyde en donnant un liquide bleu intense ⁽¹⁵⁵⁻¹⁵⁶⁾. Un certain nombre de matières organiques, telles que les alcools polyvalents, les hydrates de carbone, les acides, certains phénols, annulent complètement la précipitation par les alcalis : le cobalt s'est incorporé à la molécule organique pour former des acides complexes dont les sels alcalins sont solubles et indifférents envers les alcalis ⁽¹⁵⁷⁻¹⁵⁸⁾.

En présence des oxydants : brome, hypochlorite de soude, eau oxygénée, les alcalis précipitent du peroxyde de cobalt brun noir, insoluble dans un excès de réactif. L'ammoniaque produit au début les mêmes

9-114-1895. — ⁽¹⁴⁴⁾ NAPIER. J. chem. Soc. 2-20-1845. — ⁽¹⁴³⁾ MOISSAN et MOUREU. B. Soc. Chem. (2)-15-1296-1896. — ⁽¹⁴⁶⁾ ROUSSIN. J. Pharm. Ch. (4)-3-415-1866. — ⁽¹⁴⁷⁾ GEHLEN. Schweig. 20-578-1817. — ⁽¹⁴⁸⁾ DAVIS. Chem. N. 30-292-1874. — ⁽¹⁴⁹⁾ SIEGEN. B. Soc. Ch. 1-20-472-1873. — ⁽¹⁵⁰⁾ COPPOLA. Ar. der Pharm. 224-177-1886. — ⁽¹⁵¹⁾ CHITTENDEN et NORRIS. J. chem. Soc. 56-558-1889. — ⁽¹⁵²⁾ HASELHOFF. Landw. Jahrb. 24-825-1895. — ⁽¹⁵³⁾ TERREIL. B. Soc. Chem. (2)-6-913-1891. — ⁽¹⁵⁴⁾ TARUGI. Gazzet. ch. ital. 29-509-1899. — ⁽¹⁵⁵⁾ REICHEL. Z. anal. Chem. 19-468-1880. — ^(155 bis) WINKLER. J. prakt. Chem. 91-215-1864. — ⁽¹⁵⁶⁾ DONATH. J. prakt. Chem. 40-157-1901. — ⁽¹⁵⁷⁾ ROSZKOWSKI. Z. anorg. Chem. 14-1-1897. — ⁽¹⁵⁸⁾ DRZ. Chem. Zeit. 25-109-1901. — ⁽¹⁵⁹⁾ JAWOROWSKY. Chem. Centr. Bl. 144-

effets que les alcalis fixes, mais un excès de réactif dissout le précipité en partie, si le sel primitif est pur, ou complètement, s'il est additionné de sels ammoniacaux. La dissolution, exposée à l'air, devient brune, puis rouge vif, par formation de cobaltamines.

Avec le cyanure de potassium, on obtient du cyanure de cobalt blanc sale, facilement soluble dans un excès de précipitant. Le cyanure double ainsi formé s'oxyde aisément par addition d'eau de brome et passe à l'état de cobalticyanure de potassium, sel complexe très soluble et non précipitable par la potasse. Les oxalates alcalins précipitent les sels de cobalt à l'état d'oxalate rose cristallin, légèrement soluble dans l'eau, facilement soluble dans un excès de réactif. Il suffit d'ajouter une quantité notable d'acide acétique pour détruire l'oxalate double et reprécipiter presque entièrement l'oxalate simple.

Réactifs spéciaux ⁽¹⁵⁹⁾. — L'azotite de potassium, en liqueur acétique, précipite les sels de cobalt à l'état de cobaltinitrite de potassium, sel jaune légèrement soluble dans l'eau pure par dissociation, insoluble dans les liqueurs salines, et en particulier dans l'azotite de potassium.

Une solution de nitroso β naphthol dans l'acide acétique à 50 °, donne, avec les sels de cobalt, additionnés d'acide chlorhydrique, un précipité pourpre volumineux de cobaltinitrosonaphthol, indécomposable par la plupart des réactifs, sauf par le sulfure d'ammonium ^(159a). Des traces de sels de cobalt se retrouvent encore par la coloration bleue que provoque l'addition d'une liqueur saturée de sulfocyanure alcalin ⁽¹⁶⁰⁾. En agitant le liquide avec de l'éther, toute la coloration bleue se rassemble dans la couche étherée ^(161 à 163).

Une autre réaction très sensible consiste à verser la solution du sel de cobalt dans un mélange d'acide tartrique ou citrique, d'ammoniaque en excès et de ferricyanure de potassium : la liqueur prend une coloration orangée intense ^(164 à 167).

Une solution d'un sel de cobalt, dans le cyanure de potassium, se colore en rouge sang, lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de sulfure d'ammonium ⁽¹⁶⁸⁻¹⁶⁹⁾. Le sulfoacétate d'ammoniaque ⁽¹⁷⁰⁾, l'hyposulfite de soude ^(153, 171), le mélange de soude et de saccharose ⁽¹⁷²⁾, le mélange d'eau oxygénée, d'ammoniaque et de molybdate d'ammoniaque ^(172 a), sont également des réactifs très sensibles.

Si l'on ajoute encore la recherche du cobalt par absorption spectrale ⁽¹⁷³⁻¹⁷⁴⁾, ou par examen microchimique ⁽¹⁷⁵⁻¹⁷⁶⁾, on voit que ce métal

I-1898. — ^(159 bis) ILINSKI et VON KNORRE. Ber. Chem. Gesell. **18**-699-1885. — ⁽¹⁶⁰⁾ SCHÖEN. Z. anal. Chem. **9**-209-1870. — ⁽¹⁶¹⁾ RUSTING. Chem. Centr. Bl. 709-I-1899. — ⁽¹⁶²⁾ TREADWELL. Z. anorg. Chem. **26**-108-1901. — ⁽¹⁶³⁾ BETTING. Chem. Centr. Bl. 904-I-1899. — ⁽¹⁶⁴⁾ SKEL. Chem. N. **15**-111-1867. — ⁽¹⁶⁵⁾ TYRO. Chem. N. **15**-528-1867. — ⁽¹⁶⁶⁾ ALLEN. Chem. N. **23**-290-1871. — ⁽¹⁶⁷⁾ DAVIES. Chem. N. **32**-44-102-1875. — ⁽¹⁶⁸⁾ PAPASOGLI. Gazzet. ch. ital. **8**-452-1878. — ⁽¹⁶⁹⁾ TATTERSALL. Chem. N. **39**-66-1879. — ⁽¹⁷⁰⁾ DANZIGER. Z. anorg. Chem. **32**-78-1902. — ⁽¹⁷¹⁾ BALL. Chem. N. **70**-36-1894. — ⁽¹⁷²⁾ PAPASOGLI. L'Orosi **21**-265-1898. — ^(172 a) CARNOT. B. Soc. Ch. (3)-**3**-594-1890. — ⁽¹⁷³⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. **12**-2514-1879. — ⁽¹⁷⁴⁾ WOLFF. Z. anal. Chem. **18**-38-1879. — ⁽¹⁷⁵⁾ BEHRENS. Z. anal. Chem. **30**-140-1890. — ⁽¹⁷⁶⁾ RICHTER. Chem. Centr. Bl. 1540-I-1901. — ⁽¹⁷⁷⁾ SALVETAT. C. R. **59**-292-1864. —

peut être retrouvé par bien des procédés, dont la limite de sensibilité atteint facilement le décigramme par litre. De tous ces moyens, le plus recommandable est la précipitation par le nitroso β naphтол, suivie d'un essai du précipité à la perle de borax.

Dosage du cobalt ⁽¹⁷⁷⁾. — **Méthodes pondérales.** — Le cobalt se précipite quantitativement à l'état d'hydrate de protoxyde, de sulfure, de cobaltinitrite de potassium et plus rarement de phosphate ammoniacobalteux ⁽¹⁷⁸⁾. Il se pèse à l'état de métal, après réduction de l'oxyde par l'hydrogène, de sulfate ou, moins exactement, de pyrophosphate de cobalt.

Le mode de dosage le plus précis consiste dans l'électrolyse du sulfate de cobalt additionné de sulfate d'ammoniaque et d'un grand excès d'ammoniaque ^(179 à 185). L'emploi d'un bain d'oxalate double ammoniacal, un peu moins rigoureux peut-être, est d'une exécution particulièrement commode. A la liqueur neutre de sulfate de cobalt, on ajoute 4 à 5 grammes d'oxalate d'ammoniaque, puis on électrolyse, à la température de 60-70°, avec une densité de courant de 1 ampère par dm², sous une tension d'environ 3 volts ⁽¹⁸⁶⁻¹⁸⁷⁾. Le dosage électrolytique est praticable sur le chlorure double ammoniacal ⁽¹⁸⁸⁾ ou dans un bain de pyrophosphate de soude ⁽¹⁸⁹⁻¹⁹³⁾.

Méthodes volumétriques ^(191, 192, 192 a). — Il existe, pour doser le cobalt, plusieurs procédés volumétriques, tous approximatifs, du reste. Le plus ancien, décrit dans les traités classiques d'analyse, se fonde sur la précipitation du chlorure de cobalt à l'état d'hydrate de sesquioxyde par l'oxyde de mercure ou mieux l'oxyde de zinc ⁽¹⁹⁵⁾ en présence de permanganate de potassium. Il offre l'avantage d'être applicable en présence de nickel, si la quantité de ce métal n'est pas trop grande ⁽¹⁹⁴⁻¹⁹⁵⁾.

Une autre méthode consiste à traiter le sel de cobalt par un mélange de potasse et d'eau oxygénée; le sesquioxyde de cobalt, ainsi formé, est mesuré par voie iodométrique ^(196 à 196).

Séparation du cobalt et du zinc ⁽¹⁹⁰⁻²⁰⁰⁾ (voy. *Nickel* ²³³). — Le zinc est le seul des métaux antérieurement décrits dont la séparation mérite d'être mentionnée. On le sépare du cobalt en ajoutant au liquide du cyanure de potassium et du brome. Après acidulation, puis ébullition, le zinc est précipité par le sulfure de sodium ^(200 a, 201).

¹⁷⁷ DAKIN. Z. anal. Chem. **39**-784-1900. — ⁽¹⁷⁸⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **73**-1522-1871. — ⁽¹⁸⁰⁾ MINES DE MANSFELD. Z. anal. Chem. **11**-10-1872. — ⁽¹⁸¹⁾ WRIGHTSON. Z. anal. Chem. **15**-500-1876. — ⁽¹⁸²⁾ FRESENIUS. Z. anal. Chem. **16**-544-1877. — ⁽¹⁸³⁾ WOHL. Z. anal. Chem. **18**-525-1879. — ⁽¹⁸⁴⁾ FRESENIUS et BERGMANN. **19**-314-1880. — ⁽¹⁸⁵⁾ SCHLUCHT. Z. anal. Chem. **22**-495-1885. — ⁽¹⁸⁶⁾ CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **10**-1515-1877; **14**-1622-2780-1881; **27**-2072-1894. — ⁽¹⁸⁷⁾ PILOTY. Ber. Chem. Gesell. **27**-281-1894. — ⁽¹⁸⁸⁾ OETTEL. Z. Elektr. **1**-192-1894. — ⁽¹⁸⁹⁾ BRAND. Z. anal. Chem. **28**-600-1889. — ⁽¹⁹⁰⁾ RÜDORFF. Z. angew. Chem. **5**-197-1892. — ⁽¹⁹¹⁾ FLEISCHER. J. prakt. Chem. (2)-**2**-48-1870. — ⁽¹⁹²⁾ KARSLAKE. J. Chem. Soc. **64**-194-1893. — ^(192 a) TAYLOR. Chem. N. **88**-184-1903. — ⁽¹⁹³⁾ HARRIS. Am. Chem. Soc. **20**-175-1898. — ⁽¹⁹⁴⁾ WINKLER. Z. anal. Chem. **3**-265-420-1864; **7**-48-1868. — ⁽¹⁹⁶⁾ REIS et WIGGERT. Z. angew. Chem. **695**-1890. — ⁽¹⁹⁶⁾ MAC CULLOCH. Chem. N. **56**-27-1887; **59**-51-1889. — ⁽¹⁹⁷⁾ CARNOT. C. R. **108**-610-1889. — ⁽¹⁹⁸⁾ R. FISCHER. Berg. Hütt. Zeit. **47**-455-1889. — ⁽¹⁹⁹⁾ BAUBIGNY. C. R. **108**-256-450-1889; J. Pharm. Ch. (5)-**19**-591-1889. — ⁽²⁰⁰⁾ WALLER. Z. Elektr. **4**-279-1897. — ^(200 a) FRESENIUS et HAIDLEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **43**-141-

L'analyse des minerais et produits industriels de cobalt a été généralement traitée comme accessoire de l'analyse des composés de nickel. Des indications spéciales au cobalt ont été données dans un récent mémoire de H. Copaux ⁽²²⁰⁾.

Détermination du poids atomique. — Les anciennes valeurs attribuées au poids atomique du cobalt oscillent entre 58,5 et 60,12 ^(205 à 219). Elles n'ont plus qu'un intérêt historique, après les déterminations récentes de Th. W. Richards et Baxter ^(220 à 223).

Le métal, employé à ces dernières expériences, était purifié par précipitation à l'état de cobaltinitrite, de chlorure ou de nitrate purpuréocobaltique, puis transformé en bromure ou chlorure sublimés. Le bromure était analysé par conversion en sel d'argent; le chlorure, par réduction à l'état métallique sous l'action de l'hydrogène. Ce qui donne à ces travaux une importance particulière, c'est non seulement le soin apporté à la purification du métal, mais surtout la méthode de contrôle adoptée par les auteurs et l'extrême voisinage de chacun des nombres obtenus. L'écart, observé entre eux, ne porte en effet que sur les unités de la deuxième décimale. Quant aux moyennes générales, elles sont pour chacun des procédés indiqués : 58,99 et 59,04.

Ces résultats mettent définitivement à néant les observations de Krüss et Schmidt sur le dédoublement du cobalt, observations exposées avec plus de détails à l'article *Nickel* ^(223, 223 a).

La Commission internationale adopte actuellement pour poids atomique du cobalt le nombre 59 (0 = 16).

Applications. — Les applications du cobalt métallique sont à peu près nulles. Si ce métal est plus dur et moins fusible que le nickel, il est par contre plus altérable et dix fois plus cher. Aussi les couverts de table fabriqués, il y a vingt ans, par les Établissements Maletta sont-ils restés jusqu'ici à l'état de pièces de musée.

Cobaltage. — Le cobaltage galvanique, opération aussi simple que le nickelage, se pratique en bain de sulfate double de cobalt et d'ammoniaque, très légèrement acide ^(223 b). Au sortir du liquide, le dépôt est blanc mat; il se polit comme le nickel et n'offre avec ce métal aucune

1842. — ⁽²⁰⁴⁾ ROSENHEIM et HULDSCHINSKY. Z. anorg. Chem. **32-84-1902**. — ⁽²⁰⁸⁾ FRESSENIUS. Z. anal. Chem. **12-66-1875**. — ⁽²⁰⁵⁾ MOORE. Chem. N. **81-65-1900**. — ⁽²⁰¹⁾ CLARKE. Chem. N. **49-151-1884**. — ⁽²⁰⁶⁾ ROTHOFF. Schweig. **22-529-1818**. — ⁽²⁰⁶⁾ SCHNEIDER. An. Chem. Pharm. Lieb. **104-220-1857**. — ⁽²⁰⁷⁾ MARIIGNAC. Ar. ph. nat. **1-575-1858**. — ⁽²⁰⁸⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5). **55-149-1859**. — ⁽²⁰⁹⁾ RUSSEL. Chem. Soc. **16-51-1865**; **22-294-1869**. — ⁽²¹⁰⁾ SOMMERS. J. prakt. Chem. **98-581-1866**; **100-106-1867**. — ⁽²¹¹⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **130-505-1867**. — ⁽²¹²⁾ WINKLER. Z. anal. Chem. **6-18-1867**. — ⁽²¹³⁾ WESELSKY. Ber. Chem. Gesell. **2-592-1869**. — ⁽²¹⁴⁾ RUSSEL. Chem. N. **20-20-1869**. — ⁽²¹⁵⁾ LEE. Am. J. Sc. (3). **2-44-1871**. — ⁽²¹⁶⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **232-524-1886**. — ⁽²¹⁷⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. **114-1147-1892**. — ⁽²¹⁸⁾ WINKLER. Z. anorg. Chem. **4-10-462-1895**; **8-291-1895**. — ⁽²¹⁹⁾ HEMPEL et THIELE. Z. anorg. Chem. **11-75-1895**. — ⁽²²⁰⁾ RICHARDS et BAXTER. Chem. N. **77-20-50-1898**. — ⁽²²¹⁾ WINKLER. Z. anorg. Chem. **17-236-1898**. — ⁽²²²⁾ RICHARDS et BAXTER. Chem. N. **81-112-125-159-1900**. — ⁽²²³⁾ POULENC. An. Ch. Ph. (7). **2-47-1894**. — ⁽²²⁴⁾ BERZELIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **1-26-1824**. — ⁽²²⁵⁾ KRÜSS et SCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. **22-11-2026-1889**. — ^(226 a) REMMLER. Z. anal. Chem. **32-275-1895**. — ^(226 b) BECQUEREL. C. R. **55-**

différence d'aspect. Mais le cobalt peut revêtir, par oxydation artificielle, une patine vieil argent assez agréable : c'est ainsi que la maison Zipelius Gaiffe, de Paris, traite certains accessoires de sellerie de luxe ou de serrurerie d'art. Néanmoins, de semblables effets pouvant s'obtenir avec le nickel, le cobaltage reste une application d'importance infime.

Le véritable débouché du cobalt est l'application de l'oxyde à la préparation des couleurs minérales et, avant tout, des bleus. Voici, d'après M. Bruère, chimiste de la maison Marquet, de Paris, l'état actuel de cette industrie.

Le smalt ou bleu azur, dont la fabrication régulière remonte à plus de trois siècles, était un silicate obtenu par fusion de la smaltine (arséniure de cobalt) avec du sable et du silicate de potasse. C'est aujourd'hui une rareté commerciale, entièrement supplantée par le bleu Thénard.

Le *bleu Thénard*, aluminate de cobalt dilué dans un excès d'alumine, résulte de la calcination au rouge blanc d'un mélange des deux oxydes. Il présente divers degrés d'intensité suivant la proportion de cobalt qu'il renferme et la température de sa préparation. Inaltérable par la chaleur et la lumière, il est incorporé aux pâtes de porcelaine pour corriger la teinte ocreuse que leur communiquent des traces d'oxyde de fer et, très rarement, à la pâte des papiers de luxe, pour azurage. Mêlé à un fondant, acide borique ou silice, il constitue l'émail extérieur des casseroles communes. Mais sa consommation de beaucoup la plus importante se partage entre la décoration céramique, les couleurs fines pour la peinture à l'huile et l'impression des papiers fiduciaires; les billets de la Banque de France sont imprimés au bleu Thénard.

Le cobalt, en céramique, s'emploie sous plusieurs formes. A l'état d'aluminate pur, il s'applique sur la pâte même de la porcelaine pour être recouvert ensuite d'un émail calcaire spécial : c'est le procédé de décoration chinoise en camaïeu, reconstitué par Ch. Lauth, sous le nom de bleu sous couverte^(226 a). Si, dans ce même procédé, on substitue à l'aluminate le silicate de cobalt, le ton passe du bleu ciel au bleu violacé. Le bleu de grand feu, renommé sous le nom de bleu de Sèvres, diffère des précédents en ce qu'il est développé pendant la cuisson même, la matière colorante étant un mélange fritté, gris verdâtre, d'oxyde de cobalt et de pegmatite. Délayé dans l'essence de térébenthine, ce mélange est appliqué sur la porcelaine émaillée et non plus sur la pâte; la pièce est ensuite portée au four. Le bleu de Sèvres, violacé en lumière naturelle, paraît noir en couleur artificielle; Ch. Lauth corrige ce défaut en ajoutant à l'oxyde de cobalt une quantité convenable d'oxyde de fer et de manganèse. Le bleu noir de grand feu ainsi obtenu a l'avantage de conserver sa couleur à la lumière artificielle^(226 b).

D'autres composés de cobalt ont été proposés comme matières colo-

18-1862; 87-150-1878; BOELLGER Chem. Centr. 640-1876; GAIFFE. C. R. 87-100-1878. —
^(226 a) LAUTH. B. Soc. Ch. (2)-39-435-1883; (2)-49-425-1888. — ^(226 b) LAUTH et DUTAILLY. B.

rantes, mais leur importance pratique est faible ou insignifiante. Tels sont les phosphates ou arséniate précipités, puis calcinés, dont la couleur peut prendre des tonalités mauves ou violettes et des intensités variables avec le mode de préparation. Bien moins solides au feu que le bleu Thénard, ils servent en impression et en peinture, mais à peine en céramique.

Le vert de cobalt ou vert de Rinmann est une couleur sans grand éclat, composée d'un oxyde double de cobalt et de zinc, dilué dans un excès d'oxyde de zinc. Il ne résiste pas au feu et s'emploie uniquement dans la peinture à l'huile. D'un ton analogue, mais solide au feu, est le vert Bruère, chromo-aluminate de cobalt, applicable à la décoration de la porcelaine.

Quant au jaune de cobalt, c'est le cobaltinitrite de potassium, couleur purement artistique et sans aucune extension commerciale.

Statistique de la production du cobalt ^(41 à 45). — C'est vers 1883 que la Nouvelle-Calédonie a commencé l'exploitation régulière de l'asbolane, et la masse totale du minerai exporté depuis cette époque est évaluée à 60 000 tonnes. L'irrégularité des gites calédoniens ne permet aucune estimation, même approximative, de leur réserve. Néanmoins, on les trouve avec tant de facilité et d'abondance que leur épuisement n'est pas mis en question.

L'état général de la production des minerais de cobalt est donné par le tableau suivant :

ANNÉES	1896	1897	1898	1899	1900	1901	1902
Nouvelle-Calédonie	4825	4757	2373	5294	2458	5125	7512
Nouvelle-Galles du Sud	»	»	119	193	145		
Chili	»	6	18	55	27		
Espagne	18	15	»	»	»		
Norvège	29	24	21	»	»		
Prusse	181	121	54	17	4		
Total en tonnes métriques.	5051	4921	2565	5559	2614		

Le minerai marchand, tenant en moyenne 4 % de protoxyde, la production d'oxyde de cobalt en 1900 peut être évaluée à 100 tonnes.

Certains minerais complexes d'Allemagne et d'Autriche, ainsi que les résidus de plomb de Mine-La-Motte, aux États-Unis, donnent pour sous-produit une petite quantité d'oxyde de cobalt qui n'est pas mentionnée dans le tableau précédent.

Importation en France des minerais de cobalt ^(45 a) :

Soc. Ch. (2)-49-584-1888. — ⁽²²⁷⁾ BERSCH., Sitz. Akad. Wien. (2)-56-724-1867. — ⁽²²⁸⁾ ROSE, An. Ph. Chem. Pogg. 24-157-1852. — ⁽²²⁹⁾ ENGEL, B. Soc. Ch. (3)-6-259-1891. — ⁽²³⁰⁾ RIETH, Ber. Chem. Gesell. 3 670-1870. — ⁽²³¹⁾ PLAYFAIR et JOULE, Chem. Soc. 2-401-1845; 3-57-1846.

ANNÉES	PROVENANCE		
	Nouvelle-Calédonie.	Allemagne.	Valeur estimée.
	Tonnes.	Tonnes.	Francs.
1901	2114	7	8 490 000
1902	568	6	1 500 000

Le cours du minerai calédonien à 4 % de protoxyde était à Nouméa de 72 francs la tonne vers 1890, de 100 francs en 1900 et de 550 francs, en 1902. Cette hausse, due à la concurrence des acheteurs de minerai et non point à un accroissement particulier de la consommation, ne s'est pas maintenue; le cours du minerai, en ces derniers mois, s'était abaissé à 240 francs.

Le prix de l'oxyde purifié était de 55 francs le kilogramme à Paris, en 1904.

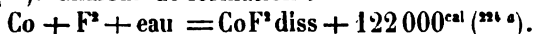
FLUORURE DE COBALT $\text{CoF}_2 = 97$ (Co : 60,82; F : 39,17)

PRÉPARATION. — Le fluorure de cobalt s'obtient soit par calcination du fluorure double ammoniacal, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{AzH}_4\text{F}$, dans un courant de gaz carbonique, soit par double échange entre l'acide fluorhydrique gazeux et le chlorure de cobalt anhydre, réaction qui s'amorce à la température ordinaire. Il s'obtient aussi en chauffant, vers 400 à 500°, de l'oxyde de cobalt ou du fluorure hydraté, dans un courant de gaz fluorhydrique.

Le fluorure de cobalt amorphe, préparé par ces trois procédés, prend l'état cristallin par volatilisation à haute température ou par fusion et refroidissement dans le gaz fluorhydrique.

PROPRIÉTÉS. — Le fluorure de cobalt cristallisé se présente en prismes roses ramifiés, monocliniques, de densité 4,43. Il est légèrement soluble dans l'eau, fusible, plus facilement que le fluorure de nickel, en un liquide rouge rubis, volatil vers 1100 à 1200°. Il s'oxyde à l'air lorsqu'on le chauffe, est réduit par l'hydrogène vers 700°, attaqué par les acides forts à chaud, décomposé par le soufre, la vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré, à haute température. Le gaz chlorhydrique, à température très élevée, est capable de le ramener, par réaction inverse, à l'état de chlorure (Poulenec)⁽²²⁵⁾.

Fluorure hydraté $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Ce sel se dépose en croûtes roses cristallines lorsqu'on évapore une dissolution de carbonate de cobalt dans l'acide fluorhydrique en excès. Il est soluble sans décomposition dans l'eau légèrement fluorhydrique et décomposé par l'eau bouillante en oxyfluorure⁽²²⁶⁾. Chaleur de formation :



— ^{(224) e} THOMSEN. Thermochem. Unters. I-548. — ⁽²²⁵⁾ SPRING. Z. anorg. Chem. 1-242-1892. —

CHLORURE DE COBALT $\text{CoCl}^2 = 129,9$ (Co : 45,42 : Cl : 54,58)

PRÉPARATION. — Le chlorure de cobalt anhydre s'obtient par dessiccation à 140° du chlorure hydraté⁽²²⁷⁾ ou par calcination du chlorure purpurécobaltique. Pour éviter la formation d'oxyde, il faut, dans les deux cas, opérer dans un courant de gaz chlorhydrique qu'on remplace ensuite par de l'azote⁽²²⁸⁾. Il résulte encore de l'action du chlore gazeux sur le cobalt métallique⁽²²⁹⁾ ou sur le sulfure à haute température, et de la déshydratation, par le gaz chlorhydrique, d'une solution de chlorure hydraté⁽²³⁰⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le chlorure, obtenu par dessiccation de son hydrate, se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, bleu pâle. Il se sublime sans fondre, à une température élevée, dans un courant de chlore ou de gaz carbonique⁽²³⁰⁾, en feuillets cristallins, légers et bleuâtres, de densité 2,937⁽²⁵¹⁾. Chaleur de formation : $\text{Co} + \text{Cl}^2 = \text{CoCl}^2 \text{ sol} + 76\,700^{\text{cal}}$ ^(251 a).

L'hydrogène humide le réduit au rouge à l'état métallique. Avec l'hydrogène sec, la réduction, plus pénible, est accompagnée d'une sublimation partielle du chlorure⁽²³²⁾. Le magnésium le ramène à l'état métallique à haute température⁽²³³⁾. Calciné à l'air ou dans l'oxygène, il se transforme en oxyde salin Co^2O^3 , noir, cristallisé⁽²³⁴⁾. La fusion avec du soufre, à l'abri de l'air, ne lui fait éprouver aucune modification, mais il réagit sur le phosphore avec formation de chlorure de phosphore et de phosphore métallique⁽²³⁵⁾.

L'acide sulfurique concentré déplace violemment le gaz chlorhydrique du chlorure de cobalt⁽²³⁶⁾. Ce sel, très hygroscopique, devient rose par abandon à l'air humide et se dissout alors abondamment dans l'eau : $\text{CoCl}^2 + \text{eau}$ donne $18\,500^{\text{cal}}$ ^(251 a). Il se dissout dans l'alcool absolu avec dégagement de chaleur. 100 parties d'alcool dissolvent, à la température ambiante, 56,2 parties de chlorure anhydre. La solution, d'un bleu foncé, contient une combinaison isolable par évaporation dans le vide sulfurique, mais de composition inconnue⁽²³⁹⁾. Additionnée d'une goutte d'eau, elle précipite de l'hexahydrate.

Le chlorure de cobalt s'unit à certaines bases organiques, pyridine, quinoléine, en formant des combinaisons bleues ou violettes, de la forme : $\text{CoCl}^2 + 1, 2$ ou 4 Pyr. ^(237 à 239). Avec l'éthylènediamine et l'acide chlorhydrique, il se fait un corps acide, cristallisé en tablettes bleues : $\text{CoCl}^2 [\text{C}^2\text{H}^4 (\text{Az}^2\text{H}^4) 2\text{ClH}]$ ⁽²⁵⁴⁾.

Chlorures de cobalt hydratés. — Le chlorure de cobalt forme avec l'eau trois combinaisons certaines : mono, bi et hexahydratées.

Un tétra et un octohydrate ont été mentionnés, l'un par Rammelsberg⁽²⁴⁰⁾,

⁽²²⁸⁾ SEUBERT et SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. **267**-240-1891. — ⁽²²⁹⁾ SCHULZE. J. prakt. Chem. (2)-**24**-407-1880. — ⁽²³⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **27**-417-1853. — ⁽²³¹⁾ VOGEL. Schweig. **32**-56-1821. — ⁽²³²⁾ LANG. Ber. Chem. Gesell. **21**-1588-1888. — ⁽²³³⁾ REIZENSTEIN. Z. anorg. Chem. **11**-254-1895. — ⁽²³⁴⁾ LIPPMANN et VORTMANN. Sitz. Akad. Wien. (2)-**78**-596-1878. — ⁽²⁴⁰⁾ RAMMELBERG. Krystallogr. chemie **47**. — ⁽²⁴¹⁾ LE CHATELIER. B. Soc. Ch. (3)-**6**-84

l'autre par Bersch⁽²²⁷⁾, mais leur existence est infirmée par les travaux modernes. Quant à la possibilité d'hydrates isomériques, admise autrefois par Bersch et plus récemment par Le Chatelier⁽²⁴¹⁾, elle n'est pas démontrée expérimentalement⁽²⁴²⁾.

— $\text{CoCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Ce monohydrate résulte de la dessiccation du bihydrate à 100° ou, mieux encore, de l'évaporation, à 95°, d'une solution d'hexahydrate dans l'alcool absolu.

Il se présente, dans le second cas, en fines aiguilles violet pâle⁽²⁷⁷⁾.

— $\text{CoCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Le bihydrate, rose violacé, très hygroscopique, s'obtient par dessiccation de l'hexahydrate sur l'acide sulfurique, à froid. Il se forme dans la précipitation d'une solution de chlorure par l'acide chlorhydrique concentré. La tension de déshydratation de ce corps, nulle à 0°, atteint 85 millimètres à 100° (Lescœur)⁽²⁵⁷⁾.

— $\text{CoCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Une dissolution de cobalt métallique, d'hydrate ou de carbonate de cobalt, dans l'acide chlorhydrique, abandonnée, par évaporation ou par refroidissement, des cristaux de chlorure hexahydraté.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES^(243 à 247). — Le chlorure de cobalt se présente en prismes rouges monocliniques^(248 à 250), de densité 1,84⁽²⁵¹⁾, légèrement déliquescents^(252, 257).

La détermination de son poids moléculaire, par ébullioscopie dans la pyridine⁽²⁵³⁾ ou cryoscopie dans l'uréthane⁽²⁵⁵⁾, donne des résultats contradictoires.

Il fond partiellement à 60° et devient bleu. Abandonné quelques heures à cette température, il perd de l'eau peu à peu en devenant foncé. Si on l'examine alors au microscope, on observe un mélange de cristaux rouges non fondus et de cristaux presque opaques d'hydrate inférieur nageant dans une solution d'un bleu intense. En chauffant davantage, vers 80 à 90°, une nouvelle quantité d'eau s'élimine. Quand le poids est devenu constant, il reste l'hydrate à une molécule d'eau, sel homogène, violet moins foncé, qui ne perd plus d'eau qu'à 155-140° (Wyruboff)⁽²⁵⁶⁾.

Le chlorure de cobalt hexahydraté s'effleurit dans le vide sulfurique et se convertit en bihydrate rose violacé⁽²⁵⁸⁾.

Il se dissout facilement dans l'eau avec absorption de chaleur :
 $\text{CoCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O} + \text{eau} - 2850^{\text{cal}} \text{ (}^{251} \text{ a)}$.

Sa dissolution froide reste rouge, quelle que soit la concentration. Par élévation de température, la solubilité du sel augmente, mais en même temps, le liquide devient violet, puis bleu. Lors du changement de colo-

1891. — ⁽²⁴²⁾ STORTENBECKER. Z. ph. Chem. 16-250-1895. — ⁽²⁴³⁾ GRAHAM. J. Chem. Soc. 8-89-1855. — ⁽²⁴⁴⁾ NICOL. Ph. Mag. (5)-18-179-1884. — ⁽²⁴⁵⁾ LONG. An. Phys. (2)-9-613-1880. — ⁽²⁴⁶⁾ MÜLLER ERZBACH. An. der. Phys. (2)-26-409-1885; (2)-27-625-1886. — ⁽²⁴⁷⁾ GLADSTONE et HUBBERT. J. Chem. Soc. 67-836-1895. — ⁽²⁴⁸⁾ BROOKE. An. Phil. 23-564. — ⁽²⁴⁹⁾ MARIUSC. Recherches sur les formes cristallines 19-1855. — ⁽²⁵⁰⁾ GROTH. An. Pl. Chem. Pogg. 135-661-1868. — ⁽²⁵¹⁾ BÖDEKER. Dichte; Leipzig. 1860. — ⁽²⁵²⁾ HARTLEY. Ph. T. Roy. Soc. Dublin (2)-7-315-1901. — ⁽²⁵³⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 15-18-25-1897. — ⁽²⁵⁴⁾ KOURNAKOFF. J. Soc. Ch. russe. 29-706-1897. — ⁽²⁵⁵⁾ CASTORO. Gazzet. ch. ital. 28-II-317-1898. — ⁽²⁵⁶⁾ WYRUBOFF. B. Soc. Ch. (5)-5-460-1891. — ⁽²⁵⁷⁾ LESCOEUR. An. Ch. Ph. (6)-19-544-1890. — ⁽²⁵⁸⁾ SABATIER. B. Soc. Ch. (5)-1-88-1889. — ⁽²⁵⁹⁾ CHARPY. C. R. 113-794-1891. — ⁽²⁶⁰⁾ ETARD.

ration, c'est-à-dire vers 25°, la droite de solubilité subit une inflexion, puis, à partir de 20°, devient à nouveau rectiligne. Au changement de coloration, correspond ainsi un changement de solubilité et en même temps une anomalie dans l'accroissement des tensions de vapeur en fonction de la température⁽²⁵⁹⁾. Donc, le simple échauffement d'une solution neutre de chlorure de cobalt provoque une modification d'état dont la nature sera examinée plus loin.

Solubilités à diverses températures (Étard)⁽²⁶⁰⁾ :

— 22°	— 4°	+ 7°	11°	12°	25°	54°
24,7	28	31,2	31,5	32,5 ou 41,5 ⁽²⁶¹⁾ (Ditte)	54,4	57,5
41°	45°	49°	56°	78°	96°	112°
59,8	41,7	46,7	48,4	48,8	50,5	51,2

Poids spécifiques des solutions aqueuses à 17°,5⁽²⁶¹⁾.

Sel anhydre dans 100 p. de solution.	5	10	15	20	25
d.	1,0496	1,0997	1,1579	1,2245	1,502

Température minima de congélation d'une solution saturée : — 15°,55⁽²⁶²⁾.

Conductibilité électrique des solutions aqueuses à 18° (celle du mercure à 0° étant prise pour unité)⁽²⁶³⁾ :

Sel anhydre dans 100 p. de solution.	2	10	24,5
c.	218.10 ⁻⁸	841.10 ⁻⁸	4176.10 ⁻⁸

La solubilité du chlorure de cobalt est beaucoup diminuée par la présence d'acide chlorhydrique. Un litre d'eau pure à 12° dissolvant, d'après Ditte, 415 gr. de chlorure, un litre d'eau saturée de gaz chlorhydrique n'en dissout plus que 205 gr. à la même température⁽²⁶⁴⁾. La liqueur est devenue violacée et le sel a subi une déshydratation, car les eaux refroidies abandonnent des aiguilles violettes de bihydrate. Si l'on opère à 55°, en achevant la saturation par un courant de gaz chlorhydrique, la déshydratation est plus profonde et, par refroidissement, on obtient de belles aiguilles d'un bleu améthyste de monohydrate.

Engel a même observé en certains cas une déshydratation totale; il a obtenu, dans l'action du gaz chlorhydrique sur la liqueur chaude, un précipité cristallin, bleu ciel, de chlorure de cobalt anhydre^(219, 265 et 266).

La diminution de solubilité éprouvée par le chlorure de cobalt en présence d'acide chlorhydrique n'est cependant pas proportionnelle à la quantité d'acide ajouté. Elle diminue d'abord puis augmente, lorsque la proportion d'acide dépasse une certaine limite.

Quantités de chlorure de cobalt contenu dans 10 centimètres de solution saturée, en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique :

H Cl . . .	0	5,7	11,45	25,2	55	74,75	104,5	159
Co Cl ² . .	62,4	58,52	50,8	57,25	42,85	4,75	42	25
en milliequivalents.								

C. R. 113-690-1891. — ⁽²⁶¹⁾ B. FRANZ. J. prakt. Chem. 113-284-1872. — ⁽²⁶²⁾ GUTHRIE. Ph. Mag. (5)-6-55-1878. — ⁽²⁶³⁾ TROOSTSCH. An. Ph. Chem. Wiedm. 41-259-1890. — ⁽²⁶⁴⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (5)-22-562-1881. — ⁽²⁶⁵⁾ ENGEL. C. R. 107-178-1888. — ⁽²⁶⁶⁾ SABATIER. C. R.

Ainsi la déshydratation n'est pas le seul effet de l'addition d'acide chlorhydrique. Elle est accompagnée de la formation d'un *chlorhydrate de chlorure*, stable en présence d'un excès d'acide, mais non séparable du liquide, même en refroidissant à -40° et saturant à la fois de chlorure de cobalt et d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de cobalt hexahydraté est soluble dans l'alcool absolu, d'où il recristallise par évaporation dans le vide^(267, 263).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Le magnésium précipite complètement les solutions neutres de chlorure de cobalt avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate de protoxyde, mélangé de chlorure basique. Il réduit faiblement les solutions acides^(146, 269 à 273). Le zinc ne précipite ni à chaud, ni à froid le chlorure de cobalt neutre dissous, mais il le réduit en présence d'un troisième métal, cuivre ou plomb, par exemple⁽²⁷⁴⁾ ou en liqueur ammoniacale⁽¹⁴⁷⁻¹⁴⁸⁾.

L'acide hypochloreux s'unit sans doute au chlorure de cobalt en formant une combinaison passagère, car le mélange des deux corps en solution donne naissance à un dégagement de chlore et à un dépôt de peroxyde hydraté⁽²⁷⁵⁾.

L'oxyde de mercure précipite incomplètement le chlorure de cobalt à l'état de sel basique⁽²⁷⁶⁾. L'hydrate de cuivre $\text{Cu}^4\text{O}^5(\text{OH})^2$ précipite peu à peu le chlorure de cobalt en formant un oxychlorure mixte, vert et cristallisé $\text{CoCl}^2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁷⁸⁾.

Le chlorure de cobalt forme, avec le trichlorure d'iode, une combinaison cristalline, d'un rouge orangé : $\text{CoCl}^2 \cdot 2\text{ICl}^3 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁷⁹⁾.

Causes de la variation de couleur des solutions de chlorure de cobalt^(277, 280 à 282). — Les solutions rouges de chlorure de cobalt deviennent bleues en deux circonstances principales, qui sont : l'action de l'acide chlorhydrique et l'élévation de température. Les solutions de bromure et d'iode subissent de semblables modifications de couleur, mais le fluorure reste rose sous l'action de la chaleur ou de l'acide fluorhydrique.

L'explication la plus généralement donnée à ce fait est la déshydratation du chlorure hexahydraté, rose, passant à l'état de monohydrate violet et peut-être de chlorure anhydre bleu. A la suite d'une belle étude critique et expérimentale de cette réaction, Engel l'attribue à la formation d'un

107-42-1888. — ⁽²⁶⁷⁾ ENGEL. B. Soc. Ch. (2)-50-98-1888; An. Ch. Ph. (6)-17-555-1889. — ⁽²⁶⁸⁾ BÖDTKER. Z. ph. Chem. 22-505-1897. — ⁽²⁶⁹⁾ COMAILLE. C. R. 63-556-1866. — ⁽²⁷⁰⁾ KERN. Chem. N. 32-309-1875. — ⁽²⁷¹⁾ SEUBERT et SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 267-240-1891. — ⁽²⁷²⁾ VITALI. L'Orosi 18-289-1895. — ⁽²⁷³⁾ TOMMASI. B. Soc. Ch. (3)-21-886-1899. — ⁽²⁷⁴⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. B. Soc. Ch. (1)-25-538-1876. — ⁽²⁷⁵⁾ EUTHYME et KLIMENKO. Ber. Chem. Gesell. 29-478-1896. — ⁽²⁷⁶⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 107-298-1859. — ⁽²⁷⁷⁾ POTILITZINE. B. Soc. Ch. (3)-6-264-1891. — ⁽²⁷⁸⁾ MAILHE. C. R. 133-226-1901. — ⁽²⁷⁹⁾ WEINLAND et SCHLEGELMILCH. Z. anorg. Chem. 30-157-1902. — ⁽²⁸⁰⁾ BABO. Jahresh. 72-1857. — ⁽²⁸¹⁾ CHANCEL. Acad. de Montpellier, 1862. — ⁽²⁸²⁾ BERSCH. J. prakt. Chem. 103-252-1868. — ⁽²⁸³⁾ CLOWES. Chem. N. 29-161-1874. — ⁽²⁸⁴⁾ TICHBORNE. Chem. N. 29-184-1874. — ⁽²⁸⁵⁾ GODEFROY. B. Soc. Ch. (2)-47-372-1887. — ⁽²⁸⁶⁾ OSTWALD. Lehrb. allg. Ch. 798-1891. — ⁽²⁸⁷⁾ LE CHATELIER. B. Soc. Ch. (5)-6-3-1891. — ⁽²⁸⁸⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Ch. (5)-6-3-1891. — ⁽²⁸⁹⁾ WREWSKY. J. Soc. Ch. russe. 31-164-1899. — ⁽²⁹⁰⁾ KALLIR. An.

chlorhydrate de chlorure qu'il n'a pas isolé, mais dont il démontre l'existence et dont il prévoit la composition ($\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)⁽²⁹²⁾.

L'ancienne hypothèse de la déshydratation du sel au sein de sa dissolution n'est pas invraisemblable en soi, si l'on se rappelle, par exemple, que, dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique, une partie de ce corps existe à l'état anhydre malgré son affinité pour l'eau (Berthelot)⁽²⁹³⁾. Mais, dans le cas présent, cette explication ne peut être adoptée pour plusieurs raisons.

A. Considérons d'abord le cas où la solution rouge de chlorure de cobalt vire au bleu à froid sous l'action de l'acide chlorhydrique.

a) Si l'acide chlorhydrique précipite à chaud du chlorure monohydraté et parfois du chlorure anhydre, le sel qui précipite à 0° de la liqueur saturée est l'hexahydrate, alors même que la solution est complètement bleue.

b) Un acide de composition $\text{HCl} + 6,5\text{H}_2\text{O}$ suffit à dissoudre en bleu le chlorure de cobalt. Or, l'affinité d'un tel acide pour l'eau, mesurée au calorimètre, est très inférieure à la chaleur d'hydratation du chlorure de cobalt qu'elle devrait compenser.

c) Il faut observer aussi que certains déshydratants énergiques, comme le chlorure de zinc anhydre, par exemple, ne bleuissent pas la solution de chlorure de cobalt.

d) On s'explique mal enfin que des corps aussi peu colorés que le chlorure de cobalt anhydre ou son monohydrate puissent communiquer à leur dissolution une coloration aussi intense.

La coloration bleue n'est donc pas le résultat d'une déshydratation. Pourquoi faut-il l'attribuer à l'existence d'un chlorhydrate de chlorure?

a) Une solution saturée à 0° de chlorure de cobalt et d'acide chlorhydrique renferme une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre à la fois les deux corps, s'ils avaient gardé leurs solubilités propres. Donc, ces corps ont contracté une combinaison au moins partielle.

b) Certains chlorures sont capables de ramener au rose la solution devenue bleue sous l'action de l'acide chlorhydrique. Ce sont précisément ceux qui forment des chlorhydrates de chlorures certains et isolés : les chlorures de zinc, de mercure, d'antimoine et d'étain. Ils ont détruit le chlorhydrate de chlorure de cobalt en s'emparant de l'acide qu'il renfermait.

c) Les chlorures de calcium et de lithium qui provoquent, comme l'acide chlorhydrique, le bleuissement du chlorure de cobalt rose, forment justement des sels doubles bleus, cristallisés.

Par conséquent, l'acide chlorhydrique entre en combinaison avec le chlorure de cobalt et la coloration intense de cette combinaison est la cause du virage de la liqueur.

der Ph. (2)-34-1015-1887. — ⁽²⁹²⁾ ENGEL. B. Soc. Ch. (3)-6-250-1891. — ^(292 a) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 20-147-1850. — ⁽²⁹³⁾ BERTHELOT. Mécanique chimique 2-135. — ^(293 a) F. ROSE.

B. Le changement de coloration, en liqueur neutre et sous l'influence de la chaleur seule, s'explique un peu différemment.

Il se forme certainement ici, comme l'a observé Wyrnboff⁽²⁵⁶⁾, du chlorure monohydraté. En effet, le liquide chaud, additionné de chlorure de zinc, perd sa couleur bleue pour prendre la teinte violette du monohydrate. Mais, en outre, le chlorure de cobalt éprouve, au contact de l'eau chaude, une dissociation, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. Cet acide s'unit au chlorure de cobalt non décomposé pour former le chlorhydrate de chlorure. En effet, la liqueur chaude émet assez d'acide chlorhydrique pour que ses vapeurs rougissent le tournesol.

C. Le papier, la gélatine, la soie, la laine, imprégnés de chlorure de cobalt, deviennent bleus, soit immédiatement, soit après dessiccation. Les hygromètres de papier coloré, l'encre sympathique au chlorure de cobalt sont des applications de cette propriété. Au contraire, les corps poreux minéraux, porcelaine dégourdie, kaolin, amiante, ne bleuissent pas dans les mêmes conditions.

Le phénomène observé dans le premier cas, et qui rappelle les observations de Lauth sur le mordantage, est le signe d'une combinaison.

Chlorures de cobalt ammoniacaux $\text{CoCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$ ^(252 a). — Le chlorure de cobalt anhydre absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur, jusqu'à fixation de 4 molécules d'ammoniac. Il augmente de volume et sa couleur passe du bleu au blanc légèrement rosé. Ce composé perd deux molécules d'ammoniac à 120° et fond à une température plus élevée en un liquide bleu, cristallisable par refroidissement. D'après Rose^(253 a), les cristaux ainsi formés répondent à la formule $\text{CoCl}^2 \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{AzH}^4\text{Cl}$.

$\text{CoCl}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$. — Si, au lieu d'opérer à sec, on traite la solution concentrée de chlorure de cobalt par l'ammoniac, à l'abri de l'air, il précipite des octaèdres roses, très nets et volumineux, d'une combinaison hexa-ammoniacale, rapidement décomposée par l'air humide⁽²⁵⁴⁾.

Perchlorure de cobalt. — Il n'a pas été isolé de chlorure cobaltique correspondant au chlorure ferrique, mais certains indices permettent de prévoir son existence. Ainsi, l'hydrate de sesquioxyde de cobalt, fraîchement précipité, se dissout dans l'acide chlorhydrique alcoolique et donne une liqueur d'un vert sombre, rapidement réduite en repassant à la teinte rose du protochlorure⁽²⁵⁵⁾.

BROMURE DE COBALT $\text{Co Br}^2 = 218,92$ (Co : 26,95 ; Br : 75,04)

On obtient le bromure de cobalt anhydre en traitant le cobalt divisé par la vapeur de brome au rouge⁽²⁵⁶⁾, ou en desséchant à 150° le bromure anhydre⁽²⁵⁷⁻²⁵⁸⁾. Le produit de la réaction doit être sublimé dans un courant de gaz bromhydrique, et refroidi dans l'azote sec⁽²⁵⁹⁾.

Recherches sur les combinaisons ammoniacales du cobalt. Heidelberg, 1871. — ⁽²⁵⁶⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. 5, 35-257-1852. — ⁽²⁵⁸⁾ MEYER et BEST. Z. anorg. Chem. 22-184-1899. — ⁽²⁵⁹⁾ BERTHE-

Ce sel se présente en cristaux tabulaires verts, brillants, de densité 4,909. Sa sublimation s'opère plus aisément que celle du bromure de nickel : il est beaucoup moins décomposable par l'oxygène et la vapeur d'eau à haute température. C'est un corps très hygroscopique, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et la pyridine⁽²⁵⁵⁾. Il forme deux hydrates et une combinaison ammoniacale, et s'unit aisément aux bromures alcalins.

— $\text{CoBr}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — L'hexahydrate chauffé à 100° perd quatre molécules d'eau et se transforme en une masse bleue cristalline de bihydrate.

— $\text{CoBr}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Le cobalt métallique, mis en présence d'eau et de brome à froid, disparaît lentement en donnant une solution rouge. La liqueur, concentrée à froid, abandonne des cristaux prismatiques pourpres de bromure hexahydraté, sel très déliquescent, fusible à 100° et perdant à 150° la totalité de son eau⁽²⁹⁶⁾. Chaleur de formation du bromure hydraté : $\text{Co} + \text{Br}^2\text{liq.} + \text{eau} = \text{CoBr}^2\text{diss.} + 75\,400^{\text{cal}}$ ⁽²⁹⁹⁾.

Bromure de cobalt ammoniacal $\text{CoBr}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$. — Par fixation directe du gaz ammoniac sur le bromure anhydre, il se fait une combinaison rouge, immédiatement décomposée par l'eau avec formation de sel basique vert⁽²⁹⁷⁾.

IODURE DE COBALT $\text{CoI}^2 = 512,7$ (Co : 18,86; I : 81,15)

La préparation de ce corps est entièrement analogue à celle du bromure⁽³⁰⁰⁻³⁰¹⁾. Il se présente en cristaux d'un vert foncé, tellement déliquescents que, dans une atmosphère humide, leur poids augmente plus rapidement que celui d'une égale quantité d'acide sulfurique. Il s'oxyde facilement en présence de l'air à haute température, se dissout abondamment dans l'eau, facilement dans l'alcool. On connaît plusieurs hydrates.

— $\text{CoI}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Une solution très concentrée d'iodure, évaporée à chaud, abandonne des cristaux verts de bihydrate⁽²⁹⁸⁾.

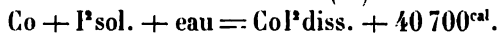
— $\text{CoI}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Le cobalt, mis en présence d'iode et d'eau froide, disparaît par dissolution; en évaporant à froid, il se dépose de beaux prismes rouge sombre, extrêmement déliquescents.

Solubilité de l'iodure à diverses températures⁽³⁰⁰⁾.

t	— 22°	— 8°	— 2°	+ 9	14	25	34	46	60	82	111	156
Co I ² dans 100 p. sol .	52,4	56,7	58,7	61,4	61,6	66,4	75	79	79,2	80,7	80,9	85,1

La droite de solubilité présente, comme celle du chlorure, une zone d'inflexion entre 20° et 40° . A cette température, il s'opère en effet un changement d'état, confirmé par une modification de la teinte du liquide, qui passe du rouge au vert (Étard)⁽²⁶⁰⁾.

Chaleur de formation de l'iodure dissous⁽³⁰²⁾ :



LOT. AN. CH. PH. (2) 44-501-1850. — ⁽²⁹⁷⁾ RAMMELSBURG. AN. PH. CHEM. POGG. 55-245-1842. — ^(297 a) VAREY. C. R. 123-497-1896. — ⁽²⁹⁸⁾ HARTLEY. J. CHEM. SOC. 27-501-1874. — ⁽²⁹⁹⁾ BERTHELOT. THERMOCHEMIE, 1897. — ⁽³⁰⁰⁾ ERDMANN. J. PRAKT. CHEM. 7-554-1856. — ⁽³⁰¹⁾ HARTLEY. J. CHEM. SOC. 82-197-1902. — ⁽³⁰²⁾ PIGEON. AN. CH. PH. (7)-2-494-1894. —

— $\text{Co}^{\text{I}} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate se dépose en feuillets orthorhombiques, très hygroscopiques, d'une solution d'iodeure fortement refroidie. A $6^{\circ},4$, il repasse à l'état d'hexahydrate⁽³⁰⁵⁾.

Iodures de cobalt ammoniacaux $\text{Co}^{\text{I}} \cdot 4\text{AzH}^{\text{I}}$ et $\text{Co}^{\text{I}} \cdot 6\text{AzH}^{\text{I}}$. — Ces deux combinaisons, détruites par l'air humide, ont été obtenues par Rammelsberg, l'une par voie humide, l'autre par voie sèche⁽³⁰⁴⁾.

Oxydes de cobalt. — Le cobalt forme, avec l'oxygène, trois combinaisons isolables : un protoxyde CoO , un oxyde salin $\text{Co}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}$ et un sesquioxyle $\text{Co}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}$. Il possède, en outre, un quatrième degré d'oxydation connu seulement à l'état combiné : c'est le bioxyde CoO^{II} ou acide cobalteux.

Entre le protoxyde et l'oxyde salin de cobalt, se placent diverses combinaisons, qui doivent être mentionnées, mais dont l'existence est bien improbable. L'une d'elles, l'oxyde anhydre, $\text{Co}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}$, a été cependant signalée plusieurs fois. On l'obtient en calcinant à l'air un hydrate ou un carbonate basique de cobalt. Cet oxyde ne se distinguerait de l'oxyde salin ni par sa préparation, ni par son aspect, mais seulement par sa composition^(305, 306, 331). Deux hydroxydes, $\text{Co}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}$, aq. et $\text{Co}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}$, aq. ont été obtenus en décomposant les sels de cobaltamines par l'eau bouillante ou sous pression. Ils étaient, en ce dernier cas, mélangés de silice⁽³³³⁾. Un autre oxyde $\text{Co}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}$, aq. se formerait par abandon, au sein de l'eau aérée, de l'hydrate de protoxyde précipité par l'ammoniaque^(330, 333, 334).

PROTOXYDE DE COBALT $\text{CoO} = 75$ (Co : 78,66 ; O ; 21,33)

PRÉPARATION. — L'hydrate de protoxyde, le carbonate ou l'oxyde salin de cobalt, calcinés à haute température dans un courant d'acide carbonique ou d'azote, parfaitement exempts d'oxygène, se transforment en protoxyde anhydre^(316, 308 à 307). L'oxyde salin calciné au chalumeau à oxygène donne le protoxyde (Moissan)^(71 a). C'est donc l'oxyde stable à haute température. Ce corps prend aussi naissance dans la calcination du métal ou du chlorure au sein de la vapeur d'eau⁽³⁰⁸⁻³⁰⁹⁾, la réduction incomplète du sesquioxyle par l'ammoniaque⁽³¹⁰⁾ ou par l'hydrogène, la décomposition du sulfate au rouge blanc⁽³¹¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le protoxyde de cobalt anhydre, obtenu par calcination d'un oxyde supérieur, est une poudre amorphe, brun noisette, de densité 5,68⁽²³¹⁾. Celui qu'on entrevoit vers 200° dans la réduction de l'oxyde salin par l'hydrogène est vert olive. Sous cette forme, il constitue soit une combinaison passagère de protoxyde avec l'eau dégagée au début de

⁽³⁰⁵⁾ BOLSCHAROFF. J. Soc. Ch. russe. **30**-586-1898. — ⁽³⁰⁴⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **48**-155-1839. — ⁽³⁰⁶⁾ WINKELBLECH. An. Chem. Pharm. Lieb. **13**-148-255-1835. — ⁽³⁰⁸⁾ BEETZ. An. Ph. Chem. Pogg. **61**-472-1844. — ⁽³⁰⁷⁾ RUSSEL. J. Chem. Soc. **16**-51-1865. — ⁽³⁰⁹⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**62**-552-1836. — ⁽³⁰⁹⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **97**-212-1856. — ⁽³¹⁰⁾ YÖRSTER. Jahreshb. 310-1861. — ⁽³¹¹⁾ LACHAUD et LEPIERRE. B. Soc. Ch. (5)-**7**-600-1892. — ⁽³¹²⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-**21**-190-1880. — ⁽³¹³⁾ BERSCH. J. prakt. Chem. **104**-61-1868. — ⁽³¹⁴⁾ WRIGHT et LEFF. J. Chem. Soc. **33**-555-1878. — ^(314 a) GLASER. Z. anorg. Chem. **36**-1-1905. — ⁽³¹⁶⁾ SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-515-1877. — ⁽³¹⁶⁾ WELKER. An.

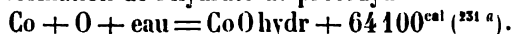
la réaction, soit un cas d'allotropie analogue à celui que Moissan a découvert dans le protoxyde de fer (⁵¹²⁻⁵¹³). Enfin l'oxyde extrait du sulfate conserve la forme cristalline du sulfate primitif et sa densité est de 6,70 (⁵¹¹).

Le protoxyde de cobalt est nettement dissociable à 800°, dans le vide (⁵²²). D'autre part, il se peroxyde très facilement au-dessous de cette température. Pour ces deux raisons opposées, il est difficile de le préparer à l'état pur et rigoureusement exempt, soit de métal, soit d'oxyde supérieur. Ce corps est nettement réduit par l'hydrogène, à 180°, par l'oxyde de carbone à 170°, par le carbone, à partir de 450° (^{514, 514a}). Chauffé légèrement à l'air, il s'oxyde avec un notable dégagement de chaleur et passe à l'état d'oxyde salin. L'hydrogène sulfuré l'attaque à chaud en formant l'oxysulfure $\text{CoS} \cdot \text{CoO}$ (⁵¹⁵).

Il déplace l'ammoniaque de ses sels, se combine aux acides minéraux à froid, aux acides organiques à chaud, en donnant les sels roses ordinaires de cobalt ou sels cobalteux. La potasse très concentrée le dissout avec une coloration bleu intense (^{516 à 518}).

Hydrate de protoxyde de cobalt CoO^2H^2 . — Une solution de sel de cobalt, additionnée de soude ou de potasse, à l'abri de l'air, précipite un sel basique bleu qui, par un excès d'alcali, se transforme en hydrate rose de protoxyde (^{508, 508, 519}). De Schulten prépare ce corps, à l'état cristallisé, en abandonnant au refroidissement sa dissolution dans la potasse très concentrée chaude (⁵²⁰). L'hydrate amorphe est une poudre rose qui, à l'état humide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, devient grise et se convertit en hydrate d'oxyde salin. Il retient toujours une petite quantité d'alcali que n'élimine aucun lavage (⁵²⁴) et se dissout facilement dans les acides, sauf, bien entendu, l'acide oxalique avec lequel il forme l'oxalate rose de cobalt, insoluble et cristallin. L'eau oxygénée l'amène à l'état d'hydrate de sesquioxyde (^{525, 197, 521}); les hypochlorites alcalins, à un état d'oxydation encore supérieur. (Voy. p. 174.) L'hydrate cristallisé est violet, dichroïque, orthorhombique, sa densité est de 5,597. Il est inaltérable à l'air, soluble dans l'acide acétique chaud et dans une liqueur chaude de chlorhydrate d'ammoniaque, insoluble dans l'ammoniaque (⁵²⁰).

Chaleur de formation de l'hydrate de protoxyde :



OXYDE SALIN DE COBALT $\text{Co}^5\text{O}^4 = 241$ (Co : 75,44; O : 26,55)

PRÉPARATION. — L'oxyde salin de cobalt se forme toutes les fois que le carbonate, l'oxalate, le nitrate ou un oxyde quelconque de cobalt sont calcinés à l'air, au rouge faible (⁵²²). Il s'obtient encore en décomposant le chlorure de cobalt au rouge par le chlorate de potassium fondu, par

Chem. Pharm. Lieb. **59-54-1846**. — (⁵¹⁷) REMÉLÉ. Z. anal. Chem. **3-515-1864**. — (⁵¹⁸) DONATH. Monatsh. Chem. **14-95-1895**. — (⁵¹⁹) SCHAFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **51-178-1845**. — (⁵²⁰) DE SCHULTEN. C. R. **109-266-1889**. — (⁵²¹) BAYLEY. Ph. Mag. **5-7-126-1879**. — (⁵²²) HESS. An. Ph. Chem. Pogg. **26-542-1852**. — (⁵²³) GORGET. C. R. **100-175-1885**. —

l'oxygène en présence de chlorhydrate d'ammoniaque (³⁰⁹), ou simplement par l'air humide.

Pour réaliser cette dernière préparation, on fond le chlorure anhydre dans un double creuset de porcelaine mal fermé, à la température de volatilisation du sel. Après quelques heures, on retrouve au-dessus de la masse fondue un anneau de cristaux brillants qui, lavés à l'eau bouillante, ne retiennent pas de chlorure (Gorgeu) (³²³⁻³²⁴).

PROPRIÉTÉS. — L'oxyde salin de cobalt préparé par calcination légère du protoxyde est amorphe, noir, hygroscopique (³²⁶), lentement soluble dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore. Sa densité varie de 5,85 à 6,29 (^{316, 325}).

Sous la forme cristallisée, il se présente en octaèdres à base carrée, durs, gris acier, *non isomorphes* de l'oxyde salin de manganèse. Il n'est pas magnétique et se dissout très difficilement dans les acides, sauf l'acide sulfurique concentré et les bisulfates alcalins fondus. Sous l'une et l'autre forme, il perd de l'oxygène au rouge, sans point d'arrêt notable et la facilité de sa dissociation est assez grande pour qu'on ne puisse admettre la pesée de cet oxyde comme mode de dosage du cobalt (^{304, 325}).

L'oxyde de carbone, passant sur ce corps à chaud, est dissocié en carbone et acide carbonique; la réaction est totale à 445° après un contact suffisamment prolongé (Boudouard) (³²⁷).

HYDRATES D'OXYDE SALIN DE COBALT

— $\text{Co}^3\text{O}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Une solution de sulfate roséocobaltique soumise à l'ébullition se décompose spontanément en déposant ce trihydrate brun sombre (³²⁴). Le même composé s'obtient en oxydant, par le persulfate de potassium, l'hydrate de protoxyde mis en suspension dans l'eau, et en épousant le produit par l'acide nitrique étendu (³²⁹). La formule indiquée se rapporte au corps séché à l'air.

— $\text{Co}^3\text{O}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — D'après Hartley, l'eau de baryte ajoutée, dans le vide, à une solution froide de chlorure de cobalt, précipite un oxyde salin hexahydraté. Ce corps vert, traité par l'acide acétique, se convertirait en oxyde anhydre brun (³³⁰).

— $\text{Co}^3\text{O}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate de protoxyde de cobalt prend rapidement une teinte brune, au contact de l'oxygène. Après plusieurs mois d'abandon, puis de dessiccation dans le vide, il présente la composition d'un heptahydrate (³²⁴). Tous ces hydrates se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore.

SELS D'OXYDE SALIN DE COBALT. — L'oxyde salin de cobalt ne forme avec les acides aucun sel simple qui soit connu. Mais l'étude des sels complexes, formés avec tant de facilité par le sesquioxyde, a montré incidem-

³¹¹ GIBBS et GENTH. *Am. J. Sc.* (2)-**23-254-510-1857**; (2)-**24-80-1857**. — (³²³) RAMMELSBERG. *An. Ph. Chem. Pogg.* **78-95-1840**. — (³²⁶) CROSS. *J. Chem. Soc.* **35-796-1870**. — (³²⁷) BODOUARD. *B. Soc. Ch.* (5)-**24-269-465-712-1899**. — (³²⁸) KASSNER. *Ar. der Pharm.* **232-253-1894**. — (³²⁹) MAWROW. *Z. anorg. Chem.* **24-263-1900**. — (³³⁰) HARTLEY. *Proc. Chem. Soc.*

ment l'existence de combinaisons particulières pouvant se rattacher à l'oxyde salin. Tels sont les cobalto-cobalticyanures de Jackson et Comey, les cobalto-cobaltinitrites de Rosenheim et Koppel, le cobalto-cobaltiacétate de Copaux et aussi les cobalto-cobaltisulfites. Ces corps sont-ils des sels complexes vrais de Co^3O^4 ou des sels cobalteux d'acides cobaltiques complexes? Rien ne permet jusqu'ici de trancher la question.

SESQUIOXYDE DE COBALT $\text{Co}^3\text{O}^5 = 166$ (Co : 71,08; O : 28,91)

Le nitrate de cobalt calciné à 180° dégage des vapeurs nitreuses et abandonne, par pulvérisations et chauffes alternatives, du sesquioxyde de cobalt⁽³⁰⁵⁾. C'est une poudre amorphe, noire, de densité 5,18, contenant ordinairement des traces d'acide nitrique et moins d'oxygène que n'en comporte la formule théorique⁽³³⁸⁾. Comme, d'autre part, on ne peut dessécher l'hydrate obtenu par voie humide, sans qu'il abandonne de l'oxygène, la préparation d'un sesquioxyde pur est encore à faire. Bien avant la température du rouge, ce corps se dissocie et se convertit en oxyde salin. L'hydrogène le réduit à partir de 200° environ (Moissan)⁽³¹²⁾. Il réagit sur le chlorate de potasse à partir de 250° avec formation de chlore et d'oxygène⁽³³⁶⁾. Avec le chlorure de silicium anhydre, il se forme de la silice, du chlore et du chlorure de cobalt⁽³³⁷⁾.

SESQUIOXYDE DE COBALT HYDRATÉ

Lorsqu'on traite par divers oxydants les sels de cobalt en solution, il se dépose des précipités bruns ou noirs, qui sont des hydrates de sesquioxyde et, dans certains cas, des hydrates d'oxydes supérieurs, tendant vers le bioxyde comme limite maxima^(306, 328, 338 à 342, 291, 331).

Les procédés employés sont : l'oxydation de l'hydrate de protoxyde mis en suspension dans l'eau, par l'eau de chlore, l'eau de brome, l'eau oxygénée ou la précipitation d'un sel de cobalt par les hypochlorites, les persulfates alcalins, le peroxyde de sodium, ou encore l'oxydation électrolytique d'une solution neutre de sulfate de cobalt.

L'action du persulfate de potassium, celle du chlore ou de l'eau oxygénée s'arrêtent juste à la formation du sesquioxyde hydraté^(197, 341).

Mais suivant la température, les proportions de réactif et le mode de dessiccation, on obtient des hydrates très divers et pouvant renfermer, pour une molécule de Co^3O^5 : 3, 2, $5/3$, $8/5$, $5/2$, 1, $2/5$ H^2O .

Pour préparer l'hydrate normal, $\text{Co}^3\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, Mawrow traite l'hydrate de protoxyde par un grand excès de potasse étendue et de persulfate de

15-202-1899. — ⁽³³¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **84**-560-1851. — ⁽³³²⁾ MILLS. Ph. Mag. (4)-**35**-245-1868. — ⁽³³³⁾ BRAUN. Z. anal. Chem. **7**-556-1868. — ⁽³³⁴⁾ GENTELE. J. prakt. Chem. **69**-131-1856. — ⁽³³⁵⁾ BRUNCK. Z. anorg. Ch. **10**-222-1895. — ⁽³³⁶⁾ FOWLER et GRANT. J. Chem. Soc. **57**-278-1890. — ⁽³³⁷⁾ RAUTER. An. Chem. Pharm. Lieb. **270**-235-1892. — ⁽³³⁸⁾ KWASNICK. Ar. der Pharm. **229**-575-1891. — ⁽³³⁹⁾ BRAUN. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-197-1865. — ⁽³⁴⁰⁾ WICKE. Jahresh. **267**-1865. — ⁽³⁴¹⁾ HETNER. Z. anorg. Chem. **27**-81-1901. — ⁽³⁴²⁾ WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. **141**-120-1870. — ⁽³⁴³⁾ CARNELLEY et

potassium, épuise le précipité par l'acide nitrique concentré chaud, le lave à l'eau et le dessèche sur l'acide sulfurique⁽³³⁹⁾. L'hydrate $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ se forme en petite quantité à l'anode d'un bain de sel de cobalt neutre⁽³⁴²⁾.

L'hydrate $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ a été obtenu par Frémy en décomposant les sels de cobaltamines par la potasse bouillante⁽³⁸⁰⁾.

En général, tous ces corps dérivent du trihydrate par perte d'eau, dans des conditions de milieu étudiées en détail par Hüttner⁽³⁴⁴⁾.

PROPRIÉTÉS. — Les hydrates de sesquioxyde de cobalt sont amorphes et de couleur variable du gris au brun noir. Ils sont hygroscopiques⁽³²⁶⁾ et retiennent toujours de l'alcali. D'après Carnelley et Walker, l'hydrate séché à l'air conserve jusqu'à 74° la formule $5\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. Il perd alors de l'eau, puis prend à 100° la composition $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 5/2\text{H}^2\text{O}$. En chauffant davantage, la déshydratation continue; à 280°, elle correspond à $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 1/10\text{H}^2\text{O}$; à 585°, elle est complète, mais en même temps, le corps perd de l'oxygène⁽³⁴⁵⁾.

La personnalité de plusieurs des hydrates décrits jusqu'ici est certainement contestable, mais la présence constante de l'alcali, jointe à la déshydratation progressive, rappelle ces combinaisons condensées dont les récents travaux de Wyruboff et Verneuil ont montré la fréquence et l'importance en chimie minérale. Ce que nous considérons comme hydrates constitue sans doute des sels alcalins d'oxydes polymérisés par déshydratation partielle, plusieurs molécules d'hydroxydes se condensant pour acquérir l'acidité nécessaire à la saturation d'une molécule d'alcali.

Le sesquioxyde de cobalt hydraté est réductible par l'hydrogène à partir de 110°, par le carbone à partir de 260°, par l'oxyde de carbone à partir de — 11° d'après Wright et Luff⁽³⁴⁴⁾. Tous les hydrates se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore, plus difficilement dans les acides nitrique et sulfurique, avec départ d'oxygène. Ils se combinent à l'acide oxalique en donnant un liquide vert (acide cobaltioxalique), assez stable à froid, rapidement réduit à chaud avec dépôt d'oxalate rose de protoxyde⁽³⁰⁵⁾.

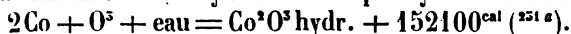
L'acide acétique dissout péniblement les hydrates de sesquioxyde de cobalt; la solution est brune et beaucoup plus stable que la liqueur oxalique⁽³⁴⁷⁾; avec l'acide sulfureux, il se fait également une dissolution brune, mais bientôt réduite et contenant alors du sulfite et du dithionate cobalteux⁽³⁴⁸⁾. Le sulfite de soude réagit à chaud en formant un corps rougeâtre, insoluble dans l'eau, dégagant de l'acide sulfureux sous l'action des acides⁽³⁴⁶⁾. Une très petite quantité d'hydrate de sesquioxyde de cobalt décompose un excès d'hypochlorite de soude ou de chaux, en dégagant de l'oxygène⁽³⁴⁷⁻³⁴⁸⁾. La réaction, lente à froid, est rapide vers 60°-70°⁽³⁴⁸⁾. Conformément aux observations modernes sur la catalyse,

WALKER. J. Chem. Soc. 53-90-1888. — ⁽³⁴⁴⁾ POPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 131-363-1864. — ⁽³⁴⁵⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. 34-5606-1901. — ⁽³⁴⁶⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 128-137-1863. — ⁽³⁴⁷⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. 98-340-1866. — ⁽³⁴⁸⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 12-1119-1879. — ⁽³⁴⁹⁾ BROCHET. B. Soc. Ch. (5)-23-612-1900. — ⁽³⁸⁰⁾ REI-

cette réaction n'est pas indéfinie. L'hydrate perd son activité à mesure qu'augmente le nombre de ses transformations alternatives, et devient en même temps beaucoup plus dense.

Une solution bouillante d'arsénite de soude réduit le sesquioxyde de cobalt hydraté⁽³⁵⁰⁾. Une combinaison d'oxydes de cobalt et d'argent $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ag}^4\text{O}$ a été signalée par Rose, dans la précipitation du sulfate de cobalt par l'oxyde d'argent. C'est une poudre noire, retenant de l'acide sulfurique⁽³⁵⁰⁾.

Chaleur de formation de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt :



Sels de sesquioxyde de cobalt. — Aux sels de sesquioxyde de fer correspondent des sels de sesquioxyde de cobalt, plus rares et moins stables. Ils s'obtiennent par oxydation des sels cobalteux et non par combinaison directe de l'hydrate avec les acides. Le sulfate cobaltique et ses aluns, le séléniate cobaltique, les cobaltisulfites, cobaltinitrites, cobalticyanures et cobaltioxalates alcalins⁽³⁵¹⁻³⁵²⁾ : telles sont les formes de ces combinaisons qui seront décrites en leur place.

Le sulfate et ses aluns, le séléniate bleu clair représentent les sels *normaux* de sesquioxyde : $\text{Co}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot n\text{H}^2\text{O}$. Leur nombre est donc très limité. Très instables en solution aqueuse, ils sont, même à sec, spontanément convertis en sels roses, vers 50°-40°. Tout différents par leur constitution et leur stabilité, mais dérivés également du sesquioxyde, les *cobaltisels* sont des corps *complexes*, dans lesquels le cobalt, incorporé au radical acide, n'est plus décelable par ses réactifs courants. Pour certains de ces corps, la combinaison entre le cobalt et le radical acide peut se faire en plusieurs proportions, mais il existe un type général, plus stable et commun à tous, qui répond à la formule générique :



Certains sels cobaltiques ne sont connus qu'en solution. Ainsi, lorsqu'on verse dans une solution de bicarbonate de potassium, un mélange d'eau oxygénée et de chlorure de cobalt, il se fait un précipité vert ou, si la concentration en bicarbonate est grande, une solution verte limpide^(355 à 357). Dans cette réaction, Durrant⁽³⁵⁴⁾, puis Mac-Connell et Hanes⁽³⁵⁶⁾ avaient cru voir la formation d'un sel alcalin de l'acide CoO^2 . Job⁽³⁵⁷⁾ a montré depuis que le degré d'oxydation du liquide correspond exactement à Co^2O^3 . Il se fait, selon toute vraisemblance, un cobalticarbonate alcalin, fort peu stable du reste.

L'acétate rose de cobalt, additionné d'acide acétique, puis soumis à l'oxydation électrolytique, prend une coloration verte intense et le pouvoir oxydant du liquide s'élève jusqu'à Co^2O^3 . A ce moment, la liqueur renferme une combinaison de la nature des précédentes, mais elle se

CHARD. Ber. Chem. Gesell. **30**-1913-1897. — ⁽³⁵¹⁾ KEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. **19**-3101-1886. — ⁽³⁵²⁾ GOUAUX. C. R. **134**-1214-1902. — ⁽³⁵³⁾ FIELD. J. Chem. Soc. **14**-48-1861. — ⁽³⁵⁴⁾ DURRANT. J. Chem. Soc. Proc. **2**-96-1896. — ⁽³⁵⁵⁾ GIBSON. Proc. Roy. Soc. Edinb. **17**-56-1890. — ⁽³⁵⁶⁾ MAC CONNELL et HANES. J. Chem. Soc. **71**-584-1897. — ⁽³⁵⁷⁾ JOB. An. Ch. Ph. (7)-**20**-

réduit partiellement jusqu'à Co^3O^4 , par simple abandon. Si, pour ne pas oxyder directement l'acétate cobalteux, on dissout l'hydrate de sesquioxyde dans l'acide acétique cristallisable, la solution est d'un brun opaque et fournit un précipité par addition d'eau. Il semble ainsi exister deux combinaisons acétiques distinctes du sesquioxyde de cobalt (Copaux)⁽³⁵⁸⁾.

BIOXYDE DE COBALT CoO^2

Le bioxyde de cobalt est inconnu à l'état libre, mais il forme avec la baryte et la magnésie des combinaisons définies et cristallisées $\text{CoO}^2 \cdot \text{MO}$, dans lesquelles il joue, comme le bioxyde de manganèse, le rôle d'acide (voy. p. 207-208). Son existence est aussi très probable dans la combinaison potassique obtenue par Becquerel en fondant un oxyde de cobalt avec de la potasse (voy. p. 199).

HYDRATE DE BIOXYDE ^(360 à 365, 341, 197). — Le précipité, obtenu par réaction de certains oxydants sur les sels de cobalt, est, on l'a dit précédemment, souvent plus oxygéné que le sesquioxyde. C'est le cas, par exemple, lorsqu'on emploie l'hypochlorite de soude, le chlore électrolytique, l'iode en solution alcaline. Il en est de même de l'oxydation anodique du sulfate neutre de cobalt (Fischer)⁽³⁶⁰⁾.

Huttner a préparé un hydrate presque exactement bioxydé en ajoutant, à une liqueur froide de sulfate de cobalt, 20 gr. d'iode pour 1 gr. de métal, puis un excès de potasse caustique. Ce corps ne pouvant être lavé sans réduction partielle, son degré d'oxydation a été fixé par voie indirecte et son état d'hydratation est naturellement inconnu⁽³⁴¹⁾.

Oxyfluorure de cobalt $\text{CoO} \cdot \text{CoF}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Le fluorure de cobalt hydraté, traité par l'eau bouillante, dépose une poudre cristalline rose d'oxyfluorure qu'on observe aussi dans la saturation de l'acide fluorhydrique par un excès de carbonate de cobalt (Berzélius)⁽²²⁴⁾.

Oxychlorure de cobalt $\text{CoCl}^2 \cdot 3\text{CoO} \cdot 3,5\text{H}^2\text{O}$. — Une solution bouillante de chlorure de cobalt, additionnée goutte à goutte d'ammoniaque étendue, donne un précipité bleu qui se rassemble en prenant une coloration rose. Après lavage et dessiccation, il répond à peu près à la formule indiquée.

Chlorates de cobalt $\text{CoCl}^3\text{O}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Le chlorate de cobalt s'obtient par double échange entre le sulfate de cobalt et le chlorate de baryum. Le liquide, évaporé à 18° sur l'acide sulfurique, abandonne l'hexahydrate en octaèdres réguliers ou en prismes orthorhombiques rouges⁽³⁶⁷⁻³⁶⁸⁾.

205-1900. — ⁽³⁵⁸⁾ COPAUX. C. R. 136-373-1903. — ⁽³⁵⁹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 104-497-1857. — ⁽³⁶⁰⁾ FISCHER. Chem. Centr. Bl. 706-I-1889. — ⁽³⁶¹⁾ SCHREDER. Chem. Centr. Bl. 1-931-1890. — ⁽³⁶²⁾ BAILEY. Chem. N. 39-81-1879; 82-179-1900. — ⁽³⁶³⁾ VORTMANN. Ber. Chem. Gesell. 24-2744-1891. — ⁽³⁶⁴⁾ MOORE. Chem. N. 82-73-1900. — ⁽³⁶⁵⁾ TAYLOR. Chem. N. 87-201-1903. — ⁽³⁶⁶⁾ HABERMANN. Monatsh. Chem. 5-432-1884. — ⁽³⁶⁷⁾ WAECHTER. J. prakt. Chem. 30-321-1843. — ⁽³⁶⁸⁾ MEUSSER. Ber. Chem. Gesell. 35-1418-1902. —

Ce corps, soluble dans l'eau et l'alcool, se convertit spontanément en tétrahydrate à partir de 18°5, et ce dernier sel, exposé sur l'anhydride phosphorique, abandonne à son tour un bihydrate d'un rouge plus pâle. Le chlorate de cobalt se décompose par une faible élévation de température, en chlore, oxygène, eau et peroxyde de cobalt. A 100°, la transformation est très rapide; en solution, elle s'accomplit peu à peu à la température ordinaire.

Solubilité dans l'eau à diverses températures⁽³⁶⁸⁾ :

<i>t.</i>	—21	0	+10,5	18	21	55	47	61°
Co Cl ² O ⁶ dans 100 p. sol.	55,3	57,45	61,83	64,19	64,39	67,09	69,06	76,12

Bromate de cobalt CoBr²O⁶ + 6H²O. — Ce sel, qui s'obtient comme le chlorate, cristallise en octaèdres réguliers, rouges, solubles dans 2,2 parties d'eau à la température ordinaire, décomposables par la chaleur en brome, oxygène et peroxyde de cobalt (Rammelsberg)⁽³⁶⁹⁾.

IODATES DE COBALT⁽³⁷⁰⁾

— CoI³O⁶. — Deux solutions mélangées de nitrate de cobalt et d'iodate de potassium, évaporées vers 90° en présence d'acide nitrique, abandonnent des aiguilles très fines d'iodate anhydre (Ditte)⁽³⁷¹⁾. L'action des mêmes réactifs, mis en présence à 120°, sans addition d'acide nitrique, ou la dessiccation à 165° de l'iodate hydraté, donnent également naissance à ce sel.

L'iodate de cobalt est bleu, il se décompose à 200° avec départ d'iode et d'oxygène, et se dissout fort peu dans l'eau (Meusser)⁽³⁷²⁾ :

<i>t.</i>	18	50	50	75	100°
Co I ³ O ⁶ dans 100 p. sol.	1,05	0,89	0,85	0,75	0,69

— CoI³O⁶. 2H²O. — Le nitrate de cobalt et l'iodate de potassium, dissous en proportions équimoléculaires dans dix fois leur poids d'eau, puis abandonnés à 50°, laissent cristalliser de l'iodate de cobalt bihydraté. Le tétrahydrate, chauffé à 70° jusqu'à poids constant, se transforme en bihydrate (Ditte)⁽³⁷¹⁾.

Ce sel se présente en cristaux lilas, très peu solubles dans l'eau⁽³⁷²⁾.

<i>t.</i>	0	18	30	50	75	100°
Co I ³ O ⁶ dans 100 p. sol.	0,32	0,45	0,52	0,67	0,84	1,02

— CoI³O⁶. 4H²O. — Tablettes hexagonales rouges, assemblées en croûtes cristallines et formées, par évaporation, au-dessous de 20°, des solutions d'iodate. Solubilité à diverses températures⁽³⁷²⁾ :

<i>t.</i>	0	18	30	50	50	65
Co I ³ O ⁶ dans 100 p. sol.	0,54	0,85	1,05	1,46	1,86	2,17

— CoI³O⁶. 5H²O. — Dans des conditions semblables aux précédentes, Ditte a obtenu un pentahydrate, en cristaux aplatis, rose clair⁽³⁷¹⁾.

⁽³⁶⁸⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 55-69-1842. — ⁽³⁷⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 44-562-1858. — ⁽³⁷¹⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (6)-24-159-1890. — ⁽³⁷²⁾ MEUSSER. Ber. Chem.

Meusser⁽³⁷²⁾ n a pu reproduire ni ce sel, ni le trihydrate signalé par Ditte ni enfin l'hexahydrate de Clarke⁽³⁷³⁾.

— Les iodates de cobalt et de nickel ont servi de base à un important travail de Meusser sur la solubilité⁽³⁷²⁾. Si l'on compare les nombres qui précèdent, on constate que la solubilité de ces sels est d'autant plus grande qu'ils sont plus riches en eau et, de plus, que l'iodate anhydre, contrairement à ses hydrates, se dissout mieux à froid qu'à chaud.

Periodate de cobalt. — Aucun periodate de cobalt de formule certaine n'a été isolé jusqu'à présent. Lorsqu'on évapore du periodate de sodium avec un excès de sulfate de cobalt et qu'on épuise la masse par l'eau, il reste une poudre vert jaunâtre de periodate basique à laquelle on a attribué la formule $7\text{CoO} \cdot 2\text{I}^{\circ}\text{O}^7 \cdot 18\text{H}^{\circ}\text{O}$ ⁽³⁷⁴⁻³⁷⁵⁾.

SULFURES DE COBALT

Exception faite pour le sulfure Co^4S^3 , d'identité incertaine, la série des sulfures de cobalt est exactement parallèle à celle des oxydes. En général, les composés de cobalt, traités par l'hydrogène sulfuré au rouge, donnent un sulfure de composition variable entre CoS et Co^3S^4 . La réduction dans l'hydrogène en présence de soufre n'aboutit pas non plus à une combinaison constante⁽³⁷⁶⁾.

— Co^4S^3 . — L'oxyde salin de cobalt, chauffé au rouge dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, se transforme en globules fondus, jaune laiton, magnétiques, et présentant, d'après Hjordahl, la composition indiquée⁽³⁷⁶⁾. Ce composé n'est sans doute qu'un mélange de cobalt et de protosulfure, analogue à ceux qu'ont observés H. Le Chatelier et Ziegler pour le fer et le nickel⁽³⁷⁷⁾.

— CoS . — Un mélange de sulfate de cobalt et de sulfure de baryum, fondu avec un grand excès de chlorure de sodium, abandonne, par refroidissement lent, du sulfate de baryum et du sulfure de cobalt cristallisés. Après lessivage, on isole à la pince les cristaux de sulfure de cobalt⁽³⁷⁸⁾.

Le même corps s'obtient à l'état amorphe en chauffant une solution de sulfite de cobalt, à 200°, sous pression⁽³⁷⁹⁾, ou en traitant le sulfate de cobalt par le charbon, à la température de l'arc (Mourlot)⁽³⁸⁰⁾.

Le sulfure cristallisé offre l'aspect de prismes minces, allongés, non magnétiques, de couleur gris acier et de densité 5,45. Au contact de l'eau, il se transforme peu à peu en sulfate. Il se dissout dans les acides, même dans l'acide acétique, quoique avec lenteur.

— Co^3S^4 . — Poussière amorphe, gris noirâtre, inaltérable à l'air, formée par double décomposition à 160° entre le chlorure de cobalt et le persulfure de potassium dissous (de Sénarmont)⁽³⁸¹⁾.

Ge-sell. 34-2432-1901. — ⁽³⁷³⁾ CLARKE. Am. J. Sc. (3)-14-280-1877. — ⁽³⁷⁴⁾ LAUSCH. J. prakt. Chem. 100-89-1867. — ⁽³⁷⁵⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 134-514-528-1868. — ⁽³⁷⁶⁾ HJORDAHL. C. R. 65-75-1867. — ⁽³⁷⁷⁾ LE CHATELIER et ZIEGLER. B. Soc. Enc. 568-II-1902. — ⁽³⁷⁸⁾ CARNOT. B. Soc. Ch. (2)-32-162-1879. — ⁽³⁷⁹⁾ GEITNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 129-554-1864. — ⁽³⁸⁰⁾ MOURLOT. An. Ch. Ph. (7)-47-546-1899. — ⁽³⁸¹⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (5)-

— Co^3S^3 . — Le carbonate de cobalt, chauffé au rouge blanc avec un mélange de soufre en fleur et de carbonate de potassium, se transforme en un sesquisulfure qu'on peut isoler par lessivage. C'est une matière cristalline, graphitoïde, convertie en chlorure sous l'action du chlore au rouge, avec départ de chlorure de soufre⁽³⁸²⁻³⁸⁵⁾.

— CoS^2 . — D'après Setterberg, l'action de l'hydrogène sulfuré ou du soufre sur le protoxyde de cobalt au-dessous du rouge donne un produit qui, traité par l'acide chlorhydrique faible, abandonne du bisulfure de cobalt. Ce corps perd du soufre lorsqu'on le chauffe; il est attaqué par l'acide nitrique et l'eau régale, et s'oxyde à l'air humide⁽³⁸⁴⁾.

Sulfures de cobalt hydratés. — Tout ce qui concerne le sulfure de cobalt hydraté et les conditions de sa précipitation par l'hydrogène sulfuré s'applique au sulfure de nickel et sera traité avec ce dernier corps. L'action des sulfures alcalins sur les sels de cobalt est cependant particulière, ainsi que Chesneau l'a démontré⁽³⁸⁵⁾.

Lorsqu'on traite une solution de chlorure de cobalt par du *monosulfure* de sodium pur, le précipité est un sulfure cobalteux, complètement insoluble dans un excès de monosulfure et peu soluble dans le polysulfure de sodium.

Si l'on précipite par le *polysulfure* de sodium, le corps obtenu est un persulfure Co^2S^7 . Après lavage, il ne cède au monosulfure de sodium qu'un peu de soufre, mais se dissout très notablement en brun dans le polysulfure saturé de soufre. Cette dissolution peut en effet tenir jusqu'à 6 gr. de cobalt par litre, à température ordinaire. Elle est très oxydable, mais se conserve inaltérée à l'abri de l'air et ne précipite, ni par ébullition prolongée, ni par addition de sulfate de soude. Évaporée dans le vide, elle abandonne des lamelles cristallines non analysées, noires, brillantes et déliquescentes. Quand le polysulfure de sodium n'est pas saturé de soufre, la solubilité du précipité dans ce réactif devient presque nulle. Des résultats semblables s'observent avec les polysulfures de potassium et d'ammonium, mais la solubilité est moindre, en ce dernier cas.

Chaleur de formation du sulfure précipité : $\text{Co} + \text{S} = \text{CoS}$ précipité + 21 900^{cal} (Thomsen)^(331a).

Oxysulfure de cobalt $\text{CoO} \cdot \text{CoS}$. — Ce corps a été observé dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur le protoxyde de cobalt⁽³¹⁵⁾.

Sulfites cobalteux $\text{CoSO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. — La dissolution sulfureuse de l'hydrate de protoxyde de cobalt dépose, par évaporation à basse température, des cristaux roses de sulfite neutre. C'est un sel très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide sulfureux, partiellement dans l'ammoniaque et formant des sels doubles avec les sulfites alcalins. Sa dissolution aqueuse est très oxydable⁽³⁸⁶⁻³⁸⁷⁾.

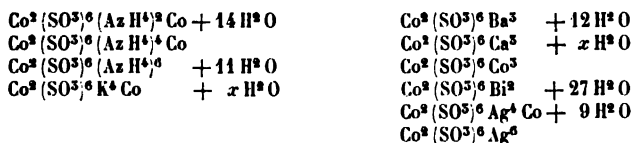
30-141-1850; (3)-32-129-1851. — (382) FELLEBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 50-73-1840. — (383) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 151-457-1874. — (384) SETTERBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 7-40-1826. — (385) CHESNEAU. C. R. 123-1068-1896. — (386) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem.

Le sulfite de cobalt contient parfois cinq molécules d'eau⁽³⁸⁸⁻³⁸⁹⁾. Lorsqu'on ajoute du sulfite de soude à une liqueur de chlorure de cobalt, il se fait un précipité rose qui se redissout, si l'on sature les eaux mères de gaz acide carbonique, mais qui se dépose à nouveau lorsqu'on les chauffe. C'est un sulfite basique : $5\text{CoSO}_3 \cdot \text{CoO}^2\text{H}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ (Seubert et Elten)⁽³⁹⁰⁾.

Un autre sulfite basique s'obtient en chauffant le mélange des liqueurs précédentes, à 100° en tube scellé : $10\text{CoSO}_3 \cdot \text{CoO}^2\text{H}^2 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁹¹⁾.

Sulfite cobaltique ou **acide cobaltisulfureux**. — L'hydrate de sesquioxyde de cobalt réagit à chaud sur les sulfites de potassium et de sodium et se transforme en une poudre jaune rougeâtre, en même temps qu'une certaine quantité d'alcali est mise en liberté. L'hydrate de sesquioxyde de nickel, traité de la même manière, se réduit simplement en hydrate de protoxyde, tandis que le sulfite alcalin passe à l'état de sulfate⁽³⁹²⁾.

Les composés obtenus dans le cas du cobalt ne sont pas des sulfites doubles de sesquioxyde et d'alcalis⁽³⁹⁷⁾, mais bien les sels alcalins d'un acide complexe : $\text{Co}^2(\text{SO}_3)^6\text{H}^6$. Berglund, à qui en est due la découverte, n'a pu isoler cet acide très instable, mais il a obtenu, par précipitation, quelques-uns de ses sels, corps insolubles et amorphes⁽³⁹³⁾ :



L'étude de ces combinaisons, décrites plus loin avec les composés mixtes de cobalt, n'est pas définitive et mérite d'être révisée. Néanmoins, la formule des sels d'ammonium, de baryum, de calcium et d'argent correspond fort bien au type le plus général des sels complexes de cobalt : $\text{Co}^2\text{R}^{12}\text{M}^6$.

Hyposulfite de cobalt $\text{CoS}^2\text{O}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Par double décomposition entre le sulfate de cobalt et l'hyposulfite de baryum, on obtient, après élimination du sulfate de baryum, une liqueur bleue, cristallisable par évaporation.

Le sel ainsi déposé est rouge, déliquescent, plus instable que l'hyposulfite de nickel et facilement converti en sulfure par la chaleur^(393 a à 395).

Dithionate de cobalt $\text{CoS}^2\text{O}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$ et $8\text{H}^2\text{O}$. — Le dithionate de baryum et le sulfate de cobalt donnent, par double échange dans leurs solutions, une liqueur de dithionate de cobalt qui, par évaporation spon-

Pogg. 67-591-1846. — (387) SCHULZE. Jahresb. 270-1864. — (388) MUSPRATT. J. prakt. Chem. 44-215-1847. — (389) RÖHRIG. J. prakt. Chem. (2)-37-246-1888. — (390) SEUBERT et ELTEN. Z. anorg. Chem. 4-88-1893. — (391) BETTINGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 51-406-1844. — (392) GEUTNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 428-157-1863. — (393) BERGLUND. B. Soc. Ch. (2)-24-212-1874. — (393 a) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 56-506-1842. — (394) TERREIL. B. Soc. Ch. 5, 6-985-1891. — (395) LETTS. J. Chem. Soc. 23-424-1870. — (396) TOPSOE. Sitz. Akad.

tanée, dépose le dithionate octohydraté^(348, 396, 397). C'est un sel rose, triclinique, efflorescent à l'air sec, déliquescent à l'air humide, soluble dans la moitié de son poids d'eau, à 19°. Il perd 2 ou 4 molécules d'eau sur l'acide sulfurique; sa dissolution dans l'alcool absolu abandonne, par concentration, de petits prismes roses hexahydratés⁽³⁹⁸⁾. Le dithionate de cobalt forme, par addition d'ammoniaque concentrée, une combinaison ammoniacale $\text{CoS}^2\text{O}^6 \cdot 5\text{AzH}^3$, cristallisée en petits prismes quadratiques, peu solubles dans l'ammoniaque, décomposés par l'eau⁽³⁹⁹⁾.

SULFATE DE COBALT $\text{CoSO}^4 = 155,06$ (Co : 38,05; S : 20,67; O : 41,27)

Le sulfate de cobalt anhydre s'obtient, à l'état amorphe, par calcination au rouge faible de l'un de ses hydrates. Il se dépose à l'état cristallin, lorsqu'on évapore une solution de sulfate hydraté dans l'acide sulfurique concentré⁽⁴⁰⁰⁾ ou le sulfate d'ammoniaque fondu⁽⁴⁰¹⁾. Sa forme est hexagonale dans le premier cas, octaédrique dans le second, et, si l'on combine les deux solvants, les cristaux obtenus sont maclés en fer de lance (Lachaud et Lepierre)⁽³¹¹⁾.

Le sulfate de cobalt est un sel rose, de densité 3,65, très lentement soluble dans l'eau bouillante, après hydratation préalable. Il s'unit au gaz ammoniac et à l'aniline sèche pour former des corps cristallisés : $\text{CoSO}^4 \cdot 6\text{AzH}^3$ ^(394, 402) et $\text{CoSO}^4(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^4$ ⁽⁴⁰³⁾. Avec le sulfate d'hydrazine, il forme un sel double $\text{CoSO}^4 \cdot (\text{Az}^2\text{H}^5)^2\text{SO}^4$, en cristaux microscopiques rouges, très peu solubles dans l'eau (1/505 à 12°)^(403 a).

Hydrates de sulfate de cobalt. — Il a été attribué au sulfate de cobalt jusqu'à sept degrés d'hydratation, mais les seuls hydrates incontestables sont les sels à une, quatre, six et sept molécules d'eau.

— $\text{CoSO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Plusieurs procédés de préparation s'appliquent au monohydrate : maintien de l'heptahydrate à 100°⁽⁴⁰⁴⁾, précipitation, par un excès d'acide sulfurique concentré, d'une solution aqueuse de sulfate⁽⁴⁰⁰⁾, évaporation d'une solution fortement sulfurique du même sel⁽⁴⁰⁵⁾, décomposition à 220°, par l'acide sulfurique, du chlorure purpuréocobaltique⁽⁴⁰⁵⁾. C'est une poudre rose, amorphe dans le premier cas, cristalline dans tous les autres, très difficilement soluble dans l'eau; sa densité est de 3,125⁽⁴⁰⁴⁾.

— $\text{CoSO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — D'après Thorpe et Watts, la déshydratation de l'heptahydrate par l'alcool absolu le convertit en un bihydrate, de densité 2,712⁽⁴⁰⁴⁾.

— $\text{CoSO}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été signalé par Vortmann dans l'hydratation spontanée du monohydrate exposé à l'air⁽⁴⁰⁵⁾.

Wien. (2)-66-5-1872. — (397) KLUSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 246-202-1888. — (398) HEEREN. An. Ph. Chem. Pogg. 7-190-1826. — (399) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 58-205-1845. — (400) ÉTARD. C. R. 87-602-1878. — (401) KLOBB. C. R. 114-836-1892. — (402) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 20-151-1850. — (403) TOMBECK. An. Ch. Ph. (7)-21-391-1900. — (403 a) CURTIS et SCHRADER. J. prakt. Chem. (2)-50-526-1894. — (404) THORPE et WATTS. J. chem. Soc. 37-112-1880. — (405) VORTMANN. Ber. Chem. Gesell. 15-1888-1882. — (406) FROEDE. Ar. der

— $\text{CoSO}^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — L'heptahydrate, desséché sur l'acide sulfurique à la température ordinaire et jusqu'à poids constant, se convertit en tétrahydrate, de densité 2,527⁽⁴⁰⁴⁾. Le même sel précipite lorsqu'on verse, par petites portions, une dissolution aqueuse de sulfate de cobalt dans l'acide sulfurique concentré.

— $\text{CoSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Dans la dessiccation à froid de l'heptahydrate, Playfair dit avoir obtenu, non pas le tétra, mais le pentahydrate. $D = 2,134$ ⁽⁴⁰⁴⁾.

— $\text{CoSO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Une solution aqueuse de sulfate de cobalt, maintenue à la température de 25°, laisse cristalliser un hexahydrate monoclinique. $D = 2,019$ ^(404 et 249).

— $\text{CoSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, le plus fréquent des sulfates de cobalt hydratés, s'obtient par évaporation des dissolutions froides de sulfate. Pour l'obtenir parfaitement neutre, il faut le précipiter par l'alcool à plusieurs reprises et le soumettre à une dernière cristallisation dans l'eau pure.

Cet hydrate se présente en cristaux rouges, clinorhombiques⁽²⁴⁹⁾, fusibles à 96-98°⁽⁴¹²⁾, efflorescents. L'efflorescence est variable, suivant que le sel est parfaitement neutre ou légèrement acide. Dans les deux cas, il perd d'abord une molécule d'eau, puis ne se modifie plus sensiblement s'il est neutre, tandis qu'il perd rapidement encore deux molécules d'eau, s'il est acide. A partir de ce moment, le sulfate neutre s'effleurit à nouveau, en même temps que le sel acide (Baubigny et Péchard)⁽⁴¹⁵⁾.

La densité du sulfate de cobalt heptahydraté est de 1,924⁽⁴¹⁶⁾, sa chaleur spécifique relative à l'eau, de 0,343⁽⁴¹⁷⁾. Il est soluble dans l'eau :

t 5 10 20 24 29 35 44 50 60 70⁽⁴¹⁵⁻⁴¹⁶⁾

Co SO⁴ dissous par

100 p. d'eau . 26,2 30,5 36,4 38,9 40 46,5 50,4 55,2 60,4 65,7

Chaleur de formation : $\text{S} + \text{O}^4 + \text{Co} + \text{eau} = \text{S O}^4 \text{Co diss.} + 228900 \text{ cal.}$ ^(251 a).

Chaleur de dissolution : $\text{S O}^4 \text{Co. 7 aq.} + \text{eau} = -3600 \text{ cal.}$ ^(251 a).

Ni l'acide acétique, ni l'alcool éthylique ne le dissolvent, mais l'alcool méthylique le dissout très notablement (10 pour 100 à 14°), ainsi que les sulfates moins hydratés^(417 a, 407 à 411).

Sulfates basiques de cobalt. — $5\text{CoO} \cdot \text{SO}^5 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Précipité bleu floconneux, déposé par addition d'ammoniaque à une liqueur étendue et chaude de sulfate de cobalt⁽³⁶⁶⁾.

— $6\text{CoO} \cdot \text{SO}^5 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Une solution de sulfate de cobalt, bouillie avec du carbonate de cobalt, filtrée et chauffée vers 200°, abandonne,

Pharm. 177-92-1866. — ⁽⁴⁰⁷⁾ PETERSSON. Ber. Chem. Gesell. 9-1564-1876. — ⁽⁴⁰⁸⁾ TARUGI et BOMBARDINI. B. Soc. Ch. (5)-28-769-1902. — ⁽⁴⁰⁹⁾ MÜLLER-ERZBACH. An. Ph. Chem. Wiedm. 26-400-1885. — ⁽⁴¹⁰⁾ VICENTINI. Atti di Torino 20-869-1884. — ⁽⁴¹¹⁾ CHROUTSCHOFF. C. R. 108-1003-1889. — ⁽⁴¹²⁾ TILDEN. J. chem. Soc. 45-266-1884. — ⁽⁴¹³⁾ TOBLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-193-1855. — ⁽⁴¹⁴⁾ VON HAUER. J. prakt. Chem. 103-114-1868. — ⁽⁴¹⁵⁾ BAUBIGNY et PÉCHARD. An. Ch. Ph. (6)-28-421-1895. — ⁽⁴¹⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-21-1858. — ⁽⁴¹⁷⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Sp. 3-1-1864. — ^(417 a) LOBRY DE BRUYN. Rec. Pays-

par refroidissement, ce sel basique, sous la forme d'une poudre cristalline d'un bleu vert ⁽⁴¹⁸⁾.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE COBALT $\text{Co}^2(\text{SO}^4)^2 + 18\text{H}^2\text{O}$

PRÉPARATION. — La préparation de ce composé, le premier en date des sels normaux de sesquioxyde de cobalt, est due à Hugh Marshall, qui l'obtint en oxydant par électrolyse une solution sulfurique froide de sulfate rose de cobalt ⁽⁴¹⁹⁾.

Pour obtenir à coup sûr cette combinaison, il faut opérer avec une liqueur très riche en sulfate cobalteux et en acide sulfurique. On fait donc une solution saturée froide de sulfate de cobalt heptahydraté dans l'acide sulfurique à 40 pour 100 de SO^4H^2 , puis on l'introduit dans une capsule de platine servant d'anode. La cathode étant immergée dans un vase poreux rempli du même liquide, on électrolyse avec une densité de courant de 1 à 2 ampères par décimètre carré, et l'on refroidit peu à peu, de telle manière que la température finale du bain se maintienne vers 0°. Après quelques heures, l'espace anodique est rempli d'un magma bleu cristallin qui est essoré d'abord à la trompe sur filtre de biscuit, puis sur des assiettes poreuses (H. Copaux).

PROPRIÉTÉS. — Le sulfate cobaltique est une poudre finement cristallisée et d'un beau bleu clair, ordinairement agglomérée par de petites quantités d'acide sulfurique. Il est fort difficile d'éliminer cette impureté sans décomposer le sulfate très altérable; on y parvient approximativement par l'acétone sèche ou l'acide acétique glacial. Malgré cette précaution, le sulfate cobaltique ne présente jamais une composition rigoureuse et l'on ne saurait dire au juste si les 18 molécules d'eau qui lui sont attribuées ne doivent pas se réduire à 16, ainsi que Delacharlonny l'a montré pour le sulfate d'alumine cristallisé ⁽⁴²⁰⁾.

Le sulfate cobaltique se conserve à froid pendant quelques jours et d'autant plus longtemps qu'il est mieux débarrassé d'acide sulfurique. A partir de 30°, il se décompose en perdant de l'oxygène et passe à l'état de sulfate cobalteux rose. Il se dissout dans l'eau sulfurique glacée en donnant une liqueur d'un bleu verdâtre virant au rose en quelques minutes. Il forme des aluns bleus, octaédriques, avec le rubidium, le potassium et l'ammonium.

SÉLÉNIURES DE COBALT

L'histoire des sélénures de cobalt, ébauchée par Berzélius ⁽⁴²¹⁾, puis reprise par Little ⁽⁴²²⁾ et Fabre ⁽⁴²³⁾, a été récemment complétée par Fonzes-Diacon ⁽⁴²⁵⁾.

Bas. 22-407-1903 : LOBRY DE BRUYN et JUNGIUS. Rec. Pays-Bas. 22-421-426-1903. — ⁽⁴¹⁸⁾ ATHANASESCO. C. R. 103-271-1886. — ⁽⁴¹⁹⁾ H. MARSHALL. J. chem. Soc. 59-760-1891. — ⁽⁴²⁰⁾ MARGUERITE-DELACHARLONNY. C. R. 96-844-1883. — ⁽⁴²¹⁾ BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 23-455-1818. — ⁽⁴²²⁾ FABRE. An. Ch. Ph. (6)-10-525-1887. — ⁽⁴²³⁾ FONZES-DIACON. C. R. 130-704-1900. — ⁽⁴²⁴⁾ LITTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-211-1859. — ⁽⁴²⁵⁾ BOUTZOUREANO. An. Ch. Ph. (6)-

— Co^3Se . — Les sélénieurs de cobalt, chauffés au rouge blanc dans un courant d'hydrogène, sont réduits à l'état de sous-sélénure fondu, blanc argent (Fonzes-Diacon)⁽⁴²³⁾.

— CoSe . — L'oxyde de cobalt et, mieux encore, le chlorate de cobalt anhydre se transforment sous l'action de l'hydrogène sélénié au rouge blanc, en protosélénure de cobalt, corps gris amorphe⁽⁴²³⁻⁴²⁴⁾. Fabre le prépare en fondant, sous une couche de borax, la matière obtenue par union directe des éléments au rouge (Fabre)⁽⁴²³⁾.

— Il existe un protosélénure hydraté, précipité noir qui se dépose lorsqu'on verse du sélénure de sodium dans une solution de sulfate de cobalt (Berzélius)⁽⁴²¹⁾.

Chaleur de formation : $\text{Co} + \text{Se mét} = \text{CoSe crist} + 9900 \text{ cal}^{(422)}$
 $\text{CoSe ppté} + 13900 \text{ cal}.$

— Co^3Se^4 . — Ce sélénure s'obtient, à l'état cristallisé, en faisant arriver sur du chlorure de cobalt, chauffé au rouge sombre, de l'hydrogène sélénié dilué dans un mélange d'azote et de gaz chlorhydrique. Il se présente en beaux octaèdres cubiques, gris violacé, de densité 6,54 à 15°, isomorphes avec la linnéite Co^3S^4 ⁽⁴²³⁾.

— Co^3Se^3 . — L'hydrogène sélénié réagit au rouge sombre sur le chlorure de cobalt anhydre et le convertit en une masse grise fondue de resquisélénure⁽⁴²³⁾.

— CoSe^2 . — La réaction de l'hydrogène sélénié sur le chlorure de cobalt anhydre, au-dessous du rouge sombre, aboutit à la formation d'un bisélénure gris violacé, perdant du sélénium sous l'action de la chaleur⁽⁴²³⁾.

Tous les sélénieurs sont transformés en chlorures par le chlore au rouge sombre, aisément dissous par l'eau de brome, oxydés rapidement par grillage dans l'oxygène et fort peu attaquables par l'acide chlorhydrique⁽⁴²³⁾.

Oxysélénure de cobalt. — Le séléniate de cobalt réduit par l'hydrogène donne, suivant la température de réaction, des oxysélénieurs ou des mélanges de sélénure et de cobalt métallique (Fonzes-Diacon)⁽⁴²³⁾.

SÉLÉNITES DE COBALT⁽⁴²¹⁾

— $\text{CoSeO}^3 + 1/5 \text{H}^2\text{O}$. — Une solution froide de carbonate de cobalt dans l'acide sélénieux dépose, à 200°, en tube scellé, une poudre violette composée de cristaux clinorhombiques, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides, inaltérables à 100°⁽⁴²³⁾.

— $\text{CoSeO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, analogue au précédent, a été obtenu par Nilson en précipitant un sel de cobalt par un sélénite alcalin⁽⁴²⁶⁾.

— CoSe^3O^5 . — La solution sélénieuse du sel précédent, évaporée à 60° ou chauffée en tube scellé vers 250°, dépose un bisélénite en cristaux microscopiques rouges, insolubles dans l'eau froide⁽⁴²⁵⁻⁴²⁶⁾. Si la

18-293-1889. — (426) NILSON. B. Soc. Ch. (2)-23-353-1875. — (427) TOPSOE et CHRISTIANSEN.

crystallisation s'opère lentement, il se dépose un bihydrate clinorhombique rouge, soluble dans l'eau ⁽⁴³⁵⁾.

— $\text{CoSe}^3\text{O}^7 + \text{H}^2\text{O}$. — Une solution contenant une molécule de CoO pour 4 de SeO^3 dépose, par évaporation à 60° , des cristaux microscopiques de trisélenite ⁽⁴³⁶⁾.

Séléniates de cobalt. — $\text{CoSeO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été obtenu par Topsoë et Christiansen en cristaux monocliniques rouges, isomorphes avec le sulfate hexahydraté ⁽⁴³⁷⁾.

— $4\text{CoO} \cdot 5\text{SeO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — En chauffant à 250° , en tube scellé, une solution neutre de séléniate de cobalt, il se dépose un sel basique, en petites aiguilles rouges, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides ⁽⁴³⁸⁾.

Séléniate cobaltique. — Par oxydation électrolytique d'une solution sélénique concentrée de séléniate cobalteux, il se fait un séléniate de sesquioxyde de cobalt, correspondant au sulfate cobaltique. La préparation et la dessiccation de ce corps doivent être exécutées à très basse température (— 10°).

C'est un sel bleu finement cristallisé, assez stable à sec, et néanmoins réduit au bout de quelques jours à l'état de séléniate cobalteux rose. Il est immédiatement dissous, puis réduit au contact de l'eau (H. Copaux).

Tellurure de cobalt CoTe . — Le cobalt en limaille s'unit à chaud au tellure pulvérisé. Le tellurure ainsi formé constitue une masse cristalline brune, lentement altérable à l'air humide, facilement soluble dans l'eau de brome avec oxydation, inattaquable par les acides à froid ⁽⁴³⁹⁾.

Chaleur de formation : $\text{Co sol} + \text{Te crist} = \text{Co Te crist} + 13\,000 \text{ cal}$ ⁽⁴³⁹⁾.

Tellurate de cobalt. — Ce sel à peu près ignoré est décrit par Berzélius comme une poudre violacée, amorphe, précipitée par addition de tellurate de potassium à un sel neutre de cobalt (Berzélius) ⁽⁴³⁹⁾.

Azoture de cobalt. — L'existence d'un azoture de cobalt, confusément entrevue par divers auteurs ^(140, 310, 432), a été récemment prouvée par Beilby et Henderson ⁽⁴³³⁾. Lorsqu'on fait passer sur du cobalt réduit, chauffé à 470° , un courant très rapide de gaz ammoniac, le métal se transforme en une poudre noirâtre, répondant à peu près à la formule Co^4Az^2 . Ce composé est détruit au rouge par l'hydrogène, avec dégagement d'ammoniac, et par la vapeur d'eau, avec oxydation. Il se dissout rapidement dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués en donnant des sels cobalteux, tandis que l'ammoniaque formée se fixe sur l'excès d'acide.

L'action du gaz ammoniac s'exerce également sur le métal compact et se manifeste par des gerçures et une désagrégation physique. Mais il faut opérer à une température élevée, à laquelle la combinaison ne subsiste pas et ne se retrouve plus après l'opération. L'azoture Co^4Az^2

An. Ch. Ph. (5)-1-27-1874. — ⁽⁴³⁶⁾ BOGDAN. B. Soc. Ch. (5)-9-586-1893. — ⁽⁴³⁷⁾ FABRE. An. Ch. Ph. (6)-14-113-1888. — ⁽⁴³⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 32-595-1834. — ⁽⁴³⁹⁾ MURPRATT. J. Chem. Soc. 2-52-1849. — ⁽⁴³²⁾ SMITS. Rec. Pays-Bas. 15-135-1896. — ⁽⁴³³⁾ BEILBY

lui-même, formé au sein d'un gaz en voie de dissociation, dépourvu de caractères physiques bien précis et ne correspondant à aucun phosphore connu, n'est certainement pas une espèce définie.

Azothydrate de cobalt. — En traitant le carbonate de cobalt par l'acide azothydrique, on obtient une liqueur rouge, qui, évaporée à température ambiante, dépose un précipité violet d'azothydrate basique, dont la formule est voisine de $\text{CoAz}^3(\text{OH})$. Ce composé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azothydrique, se détruit violemment par élévation de température (Curtius et Rissom) ⁽⁴³⁴⁾.

Cobalt nitré Co^2AzO^3 . — Le cobalt pyrophorique est oxydé par le peroxyde d'azote avec incandescence. Si le gaz est dilué dans un grand excès d'azote, il se fixe simplement en donnant du cobalt nitré.

C'est un corps noir pulvérulent, qui déflagre sous l'action de la chaleur. Traité par l'eau, il subit une décomposition complexe avec dégagement d'azote, d'oxydes azoteux et azotique, formation de nitrite et de nitrate basique de cobalt (Sabatier et Senderens) ⁽⁴³⁵⁾.

AZOTITES DE COBALT

Aucun azotite simple n'est connu, ni pour le protoxyde, ni pour le sesquioxyde de cobalt. Mais les cobaltinitrites, sels bien définis, doivent être envisagés comme les dérivés d'acides cobaltinitreux complexes, non isolés, et formés par copulation du sesquioxyde de cobalt et de l'acide nitreux. Rosenheim et Koppel rattachent les acides cobaltinitreux à trois types distincts ⁽⁴³⁶⁾ :

- I $\text{Co}^2\text{O}^3\text{3Az}^2\text{O}^3\text{2H}^2\text{O} + x \text{ aq.}$ — sels bruns.
- II $\text{Co}^2\text{O}^3\text{4Az}^2\text{O}^3\text{2H}^2\text{O} + x \text{ aq.}$ — sels rouges.
- III $\text{Co}^2\text{O}^3\text{6Az}^2\text{O}^3\text{3H}^2\text{O} + x \text{ aq.}$ — sels jaunes.

Au troisième type, le plus stable et le plus important, appartient le nitrite cobaltipotassique de l'analyse, décrit, ainsi que ses congénères, avec les composés mixtes du cobalt.

— $\text{Co}^2\text{O}^3\text{.3Az}^2\text{O}^3\text{.2CoO} + \text{CoAz}^2\text{O}^6 + 14\text{H}^2\text{O}$. — Cette combinaison très compliquée, désignée par Rosenheim et Koppel sous le nom de cobaltocobaltinitrite, est probablement un cobaltinitrite cobalteux du premier type. On l'obtient en faisant passer un courant d'anhydride azoteux dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de cobalt. Par évaporation spontanée, il se dépose des petits cristaux presque noirs, renfermant une molécule de nitrate cobalteux en excès ⁽⁴³⁶⁾.

Le même corps existe au sein des liqueurs préparées autrefois par Lang ⁽⁴³⁷⁾ et Hampe ⁽⁴³⁸⁾. Lorsqu'on ajoute du nitrite de baryum à une solution de sulfate de cobalt, on obtient, après élimination du sulfate de

et HENDERSON. J. Chem. Soc. 79-1251-1901. — ⁽⁴³⁴⁾ CURTIUS et RISSOM. J. prakt. Chem. (2)-58-299-1898. — ⁽⁴³⁵⁾ SABATIER et SENDERENS. An. Ch. Ph. (7)-7-354-1896. — ⁽⁴³⁶⁾ ROSENHEIM et KOPPEL. Z. anorg. Chem. 17-35-1898. — ⁽⁴³⁷⁾ LANG. J. prakt. Chem. 86-299-1862. — ⁽⁴³⁸⁾ HAMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 125-354-1863. — ⁽⁴³⁹⁾ FUNK. Z. anorg. Chem. 20-

baryum, un liquide brun, qui cristallise confusément par évaporation ou qui laisse une masse rouge indéterminée.

AZOTATES DE COBALT

— $\text{CoAz}^2\text{O}^6 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Le nitrate de cobalt hexahydraté, le plus fréquent des nitrates de cobalt, exposé dans le vide sec entre 20 et 60°⁽⁴⁴⁰⁾, ou fondu dans son eau de cristallisation et maintenu à 70-74°, donne de gros cristaux orthorhombiques de trihydrate.

Débarrassé de son eau mère par compression dans du papier, ce sel fond à 91° et ne perd plus d'eau sans décomposition. Il est facilement soluble dans l'eau (Funk)⁽⁴³⁹⁾ :

°	55°	62	70	84	91
Co Az ² O ⁶ dans 100 p. sol. .	61,74	62,88	64,89	68,84	77,21

— $\text{CoAz}^2\text{O}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — L'hexahydrate cristallise, par évaporation dans le vide ou par refroidissement des liqueurs de nitrate de cobalt, en cristaux rouges, tabulaires, monocliniques, de densité 1,83⁽⁴⁴¹⁾. Il fond à une température voisine de 58°⁽⁴⁴²⁾, en donnant un liquide rouge, qui devient bleu, puis vert; il perd ensuite de l'eau, des vapeurs acides, des vapeurs nitreuses et laisse enfin un résidu de sesquioxyde de cobalt impur. Il est peu déliquescent, aisément soluble dans l'eau avec absorption de 5000 cal⁽⁴⁴³⁾, très faiblement soluble dans l'acide nitrique concentré (Ditte)⁽⁴⁴³⁾.

Solubilité dans l'eau à diverses températures⁽⁴³⁹⁾ :

°	-21	-10	-4	0	18	41	56
Co Az ² O ⁶ dans 100 p. sol. .	41,55	43,69	44,85	45,66	49,73	55,96	62,88

Poids spécifique des solutions à 17°,5⁽⁴⁴¹⁾ :

Co Az ² O ⁶ dans 100 p. sol. .	5	10	15	20	25	30	35	40
Ps.	1,0462	1,0906	1,1378	1,1956	1,2538	1,3190	1,3896	1,4662
Chaleur de formation : Az ² + O ⁶ + eau = Co Az ² O ⁶ diss. + 113 800 cal. ^(441 e)								

— $\text{CoAz}^2\text{O}^6 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴³⁹⁾. — A partir de -22°, la solution de nitrate de cobalt renferme un nouvel hydrate dont l'existence se manifeste par une brisure dans la courbe de solubilité. Sa formule est prévue par analogie et non pas établie par analyse.

°	-26°	-25°,5
Co ² Az ² O ⁶ dans 100 p. sol.	39,45	40,40

Azotates basiques de cobalt $4\text{CoO} \cdot \text{Az}^2\text{O}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et $6\text{CoO} \cdot \text{Az}^2\text{O}^6 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Une liqueur de nitrate de cobalt, additionnée d'ammoniaque et bouillie, dépose des combinaisons basiques, amorphes, bleues ou vertes, suivant la proportion d'alcali^(305, 366).

Azotate de cobalt ammoniacal $\text{CoAz}^2\text{O}^6 \cdot 6\text{AzH}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. —

393-1899. — ⁽⁴⁴⁰⁾ LESCŒUR. An. Ch. Ph. (7)-7-424-1896. — ⁽⁴⁴¹⁾ MARIIGNAC. An. Min. (5)-9-30-1856. — ⁽⁴⁴²⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-27-14-1859. — ⁽⁴⁴³⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (5)-

Lorsqu'on verse un excès d'ammoniaque dans une dissolution de nitrate de cobalt, à l'abri de l'air, la liqueur se colore en rouge vineux, puis dépose le nitrate ammoniacal en cristaux roses, décomposables par l'eau et par la chaleur (Fremy) ⁽⁴⁴⁴⁾.

PHOSPHURES DE COBALT

— Co^3P . — *a)* Le cobalt déplace le cuivre du phosphure de cuivre, à la température de l'arc électrique. 10 parties de limaille de cobalt, mélangées à 100 parties de phosphure de cuivre et chauffées à 900 ampères sous 45 volts, forment un culot métallique à cassure cristalline. La masse, épuisée par l'acide nitrique, abandonne de petites aiguilles de sous-phosphure de cobalt (Maronneau) ⁽⁴⁴⁴⁾.

b) En traitant au rouge le cobalt divisé par un courant de trichlorure de phosphore, on obtient le même composé (Granger) ⁽⁴⁴⁵⁾.

Le sous-phosphure de cobalt cristallise en aiguilles prismatiques, grises et brillantes, de densité 6,3, beaucoup plus aisément solubles dans les acides que le sous-phosphure de nickel.

— Co^3P^2 . — Ce corps a été obtenu par Rose en traitant le chlorure de cobalt par l'hydrogène phosphoré ou, mieux, en réduisant le phosphate de cobalt par l'hydrogène. C'est une poudre noire, insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide nitrique, violemment attaquée par le chlore à chaud ⁽⁴⁴⁶⁾.

— Co^4P^2 . — Le phosphore en vapeurs s'unit vers 500° au cobalt réduit, en donnant une poudre amorphe, terne, lentement soluble dans l'acide nitrique ^(448 à 447).

— Co^2P^2 . — En chauffant du chlorure de cobalt anhydre dans la vapeur de phosphore, au rouge sombre, on trouve, après refroidissement, une masse noire, friable et cristalline, non magnétique.

Ce sesquiphosphure est inaltérable à l'air au rouge sombre, dissocié au rouge vif. Il est attaqué par le chlore à très haute température et ne se dissout pas dans les acides. La potasse bromée l'oxyde assez promptement lorsqu'il est divisé (Granger) ⁽⁴⁴⁸⁾.

Hypophosphite de cobalt $\text{CoP}^3\text{O}^4\text{H}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. — La liqueur, obtenue en dissolvant l'hydrate de cobalt dans l'acide hypophosphoreux, ou en décomposant le sulfate de cobalt par l'hypophosphite de baryum, donne, par concentration, des cristaux octaédriques volumineux d'hypophosphite de cobalt.

Ce sel s'effleurit à l'air sec et perd, à 100°, six molécules d'eau ⁽⁴⁴⁸⁻⁴⁴⁹⁾.

Phosphite de cobalt $\text{CoPO}^3\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Si l'on précipite une solution de chlorure de cobalt par le phosphite d'ammoniaque ⁽⁴⁵⁰⁾

18-540-1879. — ⁽⁴⁴⁴⁾ MARONNEAU. C. R. 134-656-1900. — ⁽⁴⁴⁵⁾ GRANGER. An. Ch. Ph. (7)-14-49-1898. — ⁽⁴⁴⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-351-1852. — ⁽⁴⁴⁷⁾ SCHRETTEN. Sitz. Akad. Wien. 2-301-1849. — ⁽⁴⁴⁸⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 12-87-1828. — ⁽⁴⁴⁹⁾ WERTZ. An. Ph. Chem. Pogg. (5)-16-198-1846. — ⁽⁴⁵⁰⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 9-40-1827.

ou si l'on dissout le carbonate de cobalt dans une solution aqueuse de trichlorure de phosphore, il se forme, en chauffant le liquide, un précipité rouge de phosphite de cobalt. Le rendement est faible dans le second cas; on l'améliore en saturant peu à peu les eaux mères par un carbonate alcalin.

Le phosphite de cobalt est un sel amorphe, se déshydratant aisément sous l'action de la chaleur. Il devient anhydre et bleu à 250°. A température plus élevée, il perd de l'hydrogène, devient incandescent et se convertit enfin en un mélange de phosphure et de pyrophosphate de cobalt (Rammelsberg) ⁽⁴⁸¹⁾.

MÉTAPHOSPHATES DE COBALT

— $\text{CoP}^{\circ}\text{O}^{\circ}$. — Le sulfate de cobalt, traité par l'acide métaphosphorique, perd son acide sulfurique à la température de 300° et se transforme en métaphosphate anhydre, insoluble dans l'eau et les acides dilués, soluble dans l'acide sulfurique concentré, cristallisable par fusion avec l'acide métaphosphorique ⁽⁴⁸²⁻⁴⁸³⁾.

— $\text{Co}^3\text{P}^{\circ}\text{O}^{18} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Le mélange de trimétaphosphate de soude et d'un sel de cobalt soluble dépose avec une extrême lenteur un trimétaphosphate de cobalt très peu soluble (Tammann) ⁽⁴⁸⁴⁾.

Orthophosphates de cobalt. — Les phosphates alcalins, ajoutés aux sels de cobalt en solution, les précipitent toujours à l'état de phosphate tricobalteux amorphe, violacé, fréquemment alcalin. Debray a obtenu ce sel et quelques autres à l'état cristallisé ⁽⁴⁸⁵⁾.

Phosphates bicobalteux — $\text{Co}^2\text{H}^2\text{P}^{\circ}\text{O}^8 + 3\text{H}^2\text{O}$. — La dissolution du carbonate de cobalt dans l'acide phosphorique, chauffée à 250° en tube scellé, laisse déposer un précipité cristallin rose, qu'on obtient aussi en décomposant, en tube scellé, le phosphate bicalcique par le nitrate de cobalt (Debray) ⁽⁴⁸⁶⁾.

— $\text{Co}^2\text{H}^2\text{P}^{\circ}\text{O}^8 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Pour obtenir cet hydrate, on précipite une solution de chlorure de cobalt par un excès de phosphate de soude et l'on fait deux parts du produit. L'une est éclaircie par addition d'acide chlorhydrique, puis versée dans l'autre. Après un long repos, se dépose, en longs feuilletts cristallins rouges, le phosphate bicobalteux ⁽⁴⁸⁶⁾.

Phosphates tricobalteux — $\text{Co}^3\text{P}^{\circ}\text{O}^8 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, insoluble dans l'eau, s'obtient en chauffant à 100° une dissolution phosphorique de phosphate précipité ⁽⁴⁸⁵⁾.

— $\text{Co}^5\text{P}^{\circ}\text{O}^8 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on traite par l'alcool une solution aqueuse de phosphate acide, il précipite un phosphate tribasique octo-

— ⁽⁴⁸¹⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 131-372-1867. — ⁽⁴⁸²⁾ MADDELL. J. Chem. Soc. 3-277-1846. — ⁽⁴⁸³⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 96-849-1883. — ⁽⁴⁸⁴⁾ TAMMANN. J. prakt. Chem. 45-424-1892. — ⁽⁴⁸⁵⁾ DEBRAY. An. Ch. Ph. (3)-61-458-1861. — ⁽⁴⁸⁶⁾ BÖEDENER.

hydraté⁽⁴⁵⁷⁾ dont la formule s'applique aussi, selon Reitler⁽⁴⁵⁸⁾, au phosphate commercial, obtenu par précipitation.

Arséniures de cobalt. — Aucune étude méthodique des arséniures de cobalt n'ayant été entreprise, ce chapitre ne comprend que l'arséniure naturel CoAs^2 , ou smaltine, minéral à éclat métallique, cristallisé dans le système cubique. Il a été reproduit synthétiquement par Durocher en réduisant un mélange de chlorures de cobalt et d'arsenic par l'hydrogène à haute température^(455 a).

Arsénites de cobalt^(459 à 461). — Lorsqu'on verse, dans du chlorure de cobalt, de l'arsénite neutre de potassium, le précipité formé est un arsénite de cobalt, bibasique comme le précipitant et soluble dans un excès de potasse. Si le chlorure de cobalt est mélangé d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, l'addition de l'arsénite alcalin détermine un déplacement d'ammoniaque et le précipité est tribasique :

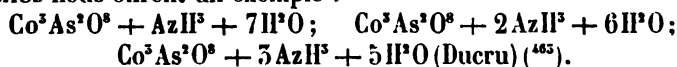


C'est un sel d'un rose plus ou moins vif, suivant qu'il est fraîchement précipité ou non, soluble dans un excès d'ammoniaque, décomposable par la chaleur avec perte d'acide arsénieux.

Pyroarséniate de cobalt $\text{Co}^2\text{As}^2\text{O}^7$. — L'oxyde de cobalt, dissous dans du métarséniat de potassium fondu à basse température, se transforme en pyroarséniat, lamelles cristallines bleues, altérables par l'eau bouillante, solubles dans les acides étendus (Lefèvre)⁽⁴⁶²⁾.

Orthoarséniat de cobalt $\text{Co}^2\text{As}^2\text{O}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Par digestion au bain-marie d'un mélange de chlorure de cobalt et d'arséniat triammonique, il se forme un précipité très volumineux, constitué par un enchevêtrement d'aiguilles microscopiques, dont la composition est identique à celle de l'érythrine naturelle.

Trois molécules d'eau peuvent être successivement déplacées dans cet octohydrate par un nombre égal de molécules d'ammoniac; il en résulte, sans modification d'aspect, trois combinaisons distinctes, très remarquables par la substitution quantitative de l'eau par l'ammoniac, dont elles nous offrent un exemple :



Arséniates basiques de cobalt. — $4\text{CoO} \cdot \text{As}^2\text{O}^5$. — Un arséniat basique cristallin, offrant à peu près cette composition, a été observé par Svanberg dans la fusion à haute température d'un arséniat précipité par neutralisation de sa dissolution acide.

— $4\text{CoO} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on chauffe à 180° une solution de nitrate

Jn. Chem. Pharm. Lieb. 94-357-1855. — ⁽⁴⁵⁷⁾ REYNOSO. *C. R.* 34-795-1852. — ⁽⁴⁵⁸⁾ REITLER. *Jahresb.* 202-1858. — ^(459 a) DUROCHER. *C. R.* 32-825-1851. — ⁽⁴⁶⁰⁾ REYNOSO. *C. R.* 31-68-1850. — ⁽⁴⁶⁰⁾ A. GIRARD. *C. R.* 34-918-1852; 36-793-1853. — ⁽⁴⁶¹⁾ REICHARD. *Ber. Chem. Gesell.* 31-2165-1898. — ⁽⁴⁶²⁾ LEFÈVRE. *An. Ch. Ph.* (6)-27-38-1892. — ⁽⁴⁶³⁾ DUCRU. *An. Ch. Ph.* (7)-22-160-1901. — ⁽⁴⁶⁴⁾ SVANBERG. *J. prakt. Chem.* 54-187-1851. — ⁽⁴⁶⁵⁾ COLO-

de cobalt en excès avec de l'arséniate trisodique, il se dépose par refroidissement des prismes orthorhombiques d'arséniate basique de cobalt, doués d'un dichroïsme remarquable, bleu et violet rouge⁽⁴⁶⁵⁾.

Arséniate acide de cobalt $5\text{CoO} \cdot 2\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles d'un rose pâle, obtenues en chauffant en tube scellé, à 235° , la liqueur provenant de la digestion du carbonate de cobalt avec un excès d'acide arsénique⁽⁴⁶⁵⁻⁴⁶⁶⁾.

Sulfoarséniure de cobalt⁽⁴⁶⁷⁾. — La cobaltine, CoAsS , est le seul représentant de cette classe de combinaisons, dont aucune étude méthodique n'a été rapportée.

Antimoniates de cobalt $\text{CoSb}^3\text{O}^6 + n\text{H}^2\text{O}$. — L'antimoniote de cobalt est un sel rose amorphe qui précipite par addition d'acide antimonique ou d'antimoniote de soude à un sel de cobalt. Il contient, suivant le mode de précipitation et de dessiccation 2, 5, 7 ou 12 molécules d'eau. A 500° , l'antimoniote de cobalt est brun et anhydre; au rouge, il se décompose entièrement⁽⁴⁶⁸⁻⁴⁶⁹⁾.

Sulfoantimonite et sulfoantimoniote de cobalt $\text{Co}^2\text{Sb}^2\text{S}^5$ et $\text{Co}^2\text{Sb}^3\text{S}$. — Ce sont des précipités noirs oxydables, obtenus par réaction, sur les sels de cobalt, des sulfosels alcalins correspondants⁽⁴⁷⁰⁻⁴⁷¹⁾.

Fuovanadate de cobalt $\text{CoF}^2 \cdot \text{VF}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Le sesquifluorure de vanadium précipite dans les solutions de fluorure de cobalt des cristaux clinorhombiques verts de fuovanadate de cobalt. Ce sel ne perd pas d'eau à 100° , mais il est entièrement déshydraté à 170° (Petersen)⁽⁴⁷²⁾.

Vanadate de cobalt $\text{CoO} \cdot \text{Va}^2\text{O}^5 + 2,5\text{H}^2\text{O}$. — Un mélange de vanadate d'ammoniaque et de nitrate de cobalt dépose, à l'ébullition, de petits cristaux orthorhombiques de vanadate hydraté (Ditte)⁽⁴⁷³⁾.

Fuoxyvanadate de cobalt $\text{CoF}^2 \cdot \text{VOF}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Une solution fluorhydrique d'acide vanadique est additionnée de carbonate de cobalt en quantité calculée, puis réduite électrolytiquement. Quand la liqueur a pris une teinte bleue, elle est filtrée, puis concentrée, et dépose alors des prismes dichroïques verts ou violets, et roses après réduction en poudre. La déshydratation de ce sel commence à 80° et s'achève à 160° (Piccini et Giorgis)⁽⁴⁷⁴⁾.

Fuoniobate de cobalt $\text{Co}^5\text{H}^5\text{Nb}^3\text{F}^{30} + 28\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux prismatiques d'un rouge sombre⁽⁴⁷⁵⁾.

Niobate de cobalt $\text{CoO} \cdot \text{Nb}^2\text{O}^5$. — Le niobate de potassium précipite le nitrate de cobalt; en fondant ce précipité avec de l'anhydride

RIANO. C. R. **103**-273-1886. —⁽⁴⁶⁶⁾ KERSTEN. An. Ph. Chem. Pogg. **60**-266-1845. —⁽⁴⁶⁷⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-27-1826. —⁽⁴⁶⁸⁾ HEFFTER. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-448-1852. —⁽⁴⁶⁹⁾ SENDERENS. B. Soc. Ch. (3)-**24**-54-1899. —⁽⁴⁷⁰⁾ POUGET. An. Ch. Ph. **18**-554-1899. —⁽⁴⁷¹⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-236-1841. —⁽⁴⁷²⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (6)-**13**-225-1888. —⁽⁴⁷³⁾ PETERSEN. J. prakt. Chem. (2)-**40**-44-1889. —⁽⁴⁷⁴⁾ PICCINI et GIORGIS. Gazzet. ch. ital. (1)-**22**-55-1892. —⁽⁴⁷⁵⁾ LARSSON. Z. anorg. Chem. **12**-188-1896. —⁽⁴⁷⁶⁾ SANTESSON.

borique, on retrouve, après épuisement par l'eau, une poudre cristalline bleu sombre de niobate de cobalt (Larsson) ⁽⁴⁷⁵⁾.

BORURE DE COBALT

PRÉPARATION. — Le bore pur, obtenu par le procédé de Moissan, s'unit au cobalt à la température du four électrique et même au four à réverbère, c'est-à-dire à partir de 1200°.

Dans le second cas, plus avantageux en pratique, on chauffe, dans un courant d'hydrogène, 10 à 12 parties de bore en poudre avec 100 parties de métal. Le culot obtenu, formé de borure mélangé de métal, est épuisé par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau : il reste un borure cristallisé qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther (Moissan).

PROPRIÉTÉS. — Le borure de cobalt se présente en prismes brillants, d'aspect métallique, magnétiques et rayant difficilement le quartz. Sa densité est de 7,25 à 18°.

Le chlore attaque le borure de cobalt au rouge sombre avec incandescence, dégagement de chlorure de bore et sublimation de chlorure de cobalt. Le brome agit moins énergiquement. L'iode, au point de ramollissement du verre, attaque fort peu le borure préparé au four électrique, et complètement le borure obtenu au four à réverbère. A la température ordinaire, le borure de cobalt est inaltérable par l'oxygène, mais il brûle avec éclat dans ce gaz au rouge sombre. Il réagit sur le soufre à 700°, avec incandescence. L'air humide l'attaque rapidement, surtout en présence d'acide carbonique et la vapeur d'eau le décompose entièrement au rouge sombre. L'acide nitrique le dissout vivement, les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sont à peu près inactifs. Le chlorate et le nitrate de potassium l'oxydent énergiquement à chaud, les carbonates alcalins et les alcalis fondus le dissolvent avec incandescence (Moissan) ⁽⁴⁷⁷⁾.

BORATES DE COBALT

— $2\text{CoO} \cdot \text{B}^2\text{O}^5$. — Le chlorure de cobalt, réagissant sur un mélange équimoléculaire d'anhydride borique et de fluorhydrate de fluorure de potassium, se convertit en borate bibasique qu'on retrouve, en épuisant par l'eau, sous la forme de prismes rouge violacé (Ouvrard) ⁽⁴⁷⁸⁾.

— $3\text{CoO} \cdot \text{B}^2\text{O}^5$. — Si, dans la réaction précédente, on diminue la proportion d'acide borique, on obtient le borate tribasique en cristaux roses aplatis, ayant la forme de rhombes souvent accolés (Ouvrard) ⁽⁴⁷⁸⁾.

— $\text{CoO} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^5 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — La solution froide du tétraborate suivant se trouble à partir de 45° et dépose un biborate en cristaux minces et transparents.

— $\text{CoO} \cdot 4\text{B}^2\text{O}^5 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux roses, abandonnés par évaporation d'une solution de carbonate de cobalt dans l'acide borique à saturation (Ditte) ⁽⁴⁷⁹⁾.

B. Soc. Ch. (2) 24-52-1875. — ⁽⁴⁷⁷⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-9-277-1896. — ⁽⁴⁷⁸⁾ OUVRARD.

— $5\text{CoO} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on traite un sel de cobalt par une solution de borax, il se fait un précipité rose amorphe, entraînant un peu de l'acide du sel de cobalt et dont la composition est voisine de celle-ci ⁽⁴⁸⁰⁾.

Borate et chlorure de cobalt $6\text{CoO} \cdot 8\text{B}^2\text{O}^3 \cdot \text{CoCl}^2$. — Un mélange de boronatrocalcite et de cobalt divisé, traité au rouge par un courant de chlore, abandonne, après lessivage, des cristaux cubiques de chloroborate, verts par transparence, violets par réflexion.

En substituant le brome au chlore, on obtient le bromoborate correspondant (Rousseau et Allaire) ⁽⁴⁸¹⁾.

L'iodoborate, en cristaux cubiques bleu violacé, résulte de l'union directe de l'iode et du borate de cobalt (Allaire) ⁽⁴⁸²⁾.

FONTE DE COBALT

Le cobalt dissout le carbone à haute température, mais, par refroidissement, il en abandonne la majeure partie à l'état de graphite; ce qui reste est une fonte magnétique cassante, pouvant tenir jusqu'à 4 pour 100 de carbone. Une fonte analogue s'obtient encore en chauffant le cobalt au rouge dans un courant de méthane, mais, en somme, il n'a été isolé aucun carbure de cobalt défini ^(483 à 485).

CARBONATES DE COBALT

— CoCO^2 . — Le chlorure de cobalt, mis en digestion avec le carbonate de chaux à 150° pendant dix-huit heures, ou précipité en vase clos à la même température par une dissolution carbonique de bicarbonate de soude, se transforme en carbonate de cobalt anhydre. C'est un sable très fin, composé de rhomboédres uniaxes ⁽⁴⁸⁶⁾, rose clair, inattaquables à froid par l'acide chlorhydrique (de Sénarmont) ⁽⁴⁸⁷⁾.

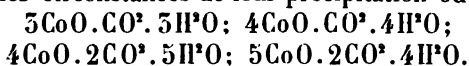
— $\text{CoCO}^2 + 2/5\text{H}^2\text{O}$. — Le carbonate hexahydraté, maintenu à $20-25^\circ$ au contact de ses eaux mères, se déshydrate partiellement en donnant une poudre violacée très dense, dont l'analyse justifie à peu près la formule indiquée (H. Deville) ⁽⁴⁸⁸⁾.

— $\text{CoCO}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Le précipité qui se dépose, lorsqu'on verse du nitrate de cobalt dans une solution de bicarbonate de soude saturée d'acide carbonique, s'agglomère à basse température en petits cristaux roses de carbonate hexahydraté (H. Deville) ⁽⁴⁸⁸⁾.

Carbonates basiques de cobalt ^(505, 488 à 493). — Un certain

C. R. **130**-555-1900. — ⁽⁴⁷⁹⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (5)-**30**-257-1885. — ⁽⁴⁸⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **88**-299-1853. — ⁽⁴⁸¹⁾ ROUSSEAU et ALLAIRE. C. R. **118**-1255-1894; **119**-71-1894. — ⁽⁴⁸²⁾ ALLAIRE. C. R. **127**-555-1898. — ⁽⁴⁸³⁾ MOISSAN. Le four électrique. Paris, Steinheil, 1897. — ⁽⁴⁸⁴⁾ L. THOMPSON. Chem. Centr. Bl. 956-1865. — ⁽⁴⁸⁵⁾ GARD. Am. J. Sc. (5)-**14**-274-1877. — ⁽⁴⁸⁶⁾ BERTRAND. J. Chem. Soc. **44**-1062-1885. — ⁽⁴⁸⁷⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (5)-**32**-153-1851. — ⁽⁴⁸⁸⁾ H. DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-**35**-441-1851. — ⁽⁴⁸⁹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **84**-551-1851. — ⁽⁴⁹⁰⁾ BRETZ. J. prakt. Chem. **32**-517-1844. — ⁽⁴⁹¹⁾ SETTERBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **19**-55-1850. — ⁽⁴⁹²⁾ FIELD. J. Chem. Soc. **14**-48-1861. — ⁽⁴⁹³⁾ BRAUS. Z. anal. Chem. **6**-76-1867. — ⁽⁴⁹⁴⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-114-

nombre de carbonates basiques s'obtiennent en précipitant les sels de cobalt par les carbonates ou bicarbonates alcalins. Leurs formules sont variables avec les circonstances de leur précipitation ou de leur dessiccation :



Tous ces composés sont amorphes; leur couleur varie du rose au bleu. Ils retiennent facilement de l'alcali, sans doute à l'état de combinaison et s'oxydent à l'air, lorsqu'ils sont humides. Si l'action du carbonate alcalin sur le sel de cobalt s'opère en présence d'un oxydant et d'un excès d'acide carbonique, il en résulte des combinaisons carbonatées vertes, partiellement solubles et se rattachant au sesquioxyde de cobalt (voy. page 176).

CYANURE DE COBALT $\text{Co C}^2 \text{Az}^2 + 5 \text{H}^2\text{O}$

L'acide cyanhydrique et le cyanure de potassium précipitent dans les sels de cobalt une poudre rose sale qui devient violette à 100° sans perte de poids notable. A 200°, ce cyanure de cobalt retient encore de l'eau; à 250°, en présence de l'air, il se décompose avec incandescence et laisse pour résidu une masse poreuse carburée noire. Le cyanure de cobalt est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque et dans le cyanure de potassium, avec lequel il forme une combinaison cristallisée, type de la série des cobalticyanures examinés plus loin (Rammelsberg) ⁽⁴⁹⁴⁾.

ACIDE COBALTICYANHYDRIQUE $\text{Co}^2 \text{C}^{12} \text{Az}^2 \text{H}^6 + \text{H}^2\text{O}$ (à 100°)

Le cyanure cobaltique normal est inconnu comme le cyanure ferrique, mais l'acide cobalticyanhydrique complexe peut être envisagé comme un de ses dérivés.

PRÉPARATION. — L'acide cobalticyanhydrique se prépare en évaporant à sec le cobalticyanure de potassium additionné d'acide nitrique et en épuisant le résidu par l'alcool (Zwenger) ⁽⁴⁹⁵⁾. Il se forme également dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les cobalticyanures de plomb ou de cuivre, mis en suspension dans l'eau, et dans la décomposition du cobalticyanure de cinéol par l'eau. Le cinéol, terpène fréquemment contenu dans les huiles essentielles et combinable aux acides, est éliminé par extraction à l'éther, et l'acide cobalticyanhydrique reste dissous dans la liqueur aqueuse ⁽⁴⁹⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — Par concentration de ses dissolutions, l'acide cobalticyanhydrique se dépose en fines aiguilles cristallines incolores, très déliquescentes, fortement acides, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Ce corps, très stable, perd de l'eau à 100° en devenant opaque, mais sans se décomposer. En cet état, il renferme une molécule d'eau et ne peut être déshydraté davantage sans altération. A 190°, la décomposition est notable; elle se termine à température plus élevée par une incandescence et transformation finale en une masse noire de métal carburé.

1857; 73-111-1848. — ⁽⁴⁹⁵⁾ ZWENGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 62-157-1847. — ⁽⁴⁹⁶⁾ WESELSKY.

La dissolution aqueuse de l'acide cobalticyanhydrique peut être soumise à l'ébullition sans décomposition notable. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus dissolvent l'acide cobalticyanhydrique sans l'altérer. L'acide sulfurique concentré ne le dissout pas à froid, mais le détruit à chaud avec formation d'oxyde de carbone, d'acides carbonique et sulfureux et de sulfate de cobalt et d'ammoniaque. Les hydrates, les carbonates métalliques, les amines aromatiques⁽⁴⁹⁶⁾, les alcaloïdes⁽²¹⁵⁾ se combinent à l'acide cobalticyanhydrique en formant des sels cristallisés.

Enfin cet acide peut être titré directement par le nitrate d'argent avec le chromate de potassium pour indicateur (Braun)⁽⁴⁹⁸⁾.

Acide cobaltocobalticyanhydrique. — L'acide nitrique bouillant réduit partiellement l'acide cobalticyanhydrique avec élimination d'un précipité rose gélatineux, instable. Ce composé doit être rapproché du produit obtenu par Zwenger dans la décomposition partielle de l'acide cobalticyanhydrique par l'acide sulfurique concentré et chaud⁽⁴⁹⁸⁾.

Loring Jackson et Comey lui attribuent, par analogie et non par analyse, la formule $\text{Co}^3(\text{CAz})^{11}\text{H}^3 + \text{H}^3\text{O}$ et le nom d'acide cobaltocobalticyanhydrique⁽⁴⁹⁷⁾. Ce corps peut aussi bien être un cobalticyanure de protoxyde de cobalt que le type d'une série spéciale de cyanures complexes. Ses dérivés potassique et barytique seront étudiés à leur place.

SULFOCYANATE DE COBALT $\text{Co C}^2\text{Az}^2\text{S}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$

Lorsqu'on traite une solution de cobalt par un sulfocyanate alcalin, il se développe, si la liqueur est concentrée en sulfocyanate, une coloration d'un bleu intense qui peut être rassemblée dans l'éther ou l'alcool amylique^(500 à 504). Pour isoler la combinaison formée, il suffit de mélanger, en parties équivalentes, du sulfate de cobalt et du sulfocyanate de baryum, filtrer, puis concentrer à froid; il se dépose du sulfocyanate de cobalt en larges tables orthorhombiques presque noires, violacées sous une faible épaisseur.

Ce corps efflorescent se transforme par abandon à l'air en un sel anhydre brun jaunâtre, qui se dépose en croûtes cristallines, lorsqu'on évapore la dissolution au bain-marie. Le sulfocyanate de cobalt forme des sels doubles alcalins.

SILICIURES DE COBALT

Trois siliciures de cobalt différents, CoSi^2 , CoSi , Co^3Si , ont été isolés par Vigouroux⁽⁵⁰⁷⁾ et par Lebeau^(506 et 507).

Sitz. Akad. Wien. **60**-261-1869. —⁽⁴⁹⁷⁾ LORING JACKSON et COMEY. Am. Chem. J. **19**-271-1897. —⁽⁴⁹⁸⁾ BRAUN. Z. ph. Chem. **2**-285-1888. —⁽⁴⁹⁹⁾ BEYER et VILLIGER. Ber. Chem. Gesell. **34**-2679-1901. —⁽⁵⁰⁰⁾ MEITZENDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-65-1842. —⁽⁵⁰¹⁾ CLAUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **99**-54-1856. —⁽⁵⁰²⁾ SKEY. Chem. N. **16**-201-1867. —⁽⁵⁰³⁾ SACHS. Z. Kryst. **34**-162-1901. —⁽⁵⁰⁴⁾ KOERNAKOF. J. Soc. ch. russe. **32**-554-1900. —⁽⁵⁰⁵⁾ LEBEAU. C. R. **135**-475-1902. —⁽⁵⁰⁶⁾ LEBEAU. C. R. **132**-556-1901. —⁽⁵⁰⁷⁾ VIGOUROUX. An. Ch. Ph. (7)-**12**-175-1897.

— CoSi^2 . — Le premier s'obtient en chauffant le cobalt avec un excès de silicium fondu ou mieux encore en déplaçant le silicium du siliciure de cuivre par le cobalt en présence d'un excès de silicium, à la température du four électrique. 200 gr. de siliciure de cuivre à 10 pour 100 de cuivre, 20 gr. de cobalt et 30 gr. de silicium cristallisé sont chauffés pendant 5 à 6 minutes au creuset de charbon, sous un arc de 900 ampères et 50 volts. Le culot pulvérisé, épuisé par l'acide nitrique, la lessive de soude et enfin l'acide chlorhydrique, abandonne le siliciure CoSi^2 .

Ce siliciure se présente sous l'aspect de petits cristaux probablement cubiques, de couleur foncée. Sa densité à 0° est de 5,5; sa dureté est comprise entre 4 et 5. Il est attaqué plus ou moins énergiquement par tous les halogènes, altéré très superficiellement par l'oxygène à 1200°, inattaquable par les acides, sauf l'acide fluorhydrique. Les alcalis en solution sont à peu près inactifs, mais les alcalis fondus le dissolvent rapidement (Lebeau) ⁽⁵⁰⁶⁾.

— CoSi . — Le siliciure CoSi s'obtient, comme le précédent, par déplacement du siliciure de cuivre, mais sans addition de silicium. Les proportions à prendre sont de 400 gr. de siliciure à 10 pour 100 de cuivre pour 40 gr. de cobalt; bien que la réaction puisse s'accomplir à la température d'un four à réverbère, il est préférable d'opérer au four électrique. Le corps cristallise en prismes très brillants, de densité 6,50 à 20°. Sa dureté est un peu supérieure à celle du verre. Il fond à 1500° dans un courant d'hydrogène et présente les propriétés chimiques générales du siliciure précédent (Lebeau) ⁽⁵⁰⁶⁾.

— Co^3Si . — En chauffant un mélange de 10 parties de silicium et de 90 parties de cobalt à la température du four électrique, l'excès de métal distille, et, si l'on arrête l'opération avant la distillation du siliciure lui-même, on recueille un culot blanc grisâtre, dur et cassant. La masse, épuisée par l'acide nitrique, laisse un siliciure Co^3Si .

Ce corps cristallise en prismes gris acier, plus fusibles que le cobalt pur. Sa densité à 17° est de 7,1. Ses propriétés chimiques, analogues à celles des siliciures précédents, sont néanmoins plus actives (Vigouroux) ⁽⁵⁰⁷⁾.

Fluosiliciure de cobalt $\text{CoSiF}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rhomboédriques rouges obtenus par évaporation d'une dissolution de carbonate de cobalt dans l'acide fluosilicique ⁽⁴²⁷⁾ ⁽⁵⁰⁸⁾.

Arsénosiliciure de cobalt CoSi^2As . — Le cobalt réduit, fondu avec du soufre et du silicium, se combine en une masse grise, cassante, dont l'analyse ne concorde pas exactement avec la formule indiquée ⁽⁵⁰⁹⁾.

Silicate de cobalt Co^3SiO^4 . — En chauffant au rouge vif, pendant quelques heures, un mélange intime d'oxyde et de chlorure de cobalt avec un grand excès de silice amorphe, on recueille du silicate de cobalt mélangé de silice libre qu'on élimine par une lessive alcaline concentrée.

— ⁽⁵⁰⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-198-1824. — ⁽⁵⁰⁷⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. 91-208-

L'orthosilicate de cobalt est une poudre violette constituée par des petits cristaux orthorhombiques, isomorphes avec ceux du périclote. Ils ont une densité de 4,65 et s'attaquent aisément par l'acide chlorhydrique (Bourgeois) ⁽⁵¹⁰⁾.

Stannates de cobalt $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — Une solution fortement ammoniacale d'un sel de cobalt, additionnée de stannate de potasse jusqu'à commencement de trouble, dépose peu à peu des cristaux roses de stannate de cobalt (Ditte) ⁽⁵¹¹⁾.

Le fluostannate et le chlorostannate, exactement correspondants $\text{CoSnX}^6 + 6\text{H}_2\text{O}$, cristallisent en rhomboèdres par mélange de leurs composants (Jørgensen) ⁽⁵¹²⁾.

Chlorures et bromures de cobalt et de cæsium. — En évaporant des solutions mélangées de chlorures de cobalt et de cæsium, on obtient, suivant les proportions des deux constituants, différents chlorures doubles dissociables par l'eau : $\text{CoCl} \cdot \text{CsCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, très petits cristaux rouges tabulaires; $\text{CoCl} \cdot 2\text{CsCl}$, larges tablettes bleues, et $\text{CoCl} \cdot 5\text{CsCl}$, en cristaux rouges.

Les bromures : $\text{CoBr} \cdot 2\text{CsBr}$ et $\text{CoBr} \cdot 5\text{CsBr}$, en tablettes vertes volumineuses, et l'iodure $\text{CoI} \cdot 2\text{CsI}$, également vert, s'obtiennent sans plus de difficulté ⁽⁵¹³⁾.

Sulfates de cobalt et de cæsium. — Le sulfate de cæsium forme avec le cobalt deux sels mixtes. L'un : $\text{Cs}^2\text{Co}(\text{SO}_4)^2 + 6\text{H}_2\text{O}$, rouge et monoclinique, dérive du sulfate de protoxyde de cobalt ⁽⁵¹⁴⁾; l'autre : $\text{Cs}^2\text{Co}^2(\text{SO}_4)^2 + 24\text{H}_2\text{O}$ est l'alun cobalticæsique bleu, octaédrique, très peu soluble dans l'eau. Il précipite par addition de sulfate cobaltique à une liqueur sulfurique glacée de sulfate de cæsium; c'est le plus stable des aluns formés par le sulfate de sesquioxyde de cobalt ⁽⁵¹⁵⁾.

Azotite de cobalt et de cæsium. — L'azotite cobalticæsique ou cobaltinitrite de cæsium $\text{Co}^2(\text{AzO}^3)^2\text{Cs}^2 + \text{H}_2\text{O}$ est un sel jaune, fort peu soluble dans l'eau (1 pour 20 100 à 17°) (Rosenbladt) ⁽⁵¹⁶⁾.

Sulfates de cobalt et de rubidium. — De même que le cæsium, le rubidium forme deux sulfates doubles : le sulfate cobaltorubidique $\text{Rb}^2\text{Co}(\text{SO}_4)^2 + 6\text{H}_2\text{O}$ rouge, monoclinique ^(514 & 517), et l'alun cobaltirubidique $\text{Rb}^2\text{Co}^2(\text{SO}_4)^2 + 24\text{H}_2\text{O}$, bleu, peu soluble ⁽⁵¹⁵⁾ et fort stable à sec, si, après sa préparation, il a été soigneusement lavé à l'acide acétique glacial, puis à l'acétone anhydre.

Cobaltinitrite de rubidium $\text{Co}^2(\text{AzO}^3)^2\text{Rb}^2 + \text{H}_2\text{O}$ (à 100°). — Ce sel précipite par l'addition d'un sel de rubidium à une liqueur de

1864. — ⁽⁵¹⁰⁾ BOURGEOIS. C. R. 108-1177-1889. — ⁽⁵¹¹⁾ DITTE. C. R. 96-701-1885. — ⁽⁵¹²⁾ JØRGENSEN. Bull. Acad. Danemark. 5-6-1865. — ⁽⁵¹³⁾ CAMPBELL. Am. J. Sc. (5)-48-418-1894. — ⁽⁵¹⁴⁾ TUTTON. J. Chem. Soc. 69-544-1896. — ⁽⁵¹⁵⁾ HOWE et O'NEAL. J. Am. Chem. Soc. 20-759-1898. — ⁽⁵¹⁶⁾ ROSENBLADT. Ber. Chem. Gesell. 19-178-1886. — ⁽⁵¹⁷⁾ PERROT. Ar.

nitrate de cobalt mélangée d'acétate de soude; c'est un sel jaune citron, moins soluble que le cobaltinitrite de potassium (1 pour 19800 à 17°).

Fluorures de cobalt et de potassium $\text{CoF}^2\text{2KF}$. — Ce composé se forme par fusion de une partie de fluorure ou de chlorure de cobalt anhydre avec 4 parties de fluorhydrate de fluorure de potassium, ou bien par réaction du chlorure de potassium sur le fluorure de cobalt anhydre. Il cristallise en lamelles roses quadratiques, de densité 5.22, se dissout dans l'eau, très peu dans l'alcool et l'éther et possède les propriétés chimiques générales du fluorure simple⁽⁵¹⁷⁾. Un fluorure double différent et hydraté $\text{CoF}^2\text{KF.H}^2\text{O}$ s'obtient en cristaux roses par évaporation d'un mélange des sels simples en dissolution^(517 bis).

Oxyde de cobalt et de potassium, ou cobaltite de potassium. — En traitant l'oxyde de cobalt par la potasse fondue au rouge et partiellement peroxydée, Becquerel obtint le premier des lamelles carrées noires, isomorphes, à son avis, avec celles que forme l'oxyde de cuivre, dans les mêmes circonstances⁽⁵¹⁸⁾.

Le meilleur moyen d'obtenir cette combinaison consiste, d'après Schwarzenberg, à fondre une partie d'oxyde ou de carbonate de cobalt avec 5 ou 6 parties de potasse, à la température de volatilisation de l'alcali et jusqu'à ce qu'une prise d'essai fasse effervescence au contact de l'eau. La masse est alors épuisée par l'eau, jusqu'à neutralité du liquide d'épuisement.

On recueille ainsi des cristaux hexagonaux, noirs, brillants et non magnétiques. Le tournesol rouge ne bleuit pas à leur contact, mais lorsqu'on les calcine, la décomposition partielle qu'ils éprouvent met en liberté une certaine quantité de potasse éliminable par l'eau. Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré, avec départ de chlore, dans l'acide nitrique, avec dégagement d'oxygène⁽⁵¹⁹⁾.

L'étude de ce corps, faite par Schwarzenberg, fut reprise aussitôt par Pébal⁽⁵²⁰⁾, puis par Mayer⁽⁵²¹⁾. La composition la mieux adaptée aux analyses de ces trois auteurs s'exprime empiriquement par : $5\text{Co}^2\text{O}^5.\text{K}^2\text{O}.5\text{H}^2\text{O}$, formule qui fait bien pressentir ici l'existence d'un cobaltite, mais qui serait certainement rectifiée par une nouvelle étude de cette combinaison.

Sulfites de cobalt et de potassium. — Le sulfite cobalto-potassique $\text{CoK}^2(\text{SO}^3)^2$ est un précipité cristallin rouge pâle, oxydable à l'air, obtenu par Schulze en chauffant le chlorure de cobalt avec un excès de sulfite de potassium⁽⁵²⁷⁾.

Le cobaltisulfite de potassium $\text{Co}^2(\text{SO}^3)^4\text{K}^2$ est une poudre jaune amorphe, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'acide sulfureux et

Sc. ph. nat. (5)-25-669. — ^(517 a) WAGNER. Ber. Chem. Gesell. 19-306-1886. — ⁽⁵¹⁸⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (2)-54-105-1852. — ⁽⁵¹⁹⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 97-212-1856. — ⁽⁵²⁰⁾ PÉBAL. An. Chem. Pharm. Lieb. 100-257-1856. — ⁽⁵²¹⁾ MAYER. An. Chem. Pharm.

qui se forme en chauffant longtemps de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt avec une solution concentrée de sulfite de potassium⁽³⁸⁷⁾.

Un autre cobaltisulfite $\text{Co}^2(\text{SO}_3)^6\text{K}^4\text{Co} + x\text{H}^2\text{O}$ renferme le cobalt à l'état d'acide et de base, de sesquioxyde et de protoxyde; c'est un précipité jaune peu cristallin, obtenu par addition de potasse au sel ammoniacal correspondant⁽³⁹³⁾.

Sulfates de cobalt et de potassium — $\text{K}^2\text{Co}(\text{SO}_4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

— Le sulfate cobaltopotassique se présente en cristaux tabulaires rouges, monocliniques^(522 à 525), de densité 2,212, solubles dans l'eau.

t.	0	12	15	20	25	30	35	40	49 ⁽⁴¹⁵⁾
Sel anhydre dissous									
par 100 p. d'eau.	19,1	50	32,5	39,4	45,3	51,9	55,4	64,6	81,3

— $\text{K}^2\text{Co}^2(\text{SO}_4)^4 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Cet alun cobaltipotassique se dépose dans l'électrolyse d'une solution sulfurique du sel précédent, refroidie à 0°. Il se précipite encore lorsqu'on ajoute du sulfate cobaltique à une solution sulfurique glacée de sulfate de potassium. C'est un beau sel cristallisé en petits octaèdres réguliers bleus; sa conservation à sec dépend de la perfection avec laquelle il a été débarrassé de son eau mère; il se réduit spontanément à chaud, se dissout fort peu dans l'eau pure, en retournant promptement à l'état de sulfate double cobalteux rose (Marshall)⁽⁴¹⁹⁾.

Séléniate de [cobalt et de potassium $\text{K}^2\text{Co}(\text{SeO}_4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

— Prismes rouges clinorhombiques, isomorphes avec le sulfate correspondant^(427, 526-527).

Azohydrate de cobalt et de potassium $\text{CoAz}^6, \text{K}^2\text{Az}^2$. —

Le mélange des deux sels, en solutions titrées, dépose un précipité de sel double, bleu clair, soyeux, stable à l'air sec, assez soluble dans l'eau pure, décomposée par l'eau bouillante (Curtius et Rissom)⁽⁴³⁴⁾.

Cobaltinitrite de potassium $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)^{12}\text{K}^6 + n\text{H}^2\text{O}$ ^(528 à 532).

— Ce composé, découvert par W. Fischer⁽⁵²⁸⁾, s'obtient en mettant un sel de cobalt en présence d'un excès de nitrite de potassium et d'acide nitreux. Si ces deux réactifs sont présents l'un et l'autre en quantité suffisante, la transformation du cobalt sera intégrale, le cobaltinitrite, comme tous les sels complexes, étant maintenu à l'état de stabilité par un excès de ses composants.

En analyse, on se contente d'aciduler le mélange de sel de cobalt et de nitrite alcalin par les acides acétique ou nitrique, en ayant soin, en ce dernier cas, de ne pas détruire la totalité du nitrite de potassium par un excès d'acide minéral. Mais cette façon de faire, suffisante pour le but analytique, donne un mélange légèrement verdâtre de cobaltinitrites.

Lieb. 101-266-1857. — ⁽⁵²²⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (3)-33-591-1851. — ⁽⁵²³⁾ VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-57-1855. — ⁽⁵²⁴⁾ KALISCHER. Ber. Chem. Gesell. 7-1116-1874. — ⁽⁵²⁵⁾ THOMSON. Ber. Chem. Gesell. 10-1765-1877. — ⁽⁵²⁶⁾ GROSHANS. Rec. Pays-Bas. 4-256-1885. — ⁽⁵²⁷⁾ GERICHTEN. Ber. Chem. Gesell. 6-165-1875. — ⁽⁵²⁸⁾ W. FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 74-415-1848. — ⁽⁵²⁹⁾ ST. EVRE. C. R. 35-552-1855 33-166-1852. — ⁽⁵³⁰⁾ BRUNNAN. Z. anal.

Pour obtenir le sel à l'état pur, Rosenheim et Koppel font passer un courant d'acide nitreux dans du nitrite de potassium tenant en suspension du carbonate de cobalt⁽⁴³⁶⁾. Le cobaltinitrite de potassium est un corps jaune vif, microcristallin, tantôt anhydre, tantôt hydraté et pouvant tenir jusqu'à quatre molécules d'eau. Il est légèrement dissocié par l'eau pure et lui communique une teinte rose due à une dissolution secondaire; les sels de potassium, l'alcool, l'éther ne le dissolvent pas. La potasse l'attaque difficilement, mais la soude, la chaux et la baryte le décomposent à chaud en précipitant du sesquioxyde de cobalt hydraté.

Phosphates de cobalt et de potassium — $\text{Co}^3\text{K}^4(\text{PO}^4)^4$. — L'orthophosphate double de cobalt et de potassium se présente en prismes roses clinorhombiques, obtenus par fusion de l'oxyde de cobalt avec le métaphosphate de potassium⁽⁵⁴⁵⁾.

— CoKPO^4 . — Si l'on opère avec un excès d'oxyde ou avec le pyrophosphate de potassium comme fondant, on obtient ce sel en prismes bleus orthorhombiques⁽⁵⁴⁵⁻⁵⁴⁶⁾.

Hypophosphate de cobalt et de potassium. — L'hypophosphate $\text{CoK}^2\text{P}^2\text{O}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$ est un précipité cristallin bleu^(546 a).

Vanadates de cobalt et de potassium — Le vanadate de potassium réagit sur le sulfate de cobalt en donnant, suivant les circonstances de précipitation, un sel triclinique $\text{CoKV}^5\text{O}^{14} + 8,25\text{H}^2\text{O}$ ou des aiguilles cristallines jaune brun $\text{Co}^3\text{K}^2\text{Va}^{14}\text{O}^{39} + 21\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁴⁷⁾.

Carbonates cobaltopotassiques. — Des carbonates doubles de cobalt et de potassium ont été préparés par Deville en traitant le nitrate de cobalt par le bicarbonate ou le sesquicarbonate de potassium. L'un, $\text{CoKHC}^3\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$, se présente en fins cristaux roses, dissociables par l'eau; l'autre, $\text{CoK}^2\text{C}^3\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$, cristallise en prismes quadratiques roses^(533 a).

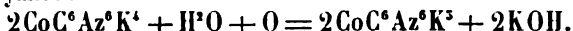
Cobaltocyanure de potassium $\text{CoC}^6\text{Az}^4\text{K}^4$ ^(436, 534). — En ajoutant une solution de chlorure de cobalt saturée à — 10° à une proportion calculée de cyanure de potassium, il se dépose peu à peu des feuillettes cristallines d'un beau violet.

Le sel essoré, lavé à l'alcool, puis à l'éther et placé dans une atmosphère d'hydrogène, est stable à l'état sec. C'est un corps violet améthyste, très soluble dans l'eau en formant un liquide rouge foncé qui, par dilution, devient incolore, puis jaunit ensuite au contact de l'air avec oxydation et conversion en cobaltocyanure.

Cette réaction a donné lieu à une singulière remarque de Manchot et Herzog : lorsqu'une liqueur de cobaltocyanure de potassium est rapidement oxydée par l'air atmosphérique, elle absorbe deux fois plus

Chem. 5-396-1866. — (531) BRAUN. Z. anal. Chem. 7-313-1868. — (532) SADTLER. Am. J. Sc. (2)-49-196-1870. — (533) STROMAYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 96-218-1855. — (533 a) H. DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-33-90-1851. — (534) DESCAMPS. An. Ch. Ph. (5)-15-430-1878. — (535) MANCHOT et HERGOZ. Ber. Chem. Gesell. 33-1742-1900. — (536) MOORE. Chem. N. 68-295-1895. —

d'oxygène qu'il n'en faut pour satisfaire à la transformation suivante en cobalticyanure :



En outre, à la fin de la réaction, tout l'oxygène absorbé est passé à l'état d'eau oxygénée. L'oxydation est-elle effectuée lentement, tout se passe conformément à l'équation précédente et la quantité d'oxygène absorbée n'est qu'en léger excès sur la quantité prévue. Inversement, quand une solution de cobaltocyanure est simplement bouillie, il se dégage de l'hydrogène en volume égal à celui de l'oxygène absorbé pendant l'oxydation rapide et chimiquement équivalent à l'oxygène requis par l'équation d'oxydation⁽⁵³⁵⁻⁵³⁶⁾.

Le cobaltocyanure de potassium, additionné de nitrite de potassium, prend une coloration rouge intense qui ne s'obtient pas avec le cobalticyanure^(436, 537-538). Il précipite le nitrate de cobalt en vert en donnant le sel double $(\text{CoC}^6\text{Az}^6)\text{CoK}^2$, les sels de baryum, de strontium et de plomb en jaune, ceux de zinc en rouge, d'aluminium et de cadmium en rose. Tandis que le cobalticyanure de potassium est simplement déplacé par les acides forts, sans précipitation, le cobaltocyanure est décomposé comme le nickelocyanure et précipite du cyanure de cobalt ou un corps soi-disant tel.

Cobalticyanure de potassium $\text{CoC}^6\text{Az}^6\text{K}^3$ ⁽⁴⁸⁶⁾. — Ce sel s'obtient par oxydation du cobaltocyanure : on verse une solution d'acétate de cobalt dans une liqueur concentrée de cyanure de potassium ; après oxydation par l'air, le liquide est évaporé et le sel mis à cristalliser à plusieurs reprises. La purification peut se faire aussi par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'alcool.

Le cobalticyanure de potassium cristallisé par évaporation de sa dissolution aqueuse se présente en prismes anhydres, incolores, monocliniques⁽⁵³⁹⁾, isomorphes du ferricyanure de potassium. Sa densité est de 1,906 : il fond en se décomposant, se dissout abondamment dans l'eau, mais non pas dans l'alcool. La lumière décompose lentement ses dissolutions, avec déplacement d'acide cyanhydrique ; les acides sulfurique et nitrique en précipitent à froid de l'acide cobalticyanhydrique. Ce corps est stable en présence de la potasse et de l'oxyde de mercure ; il donne des précipités amorphes colorés, avec les sels métalliques, y compris ceux de cobalt (rose) et ceux de nickel (gris bleuâtre) (Miller et Matthews)⁽⁵⁴⁰⁾.

Cobaltocobalticyanures de potassium⁽⁴⁹⁷⁾ — $\text{Co}^5(\text{CAz})^{11}\text{K H}^2$. H^2O . — Le cobalticyanure de potassium soumis à l'ébullition avec l'acide nitrique fort est partiellement réduit et transformé en un précipité gélatineux rouge, contenant tout le cobalt du liquide. C'est un cobaltocobalticyanure monopotassique qui, après lavage et dessiccation à 100°, présente une couleur d'un gris verdâtre, mais qui repasse au rouge en absorbant à

⁽⁵³⁷⁾ BRAUN, J. prakt. Chem. 94-107-1864. — ⁽⁵³⁹⁾ PAPANOGGI, Gazzet. ch. ital. 8-452-1878. — ⁽⁵³⁸⁾ TOPSOE, Sitz. Akad. Wien. 2-66-5-1872. — ⁽⁵⁴⁰⁾ MILLER et MATHEWS, Am. Chem. Soc.

froid l'humidité de l'air. Il se dissout lentement dans l'eau en donnant une liqueur rouge sombre fortement acide, qui peut être évaporée sans dépôt de sel. Traitée par un excès de potasse, sa dissolution devient brune, puis précipite à chaud et, dans le liquide filtré, on retrouve du cobaltocyanure de potassium.

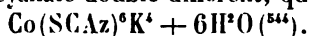
— $\text{Co}^2(\text{CAz})^{11}\text{K}^2\text{H}.2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel dipotassique est un précipité rose, obtenu en ajoutant de l'acétate de potassium et de l'alcool à la solution du sel précédent.

Nitrocobaltocyanure de potassium $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)(\text{CAz})^9\text{K}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Dans une solution de cobaltocyanure de potassium refroidie à 0° , on fait passer de l'acide nitreux à saturation et l'on ajoute au liquide rouge de l'alcool absolu. Il se dépose une huile qui, par trituration avec l'alcool, se concrète et, par dessiccation sur l'acide sulfurique, prend la forme d'une poudre rouge brun, stable à l'état sec, extrêmement soluble dans l'eau et rapidement décomposée au sein de sa dissolution ^(456, 541).

Sulfocyanate de cobalt et de potassium $\text{Co}(\text{SCAz})^6\text{K}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — En évaporant un mélange de sulfocyanates de cobalt et de potassium, on obtient des cristaux bleu intense, très solubles dans l'eau, solubles dans les alcools et dans l'éther. Dans sa dissolution aqueuse concentrée, ce sel est fort probablement à l'état complexe; il est immédiatement dissocié par dilution et la couleur du liquide passe du bleu au rose. Son état de complexité en liqueur alcoolique est démontré par ce fait que, sous l'action du courant, le cobalt de la solution se dépose à l'anode. Avec le sulfocyanate de nickel et de potassium, le métal, au contraire, se rend à la cathode (Rosenheim et Cohn) ⁽⁵⁴²⁾.

Le sel anhydre a été préparé par Treadwell en évaporant la dissolution amylique, reprenant par l'acétone et reprécipitant enfin par le chloroforme ⁽⁵⁴³⁾.

En opérant le mélange des réactifs en liqueur alcoolique, Walden aurait obtenu un sulfocyanate double différent, quoique bleu :



Aucune analyse n'étant donnée à l'appui de cette composition, ce sel pourrait bien être identique au précédent.

Silicate de cobalt et de potassium. — A ce sel se rattache le smalt, matière colorante bleue, aujourd'hui remplacée par le bleu Thénard, et qu'on préparait en fondant l'arséniure de cobalt avec du sable et du carbonate de potasse. On ne connaît pas de silicate double défini.

Fluorure de cobalt et d'ammonium $\text{CoF}^2.2\text{AzH}^4\text{F}$. — Poudre violacée cristalline, résultant de la fusion du chlorure de cobalt avec le fluorure d'ammonium, puis épuisement par l'alcool de la masse refroidie ⁽⁵²⁵⁾. Un bihydrate de ce sel se forme en cristaux roses lorsqu'on

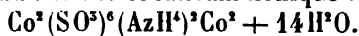
22-62-1900. — ⁽⁵⁴¹⁾ FLEURENT. C. R. **125**-557-1897. — ⁽⁵⁴²⁾ ROSENHEIM et COHN. Ber. Chem. Gesell. **33**-1115-1900. — ⁽⁵⁴³⁾ TREADWELL. Z. anorg. Chem. **26**-108-1901. — ⁽⁵⁴⁴⁾ WALDEN. Z.

évaapore le mélange des solutions composantes ou lorsqu'on dissout l'hydrate de protoxyde de cobalt dans une liqueur chaude de fluorure d'ammonium^(517 a, 575).

Chlorure de cobalt et d'ammonium $\text{CoCl}^2 \cdot \text{AzH}^4\text{Cl} + 6\text{H}^2\text{O}$.
— Cristaux rouges, monocliniques, déliquescents⁽⁵⁴⁶⁾.

Sulfites de cobalt et d'ammonium $\text{Co}(\text{AzH}^4)^2(\text{SO}^3)^2 + x\text{H}^2\text{O}$.
— Ce sulfite double cobalteux est un précipité violet microcristallin, obtenu par double décomposition⁽³⁹⁵⁾.

— Beaucoup plus obscurs sont les cobaltisulfites d'ammonium, dont l'histoire confine à celle des cobaltamines. Lorsqu'on sature d'acide sulfureux la solution ammoniacale et oxydée d'un sel de cobalt, il se dépose un précipité jaune cristallin, soluble dans les acides forts; c'est, d'après Berglund⁽³⁹⁵⁾, un cobaltisulfite cobaltoammonique :



Mais, dans les mêmes conditions, Hoffmann et Reinsch ont obtenu un corps de même aspect, auquel ils attribuent une formule très différente : $\text{Co}^2(\text{SO}^3)^5(\text{AzH}^4)^2 + 5\text{H}^2\text{O}$, et qui, traité par l'ammoniaque bouillante, donnerait un sulfite jaune amorphe : $\text{Co}^2(\text{SO}^3)^5(\text{AzH}^4)^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁴⁹⁾.

D'autre part, dans les eaux mères du premier sel, Berglund a isolé un cobaltisulfite double différent : $\text{Co}^2(\text{SO}^3)^6(\text{AzH}^4)^4\text{Co}$. Enfin, en traitant ces mêmes eaux mères par l'ammoniaque, il a obtenu, en longues aiguilles orangées, le cobaltisulfite du type le plus général des cobaltisels complexes : $\text{Co}^2(\text{SO}^3)^6(\text{AzH}^4)^6 + 11\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁹⁷⁾.

Sulfates de cobalt et d'ammonium — $\text{Co}(\text{AzH}^4)^2(\text{SO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.
— Sel rouge polychroïque⁽⁵⁵⁰⁾ et monoclinique, de densité 1,875⁽⁵⁵⁶⁾, fort peu efflorescent⁽⁴¹⁵⁾, soluble dans l'eau⁽⁴¹⁵⁾.

ℓ	0	10	18	25	35	40	45	50	60	75
Sel anhydre dans										
100 p. d'eau.	8,9	11,6	15,2	17,1	19,6	22,5	25	28,7	34,5	45,5

— $5\text{CoSO}^4 \cdot 2(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$. — Cubo-octaèdres cramoisis, précipités par addition de sulfate de cobalt à un excès de bisulfate d'ammoniaque fondu⁽⁵¹¹⁾.

— L'alun cobaltiammonique $\text{Co}^2(\text{AzH}^4)^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}^2\text{O}$ est un sel bleu octaédrique, analogue à l'alun potassique, mais de stabilité moindre⁽⁴¹⁹⁾.

Dithionate de cobalt et d'ammonium $2\text{CoS}^2\text{O}^6 \cdot 9(\text{AzH}^4)^2\text{S}^2\text{O}^6 + 16,5\text{H}^2\text{O}$ et **Séléniat**e $\text{Co}(\text{AzH}^4)^2(\text{SeO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ces deux sels sont en cristaux rouges clinorhombiques^(427, 526-527).

Azothydrate double $\text{CoAz}^6 \cdot \text{Az}^4\text{H}^4$. — Sel cristallin bleu clair, extrêmement explosif, précipité par mélange de ses composants⁽⁴³⁴⁾.

anorg. Chem. **23**-575-1900. — ⁽⁵⁴⁵⁾ OUVIARD. An. Ch. Ph. (6)-**16**-525-1889. — ⁽⁵⁴⁶⁾ GRANDEAU. An. Ch. Ph. (6)-**8**-215-1886. — ^(546 a) BENSEN. Z. anorg. Ch. **6**-145-1894. — ⁽⁵⁴⁷⁾ RADAC. An. Chem. Pharm. Lieb. **254**-153-1889. — ⁽⁵⁴⁸⁾ HANTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **66**-284-1848. — ⁽⁵⁴⁹⁾ HOFFMANN et REINSCH. Z. anorg. Chem. **16**-577-1808. — ⁽⁵⁵⁰⁾ MÜLLER. An. Ph.

Cobaltinitrite d'ammonium $\text{Co}(\text{AzO}^2)^{12}(\text{AzH}^4)^6 + 1,5\text{H}^2\text{O}$.

— Par addition de chlorhydrate d'ammoniaque au cobaltinitrite de sodium, ou mieux encore par action de l'acide nitreux gazeux sur le carbonate de cobalt en suspension dans le nitrite d'ammonium, ce sel se précipite en une poudre jaune, microcristalline, très stable à l'état sec, un peu soluble dans l'eau froide et décomposée en liqueur tiède^(436, 852).

Cobalticyanure d'ammonium $\text{Co}(\text{CAz})^6(\text{AzH}^4)^3 + 0,5\text{H}^2\text{O}$. —

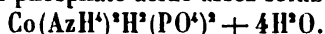
On sature l'acide cobalticyanhydrique par l'ammoniaque, ou l'on précipite le cobalticyanure de baryum par le sulfate d'ammonium⁽⁴⁹⁶⁾. Le liquide évaporé dépose des tables à quatre pans, incolores, très solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool, ne perdant pas de poids à 100°, mais décomposées à partir de 225°⁽⁴⁹⁸⁾.

Sulfocyanure de cobalt et d'ammonium $\text{Co}(\text{CAzS})^4(\text{AzH}^4)^2$.

— Par cristallisations successives dans l'alcool amylique, puis dans l'acétone, d'un mélange de sulfocyanure d'ammonium et de chlorure de cobalt, Treadwell a obtenu ce sel en cristaux bleu foncé, solubles dans l'eau et les alcools⁽⁵⁴³⁾.

Sulfocyanure double $\text{Co}(\text{SCAz})^4(\text{AzH}^4)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel est entièrement analogue au sel de potassium⁽⁵⁴²⁻⁵⁴³⁾.

Phosphates de cobalt et d'ammonium ⁽⁴⁵⁵⁾. — Le phosphate $\text{CoAzH}^4\text{PO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ se dépose en cristaux nacrés, par digestion d'un sel de cobalt avec du phosphate d'ammoniaque à 80°. En opérant à froid, les cristaux formés appartiennent à un hexahydrate⁽⁸⁵³⁾ et, si la liqueur est acide et le contact prolongé pendant une semaine, on obtient des cristaux roses volumineux d'un phosphate acide assez soluble dans l'eau :



Carbonates de cobalt et d'ammonium ⁽⁴⁸⁸⁾ $\text{Co}(\text{AzH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$.

— Petits prismes rouge groseille, formés par digestion d'un mélange de nitrate de cobalt et de sesquicarbonate d'ammoniaque, additionné d'ammoniaque, à l'abri de l'air. Le sel acide $\text{Co}(\text{AzH}^4)\text{HC}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$ s'obtient avec les mêmes réactifs, mais sans ammoniaque; c'est une matière rose, micacée, très altérable à l'air avec perte d'ammoniaque. A 0°, les cristaux qui se déposent renferment 5,5 H²O et sont plus altérables encore.

Fluorure de cobalt et de sodium. — Le fluorure de cobalt s'unit au fluorure de sodium pour donner un sel rose cristallisé CoF^2 , NaF , H^2O (Wagner)^(317 a).

Sulfite et hyposulfite de cobalt et de sodium. — Le sulfite de cobalt donne un sel double à peine connu : $3\text{CoONa}^2\text{O}3\text{SO}^2$ ⁽³⁸⁷⁾. L'hyposulfite, mélangé au chlorure de cobalt, puis additionné d'alcool, précipite une masse bleue amorphe $\text{CoS}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$.

Chem. Pogg. 96-340-1855. — ⁽³⁸¹⁾ Kl'fss. An. Chem. Pharm. Lieb. 246-301-1888. — ⁽³⁵²⁾ Grass. Ber. Chem. Gesell. 3-308-1870. — ⁽³⁵³⁾ CHANCEL. Analyse chimique, 1-265. —

Cobaltinitrites de sodium $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)^{12}\text{Na}^6 + n\text{H}^2\text{O}$. — Un mélange de une molécule de carbonate de cobalt et de trois molécules d'azotite de sodium étant saturé par un courant d'acide azoteux, on obtient une liqueur limpide qui, précipitée par l'alcool, dépose du cobaltinitrite de sodium jaune microcristallin^(436, 532, 532). Ce sel, dont l'hydratation est variable, se dissout dans l'eau en donnant une liqueur jaune, assez stable à froid, décomposable à chaud, permettant de déceler avec sensibilité le potassium en présence d'ammoniaque⁽⁵³⁵⁾.

— Un sel différent se forme quand, au lieu de précipiter par l'alcool, on évapore la liqueur brune de la réaction précédente. C'est un corps rouge, très lentement, mais abondamment soluble dans l'eau, et dont la formule présumée est : $2\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{Co}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{Az}^2\text{O}^5 + x\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴³⁶⁾.

Phosphates de cobalt et de sodium. — Divers phosphates mixtes cristallisés ont été obtenus par les mêmes procédés que les phosphates cobaltopotassiques. Ce sont les orthophosphates PO^4CoNa ; $(\text{PO}^4)^2\text{CoNa}^4$ ⁽⁵¹⁵⁾, le pyrophosphate violet $10\text{CoO} \cdot 8\text{Na}^2\text{O} \cdot 9\text{P}^2\text{O}^5$ ^(515, 556), le phosphate hydraté bleu $\text{Co}^3(\text{PO}^4)^2 + 2\text{Na}^2\text{HPO}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁸⁷⁾, le triphosphate $\text{CoNa}^3\text{P}^3\text{O}^{10} + 12\text{H}^2\text{O}$ en cristaux roses orthorhombiques insolubles dans l'eau⁽⁵⁵⁸⁻⁵⁵⁹⁾ et le trimétaphosphate $\text{CoNa}^4\text{P}^6\text{O}^{18} + 8\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁶⁰⁾.

Carbonates de cobalt et de sodium $\text{CoNa}^2\text{C}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$ et $10\text{H}^2\text{O}$. — Le tétrahydrate en prismes carmin monocliniques, le décahydrate en rhomboèdres rouge sombre sont deux sels dissociables par l'eau et formés par digestion d'un sel de cobalt avec le sesquicarbonate de sodium^(535 bis).

Cobalticyanure de sodium $\text{CoNa}^2(\text{CAz})^6 + 2\text{H}^2\text{O}$ ou $4\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, obtenu comme le cobalticyanure d'ammonium, cristallise en aiguilles transparentes incolores, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il devient anhydre à 100° et fond en se décomposant au-dessus de cette température⁽⁴⁹⁵⁻⁴⁹⁶⁾.

Nitrocobalticyanure de sodium $\text{Co}^4(\text{AzO}^2)(\text{CAz})^{10}\text{Na}^6 + 11\text{H}^2\text{O}$. — Une solution concentrée de cobaltinitrite rouge de sodium s'échauffe par addition de cyanure de sodium solide et le liquide passe au jaune brun. Il se dépose ensuite des aiguilles microscopiques, très solubles dans l'eau, qui, après dessiccation sur le biscuit de porcelaine, sont brunes, soyeuses et explosives⁽⁴³⁶⁾.

Sulfocyanate de cobalt et de sodium $\text{Co}(\text{SCAz})^4\text{Na}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé est bleu et analogue au sel de potassium⁽⁵⁴²⁾.

Cobalticyanure de sodium et d'ammonium $\text{Co}^3(\text{CAz})^{12}\text{Na}^2(\text{AzH}^4)^4$. — Ce composé, finement cristallisé, a été obtenu par Weselsky⁽⁴⁹⁶⁾.

⁽⁵³⁴⁾ VORTMANN et PADBERG. Ber. Chem. Gesell. **22**-2567-1889. — ⁽⁵³⁵⁾ BILLMANN. Z. anal. Chem. **39**-284-1900. — ⁽⁵³⁶⁾ WALLROTH. B. Soc. Ch. (2)-**39**-516-1885. — ⁽³⁸⁷⁾ DEBRAY. C. R. **59**-40-1864. — ⁽⁵⁵⁸⁾ SCHWARZ. Z. anorg. Chem. **9**-258-1895. — ⁽⁵⁵⁹⁾ STANGE. Z. anorg. Chem. **12**-450-1896. — ⁽⁵⁶⁰⁾ LINDBOM. Ber. Chem. Gesell. **8**-122-1875. — ⁽⁵⁶¹⁾ CHASSEYANT.

Chlorure de cobalt et de lithium. — Le chlorure $\text{CoCl}^2 \cdot \text{LiCl} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, se présente en cristaux clinorhombiques bleu saphir, très déliquescents et dissociables par l'eau⁽⁵⁶¹⁾.

Sels de cobalt et de calcium. — Sous ce chapitre se rassemblent le cobaltisulfite $\text{Co}^2(\text{SO}^3)^6\text{Ca}^3 + x\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁶²⁾, corps amorphe, insoluble, à peine décrit, l'hypophosphite $\text{CoCa}^2(\text{PO}^2\text{H})^4 + 2\text{H}^2\text{O}$, en octaèdres rouges très altérables, formés par l'ébullition de l'oxalate de cobalt avec l'hypophosphite de calcium⁽⁵⁶³⁾. A noter également les cobalticyanures cristallisés de calcium et de potassium $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Ca}^2\text{K}^3 + 18\text{H}^2\text{O}$, de calcium et d'ammonium $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Ca}^2(\text{AzH}^4)^3 + 20\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁶⁶⁾.

Sels de cobalt et de strontium. — Le cobaltinitrite de strontium $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{Az}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SrO} + 11\text{H}^2\text{O}$, rouge grenat⁽⁵⁶⁴⁾, le cobalto- et le cobalticyanure, $\text{Co}(\text{CAz})^6\text{Sr}^3$ ⁽⁵⁶⁵⁾ et $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Sr}^3 + 20\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁶⁶⁾ correspondent exactement à leurs homologues du baryum. Il en est de même des sels bimétalliques suivants :

$\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Sr}^2\text{K}^2 + 18\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}(\text{Sr}^2(\text{AzH}^4)^2 + 20\text{H}^2\text{O})$ ⁽⁵⁶⁶⁾.

Cobaltites de baryum. — Le sesquioxyde de cobalt, ajouté peu à peu à un mélange de baryte hydratée et de chlorure de baryum fondus, se transforme après quelques heures en cristaux noirs qu'on extrait facilement de leur gangue par l'acide acétique faible. Suivant la température de la réaction, on obtient ainsi deux sels distincts. L'un $\text{CoO}^2 \cdot \text{BaO}$ est le cobaltite normal et se forme entre 1000 et 1100°; l'autre $2\text{CoO}^2 \cdot \text{BaO}$, se dépose au-dessous de cette température sous la forme de lamelles hexagonales noires⁽⁵⁶⁴⁾.

En préparant ces oxydes salins, Rousseau donna le premier la démonstration expérimentale de l'existence d'un acide cobalteux CoO^2 , mais l'hypothèse qui inspira son expérience est inacceptable. Considérant le sesquioxyde de cobalt lui-même comme un cobaltite $\text{CoO}^2 \cdot \text{CoO}$, il explique la formation du sel de baryum par un simple déplacement de CoO par BaO . Or, le sesquioxyde de cobalt perdant de l'oxygène à partir de 170° pour passer à l'état de Co^3O^4 , et le cobaltite de baryum ne se formant qu'au rouge, il est évident que le degré de l'oxyde, mis en expérience, n'a aucun rapport avec le résultat final.

Cobaltisulfite de baryum $\text{Co}^2(\text{SO}^3)^6\text{Ba}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$. — C'est un sel amorphe jaune rougeâtre, inattaquable par les acides, sauf l'acide sulfurique, précipité par addition de chlorure de baryum à la solution ammoniacale du cobaltisulfite d'ammonium normal⁽⁵⁶⁵⁾.

Cobaltinitrites de baryum⁽⁵⁶⁶⁾ — $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)^{12}\text{Ba}^5 + 14\text{H}^2\text{O}$. — Tables jaunes hexagonales, insolubles dans l'eau, peu stables, même à sec, résultant de l'action de l'acide nitreux sur le carbonate de baryum mis en suspension dans une solution de nitrite de baryum.

An. Ch. Ph. (6)-30-22-1893. — ⁽⁵⁶²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Progr. 12-293-1828. — ⁽⁵⁶³⁾ DESCAMPS. An. Ch. Ph. (5)-24-195-1881. — ⁽⁵⁶⁴⁾ ROUSSEAU. C. R. 109-64-1880. —

[H. COPAUX]

— $\text{Co}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{Az}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{BaO} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Dans la préparation précédente, la solution, filtrée avant saturation complète puis concentrée, abandonne ce sel en cristaux rouges oxydables à l'air et peu solubles dans l'eau.

Cobaltocyanure de baryum $\text{Co}(\text{CAz})^6\text{Ba}^2$. — Ce sel précipite à l'état cristallin en violet améthyste, lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution refroidie de chlorure de cobalt et de cyanure de baryum⁽⁵⁶⁵⁾.

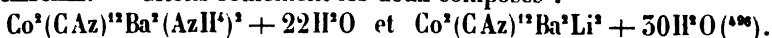
Cobaltocyanure de baryum $\text{Co}^3(\text{CAz})^{12}\text{Ba}^3 + n\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se prépare, soit en neutralisant l'acide cobaltocyanhydrique par le carbonate de baryte, soit en oxydant à l'air un mélange de sulfate de cobalt, cyanure de baryum et acide cyanhydrique. Il cristallise en prismes incolores, efflorescents, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et contient, suivant les auteurs, 20 ou 22 molécules d'eau⁽⁴⁹⁵⁻⁴⁹⁶⁾.

Il forme avec l'hydrate et le chlorure de baryum deux combinaisons assez singulières et bien cristallisées : $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Ba}^3 \cdot \text{BaO}^2\text{H}^2 + 17\text{H}^2\text{O}$, grands cristaux obtenus par évaporation dans le vide des liqueurs composantes, et $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Ba}^3 \cdot \text{BaCl}^2 + 16\text{H}^2\text{O}$, moins soluble que le précédent⁽⁴⁹⁶⁾.

Cobaltocobaltocyanure amorphe de baryum $\text{Co}^3(\text{CAz})^{14}\text{Ba} + 1,5\text{H}^2\text{O}$. — On obtient ce corps par addition de chlorure de baryum au cobaltocobaltocyanure monopotassique⁽⁴⁹⁷⁾.

Sulfocyanure de cobalt et de baryum $\text{Co}(\text{SCAz})^4\text{Ba} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé est analogue au sel de potassium⁽⁵⁴²⁾.

Cobaltocyanure de baryum et d'ammonium ou de lithium. — Citons seulement les deux composés :



Sels de cobalt et de terres rares. — Le cérium, le didyme et l'yttrium sont représentés par deux nitrates : $\text{CoAz}^2\text{O}^6 + \text{CeAz}^2\text{O}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$, hexagonal^(565 à 568), $3\text{CoAz}^2\text{O}^6 + 2\text{DiAz}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$, cristaux rouge groseille extrêmement déliquescents⁽⁵⁶⁹⁾, et un cobaltocyanure $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Yt}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$, précipité blanc amorphe, presque insoluble dans l'eau⁽⁵⁷⁰⁾.

Cobaltite de magnésium $\text{CoO}^2 \cdot \text{MgO}$. — Lorsqu'on humecte de la magnésie avec une solution de nitrate de cobalt, la masse desséchée, puis calcinée à très haute température, prend une coloration rose, due à la formation d'un cobaltite de magnésium. Pour isoler ce corps, Dufau calcine au four électrique Moissan un mélange intime et calculé de magnésie et d'oxyde de cobalt, puis reprend la masse par l'acide acétique. Le cobaltite $\text{CoO}^2 \cdot \text{MgO}$ reste sous la forme de cristaux grenat par transparence, gris métallique par réflexion, plus durs que la fluorine et de densité 5,06

⁽⁵⁶⁵⁾ LANGE. J. prakt. Chem. **82**-150-1861. — ⁽⁵⁶⁶⁾ HOLZMANN. J. prakt. Chem. **75**-355-1885. — ⁽⁵⁶⁷⁾ ZSCHIESCHE. J. prakt. Chem. **107**-87-1869. — ⁽⁵⁶⁸⁾ RAMMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. **6**-86-1875. — ⁽⁵⁶⁹⁾ FRERICHs et SMITH. An. Chem. Pharm. Lieb. **194**-351-1878. — ⁽⁵⁷⁰⁾ CLÈVE

à 20°. Extrêmement stables envers la chaleur, ils sont au contraire sensibles à l'action des réactifs; tous les acides et même l'ammoniaque les dissolvent plus ou moins complètement⁽⁵⁷¹⁾.

Sels de cobalt, de zinc et de cadmium. — Le zinc et le cadmium forment avec le cobalt de rares sels doubles : le chlorure $\text{CoCl}^2 \cdot 2\text{CdCl}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$ en gros prismes rouges⁽⁵⁷²⁾; le cobaltinitrite $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{Az}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{ZnO} + 11\text{H}^2\text{O}$ en cristaux noirs monocliniques⁽⁵⁷³⁾, le cobaltocobaltocyanure $\text{Co}^3(\text{CAz})^{11}\text{ZnII} + 3\text{H}^2\text{O}$, rose amorphe⁽⁵⁷⁴⁾.

Alliages de cobalt et d'aluminium. — Un alliage cristallin, de formule approximative $\text{Co}^3\text{Al}^{13}$, résulte de la fusion de 1 partie de cobalt avec 6 parties d'aluminium, suivie d'un épuisement à l'acide chlorhydrique faible⁽⁵⁷⁴⁾.

Aluminate de cobalt^(575 à 577) $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CoO}$. — L'alumine, humectée de nitrate de cobalt, puis calcinée, se colore en bleu, comme la magnésie se colore en rose, mais avec une facilité incomparablement plus grande. Aperçue par Wenzel au xviii^e siècle, cette matière colorante fut retrouvée par Thénard et porte généralement son nom. On l'appelle parfois outremer de cobalt, le plus souvent bleu Thénard.

L'aluminate de cobalt, dont les applications ont été indiquées déjà, fut isolé à l'état de pureté par Ebelmen, en fondant au four à porcelaine un mélange d'alumine, d'oxyde de cobalt et d'acide borique. Il se présente en cristaux octaédriques d'un bleu intense presque noir. Bien qu'il n'ait pas été analysé, son isomorphisme avec le spinelle laisse suffisamment prévoir sa composition⁽⁵⁷⁵⁾.

COBALTAMINES

DÉFINITION. — Conformément à l'ordre adopté dans cet ouvrage, certaines combinaisons ammoniacales du cobalt ont été décrites avec les sels dont elles dérivent. Ce sont : les composés « d'addition », du genre de $\text{CoCl}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$ et les sels doubles proprement dits, tels que $\text{Co}(\text{AzH}^3)^2\text{F}^2$; $\text{Co}(\text{AzH}^3)^2(\text{SO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$, etc.

Il reste à étudier une troisième catégorie de composés cobaltammoniés, aussi importants par leur nombre que par leur constitution spéciale et qu'on désigne sous le nom de sels de cobaltamines. Pratiquement, les sels de cobaltamines sont des corps colorés, cristallisés, résultant de l'action simultanée de l'ammoniaque, des sels ammoniacaux et d'un oxydant sur les sels de cobalt. Quant à leur constitution, on peut en donner un pre-

et HÖGGLUND. B. Soc. Ch. (2)-18-197-1872. — ⁽⁵⁷¹⁾ DUBAU. C. R. 123-239-1896. — ⁽⁵⁷²⁾ VON HAGER. J. prakt. Chem. 68-396-1856. — ⁽⁵⁷³⁾ VON HELMOLT. Z. anorg. Chem. 3-131-1892. — ⁽⁵⁷⁴⁾ BRUSCK. Ber. Chem. Gesell. 34-2753-1901. — ⁽⁵⁷⁵⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-22-226-1848. — ⁽⁵⁷⁶⁾ LOUVET. Inst. 17-206-1849. — ⁽⁵⁷⁷⁾ STEIN. J. prakt. Chem. (2)-3-428-

mier aperçu en disant que leur molécule est généralement divisible en deux parties distinctes. L'une, constituée par un atome de cobalt lié à six groupes AzH^3 partiellement substituables, forme un ensemble complexe, dont les éléments sont masqués à leurs réactifs ordinaires. L'autre ne renferme que des éléments normaux.

Désignons par X et Y des radicaux acides, tels que Cl, Br, AzO^2 , SO^2 , CO^2 , C^2O^4 , etc., et figurons cette division de la molécule en isolant entre parenthèses la partie complexe : les formules schématiques suivantes donneront une idée de la constitution de quelques séries :



Il est clair que le nombre des corps engendrés dans chaque série par le jeu des substitutions peut être considérable. Mais ce qui fait vraiment l'importance du sujet, c'est que les types de séries sont eux-mêmes fort nombreux et qu'ils possèdent des propriétés particulières qui font de leur ensemble un chapitre à part dans la chimie du cobalt. En certains cas, ces propriétés sont si complexes qu'on n'a pas encore réussi à classer toutes les cobaltamines dans un cadre unique et définitif.

Les premières recherches sur les cobaltamines. — La solubilité des sels de cobalt dans l'ammoniaque et les modifications de couleur de cette dissolution sous l'influence de l'air sont des faits assez frappants pour avoir été remarqués dès le début de l'histoire du cobalt^(47, 47 bis, 48 et 579). C'est en 1822 que Gmelin isola l'oxalate lutécobaltique, le premier sel de cobaltamine connu^(578, 631).

Trente ans après, le chlorure purpuréocobaltique $[ClCo(AzH^3)^5] X^2$, le sel le plus facile à préparer de toute la série, était découvert par Claudet^(579 a) et par Genth⁽⁵⁸²⁾ et, dans la même année (1851), Fremy publiait le premier mémoire d'ensemble sur les cobaltamines⁽⁵⁸⁰⁾. Il y faisait connaître, avec le chlorure récemment trouvé par Claudet, une vingtaine d'autres sels, dits lutéo, roséo et fuscocobaltiques. Le sujet ainsi créé se développe alors par une série d'observations et de travaux d'importance inégale^(581 à 597), au-dessus desquels se détachent ceux de Gibbs et Genth (1856)⁽⁵⁸³⁾, de F. Rose (1871)⁽⁵⁸⁶⁾ puis de Gibbs seul (1875)⁽⁵⁹⁷⁾.

1871. — ⁽⁵⁷⁸⁾ GMELIN. J. Chem. Ph. Schweig. **36**-256-1822. — ⁽⁵⁷⁹⁾ PFAFF. J. Chem. Ph. Schweig. **36**-525-1822. — ^(579 a) CLAUDET. Ph. Mag. (4)-**2**-253-1851; An. Ch. Ph. (5)-**33**-483-1851. — ⁽⁵⁸⁰⁾ FREMY. An. Ch. Ph. (3)-**34**-90-1852; (3)-**35**-257-1852; C. R. **32**-509-808-1851. — ⁽⁵⁸¹⁾ GREGORY. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-125-1853. — ^(581 a) GENTELE. J. prakt. Chem. **69**-129-1856. — ⁽⁵⁸²⁾ KUNZEL. J. prakt. Chem. **72**-209-1857. — ⁽⁵⁸³⁾ GENTH. An. Pharm. Chem. Lieb. **80**-275-1851. — ⁽⁵⁸⁴⁾ ROGOSKI. An. Ch. Ph. (3)-**41**-445-1854. — ⁽⁵⁸⁵⁾ GIBBS et GENTH. Researches on the ammonia-cobalt bases. Washington, 1856. — ⁽⁵⁸⁶⁾ BRAUN. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-453-1863; **127**-373-1863; **132**-35-1864; **138**-109-1866; **142**-50-1867; Untersuchungen ueber ammoniakal Kobaltverbind. Gottingen, 1862. — ⁽⁵⁸⁷⁾ HESSE. B. Soc. Ch. P. IV. **IV**-359-1862. — ⁽⁵⁸⁸⁾ GEUTNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **128**-157-1863. — ⁽⁵⁸⁹⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **121**-124-1862; **123**-1-53-1862; **126**-537-1863; C. R. **53**-410-1861. — ⁽⁵⁹⁰⁾ MILLS. Ph. Mag. (4)-**35**-245-1868. — ⁽⁵⁹¹⁾ MENDELEJEFF. Ber. Chem. Gesell. **3**-422-1870. — ⁽⁵⁹²⁾ GIBBS. Ber. Chem. Gesell. **3**-42-308-1870. — ⁽⁵⁹³⁾ BLONSTRAND. Ber. Chem. Gesell. **4**-41-711-1871. — ⁽⁵⁹⁴⁾ LEE. Ber. Chem. Gesell. **4**-789-1871. — ⁽⁵⁹⁵⁾ GIBBS. Ber. Chem. Gesell.

A cette époque, les cobaltamines forment un assez bel ensemble expérimental et deux points importants sont acquis : on sait qu'elles dérivent du sesquioxyde de cobalt et qu'elles se groupent en séries distinctes. Mais, malgré les recherches poursuivies en même temps sur les sels platinammoniés et sur les métalamines en général, on ignore par quel lien rationnel ces diverses séries pourraient être rattachées les unes aux autres. Les travaux de Jørgensen viennent combler cette lacune, en mettant en lumière deux propriétés particulières à ces combinaisons : la dissimulation de certains éléments et l'aptitude à la substitution. L'histoire des cobaltamines se confond désormais avec celle de leur constitution que nous allons examiner.

Les travaux de Jørgensen. — Dans son mémoire de 1851, Fremy avait observé que le chlorure purpurécobaltique n'abandonne la totalité de son chlore au nitrate d'argent que si l'on maintient le liquide en ébullition prolongée⁽⁵⁸⁰⁾. Une observation analogue avait été faite par Krok avec plus d'exactitude⁽⁵⁸⁰⁾. Jørgensen précisa définitivement les faits : lorsqu'on traite à froid le chlorure purpurécobaltique par l'acide sulfurique concentré, les deux tiers du chlore qu'il renferme sont exactement déplacés à l'état d'acide chlorhydrique et le produit de la réaction est un chlorosulfate dont le chlore n'est pas précipitable à froid par le nitrate d'argent⁽⁵⁸⁰⁾.

Ainsi, dans le chlorure purpurécobaltique, un tiers du chlore est dissimulé et accompagne le cobalt dans ses réactions. Peu de temps après, Jørgensen obtint des bromures et des nitrates, où le brome⁽⁶⁰⁰⁾ et le radical nitrique AzO^2 ⁽⁶⁰¹⁾ sont également masqués. Utilisant les formules schématiques alors introduites en chimie par Blomstrand⁽⁵⁸⁵⁾, il admit que ces radicaux dissimulés, qui semblent inséparables du métal, lui sont *directement liés*, tandis que les radicaux non dissimulés ne sont liés au métal que de loin et par l'intermédiaire des groupes $AzII^2$.

L'étude des rapports entre les sels lutéo⁽⁶⁰²⁻⁶⁰⁵⁾ et rosécobaltiques⁽⁶⁰⁴⁾ vint lui démontrer d'autre part que l'eau, dans ces combinaisons, est capable de remplacer partiellement l'ammoniac. Ces deux séries de sels présentent, en effet, des analogies si remarquables de formes cristallines, de solubilités et de réactions qu'on doit considérer leurs constitutions comme identiques^(605 a). Si donc, nous représentons les sels lutécobaltiques par la formule $Co^2(AzH^2)^{12}X^6, nH^2O$, les sels roséo devront être exprimés par $Co^2(AzH^2)^{10}(H^2O)^2X^6, nH^2O$.

Notons en passant que ce remplacement de l'ammoniac par l'eau, qui

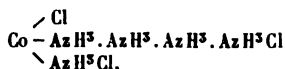
6-830-1875. — ⁽⁵⁸⁶⁾ F. ROSE. Untersuchungen ueber ammoniakal Kobaltverbindungen. Heidelberg. 1871. — ⁽⁵⁸⁷⁾ GIBBS. Proc. of Am. Acad. 10-32-1875; 11-1-1876. — ⁽⁵⁸⁸⁾ KROK. Lunds Univers. Årsskrift, 1870. — ⁽⁵⁸⁹⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-18-209-1878; (2)-15-419-1877. — ⁽⁶⁰⁰⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-19-40-1879; (2)-20-120-1879. — ⁽⁶⁰¹⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-23-27-253-1880. — ^(601 a) JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-25-417-1882. — ⁽⁶⁰²⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-30-1-1884. — ⁽⁶⁰³⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-35-417-1887. — ^(603 a) JØRGENSEN. J. prakt. Ch. (2)-29-409-1884. — ⁽⁶⁰⁴⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-31-49-262-1885. — ⁽⁶⁰⁵⁾ J. PETERSEN. Z. ph. Chem. 10-

passait alors pour très singulier, se manifeste d'une façon simple et frappante dans l'arséniate de cobalt hydraté (465).

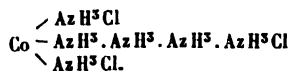
Il s'agissait maintenant de relier les uns aux autres les sels purpuréo et roséocobaltiques.

Le chlorure purpuréo $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{10}\text{Cl}^6$ et le chlorure roséo $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$ ayant même composition, à l'hydratation près, devaient, d'après les idées de l'époque, être absolument analogues. Or, Gibbs et Genth avaient observé qu'il n'en est pas ainsi : le chlorure purpuréo est insoluble et le chlorure roséo, soluble dans l'eau froide (585).

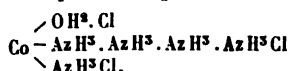
Les déterminations cryoscopiques de J. et E. Petersen (605, 605 a) ayant montré depuis que les cobaltamines renferment un seul atome de cobalt et non pas deux comme on l'écrivait autrefois, rassemblons ces diverses notions pour les exprimer en formules. Le chlorure purpuréo $\text{Co}(\text{AzH}^3)^5\text{Cl}^5$, renfermant un seul atome de chlore dissimulé, donc directement lié au métal, doit s'écrire :



Le chlorure lutéocobaltique $\text{Co}(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^5$, dont le chlore est intégralement précipitable à froid, aura pour formule rationnelle :

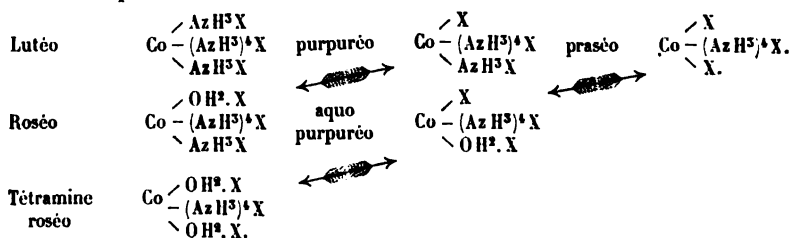


Et le chlorure roséo, construit sur le modèle du précédent ainsi qu'on l'a dit tout à l'heure, sera représenté par



Toutes ces formules, pour être assimilables à celles de la chimie du carbone, doivent supposer la pentavalence de l'azote et la tétravalence de l'oxygène.

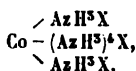
En remplaçant une seconde fois une molécule d'ammoniac par une molécule d'eau, nous arrivons à grouper quelques séries importantes et réelles en un tableau cohérent, où les termes placés dans l'ordre vertical offrent les plus grandes analogies, tandis que les flèches indiquent les tendances aux plus faciles transformations :



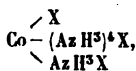
C'est pour fonder ou vérifier les notions précédentes que Jørgensen entreprit le travail expérimental considérable, dont nous verrons le détail par la description des cobaltamines. Il en a lui-même résumé la majeure partie dans un mémoire écrit en français, et présenté à l'académie royale de Danemark en 1894⁽⁶⁰⁵⁾.

Le système de Werner^(606 à 609 a). — Le problème était ainsi orienté, lorsque parut en 1893 un mémoire de Werner sur la constitution des combinaisons minérales et celle des métalamines en particulier⁽⁶⁰⁶⁾.

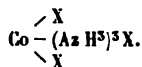
Jørgensen admet avec Blomstrand qu'un radical dissimulé est, par cela même, directement lié au métal. Si donc, partant d'un sel lutéocobaltique



nous passons, dit Werner, au sel purpuréo

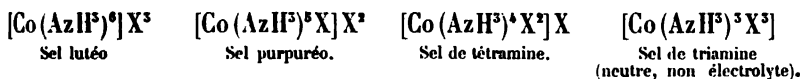


une nouvelle perte d'ammoniac doit logiquement nous conduire au sel



Or, l'expérience montre que dans ce dernier corps, $\text{Co}(\text{AzH}^3)^3\text{X}^3$, les trois radicaux négatifs sont dissimulés, ce qui est incompatible avec la théorie de Blomstrand-Jørgensen. Werner admet bien comme ses prédécesseurs que la dissimulation d'un atome ou d'un radical est due à sa liaison directe avec le métal, mais il fait observer, avec raison, que l'ammoniac aussi est dissimulé. Puisque, dans la molécule $\text{Co}(\text{AzH}^3)^3\text{X}^3$, les six radicaux sont dissimulés à leurs réactifs, c'est que le métal est capable de les fixer tous. Et cette aptitude à fixer six radicaux se maintient constante, malgré les mutations de la molécule; si nous éliminons de l'ammoniac, c'est à la condition de le remplacer par un autre radical, qui venant s'accoler au métal, prendra lui-même le caractère complexe.

En outre, du fait de l'introduction d'un radical nouveau, le groupe complexe a été modifié dans sa valence, qui peut devenir nulle, pour un certain degré de substitution. Exemple :



Enfin, dans ce dernier sel, remplaçons X par AzO^1 , puis introduisons un quatrième radical AzO^1 , électronégatif, le groupe complexe

Bull. Acad. Danemark, p. 1, 1895. — ⁽⁶⁰⁶⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 3-267-1895. — ⁽⁶⁰⁷⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 8-153-189-1895. — ⁽⁶⁰⁸⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 9-382-1895. — ⁽⁶⁰⁹⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 14-21-28-1897; An. Lieb. 322-261-1902. — ^(609 a) WERNER

deviendra lui-même électronégatif et capable de former un sel métallique $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^2(\text{AzO}^2)^4]\text{M}$.

Voilà deux faits additionnels que, d'après Werner, la théorie ancienne ne saurait expliquer.

De telles considérations s'appliquent à tous les métaux et, dans une molécule MX^n , les radicaux X peuvent être non seulement de l'ammoniac, mais encore de l'eau, du chlore, du cyanogène, du nitrosyle, etc.

Le nombre n varie avec les métaux; il est de 6 pour le rhodium, l'iridium, le cobalt, le nickel, le chrome, l'aluminium, le fer, ... de 4 pour le platine, l'étain, le titane, etc. Mais il est invariable pour un même métal, quels que soient son état ou sa valence.

Ceci est démontré par les sels de cobalt suivants, pour ne citer que ceux qui justifient le système de Werner :

Série du sesquioxyde	$\text{Co}(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^3$ chlorure lutéo.	$\text{Co}(\text{CAz})^6\text{K}^3$ Cobaltcyanure.	$\text{Co}(\text{AzO}^2)^6\text{K}^3$ Cobaltnitrite de potassium.
Série du protoxyde	$\text{Co}(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^3$ Chlorure de cobalt ammoniacal.	$\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^6\text{Cl}^3$ Chlorure de cobalt hexahydraté.	$\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^6\text{S}^2\text{O}^5$ Hyposulfite de cobalt.

Le nombre constant d'atomes ou de groupes d'atomes qui s'unissent directement à un atome de métal est désigné sous le nom d'indice de coordination.

Si de plus, nous figurons l'atome de cobalt par un solide à six sommets (octaèdre) occupés par les radicaux, les positions respectives des radicaux permettront de symboliser ou de prévoir les isoméries dont les cobaltamines offrent quelques exemples :

Nous nous contenterons de signaler cette conception sans la poursuivre. Le succès de son application aux sels de cobaltéthylénamines est encore discuté (608, 616, 628, 636, 639, 666, 673).

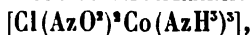
Ce brillant système, bien qu'il ne nous apprenne rien de nouveau sur les fonctions chimiques des corps, nous apporte une règle numérique très précieuse, si elle est exacte. Il nous permet, en introduisant un nouvel ordre dans les formules des combinaisons, d'établir entre elles des assimilations intéressantes. En ce qui concerne les cobaltamines, il a eu le mérite de les grouper mieux encore que ne l'avait fait Jørgensen et de susciter d'importantes recherches expérimentales, aussi bien de la part de Werner que de son contradicteur. Malheureusement, la règle de la coordination est loin d'être infallible.

Jørgensen, en défendant sa propre théorie contre les critiques de Werner, a montré comment elle était capable de s'appliquer à tous les sels de cobaltamines, anciens ou récemment découverts, à la condition de n'envisager que des combinaisons effectivement connues et isolées (610). Il nous est impossible de le suivre dans cette discussion de

détail. En revanche, il a relevé bien des points faibles dans la théorie de la coordination. Et d'abord, il n'est pas difficile de trouver des sels où le nombre des radicaux est supérieur à l'indice de coordination. Pour nous en tenir au cas du cobalt, le sulfate ordinaire $\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^7\text{SO}^4$ en est un exemple. Sans doute, Werner l'écrit sous la forme $\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^6(\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O})$. Mais comment interpréter les cas inverses, tels que $\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^3\text{Cl}^2$, $\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^3\text{Az}^2\text{O}^6$, $\text{Co}(\text{AzH}^3)^4\text{Cl}^2$, $\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^5\text{I}^2\text{O}^6$ et tant d'autres, où le nombre des radicaux est inférieur à l'indice?

Même parmi les cobaltamines simples, fort bien adaptées au système de Werner, puisqu'elles en sont l'origine, il existe d'importantes exceptions. Ainsi : $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$; $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]\text{C}^2\text{O}^4$ et surtout l'importante série des sels carbonato et oxalatotétramines $[\text{C}^2\text{O}^4\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{X}$ et $[\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{X}$.

Autre objection : le chlorure dinitrotriaminecobaltique



qui appartient au type non électrolyte de Werner $\text{M}(\text{AzH}^3)^3\text{X}^3$, conduit fort bien le courant, de même que certains sels platinammoniés analogues.

— En définitive, nous avons actuellement deux modes d'interprétation des cobaltamines. L'un, spécial aux amines métalliques, se fonde sur l'invariabilité de la valence. Analogue à la notation organique, il se contente d'accommoder la structure atomique des combinaisons aux données de l'expérience. L'autre, sans nier la valence, l'assujettit à la notion plus vaste de coordination invariable qu'il impose à l'expérience.

Nous devons au premier système des classements particuliers, mais basés sur des raisons vraiment chimiques, au second, un ordre plus général, mais surtout numérique. C'est assurément le dernier, celui de Werner qui l'emporte actuellement en faveur, parce qu'il établit un rapprochement inattendu entre des espèces toujours mal classées, telles que les amines métalliques, les hydrates et les combinaisons dites moléculaires. On ne peut oublier cependant les exceptions qu'il comporte.

Ce défaut de rigueur, passable pour une théorie particulière, ne l'est plus pour une doctrine générale et le moins qu'on puisse dire du système de Werner, c'est qu'il est incomplet.

Classification des sels cobaltammoniés. — Suivant l'avis de Jørgensen lui-même, cet exposé sera divisé en trois parties, correspondant à divers degrés d'oxydation du cobalt.

I. Cobaltoamines dérivées du protoxyde.

II. Cobaltamines dérivées du sesquioxyde.

III. Cobaltamines polymétalliques, renfermant, dans une même molécule, plusieurs atomes de métal reliés par l'oxygène ou par un groupe AzH . Le cobalt s'y trouve à l'état trivalent et parfois tétravalent; encore n'a-t-on pu le vérifier que dans un petit nombre de cas.

I. — COBALTOAMINES

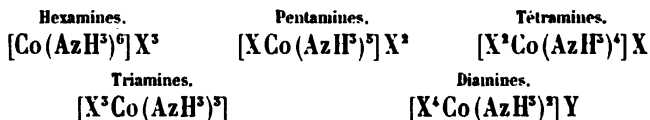
Les termes de cette série peu importante ayant été décrits avec les sels simples dont ils dérivent, il suffira de rappeler leurs formules :



Ils s'obtiennent soit par fixation directe de l'ammoniac sec sur le sel anhydre, soit par précipitation ou digestion avec l'ammoniaque concentrée à l'abri de l'air et il n'est probablement aucun sel de cobalt qui ne puisse former de tels composés. Ce sont des corps cristallins, généralement colorés en rose pâle et dissociables par l'eau pure. La seule action de la chaleur suffit même à ramener les sels ammoniacaux anhydres à l'état de sels simples. C'est par pure spéculation théorique qu'on les assimile aux cobaltiamines, généralement très stables.

II. — COBALTIAMINES

DIVISION. — Les cobaltiamines seront classées dans l'ordre décroissant de leur teneur en ammoniac :



Chaque groupe sera partagé à son tour en autant de subdivisions que la nature des radicaux dissimulés le comportera.

Il faut observer à ce propos que la valence du groupement complexe $[\text{Y}^n \text{Co}(\text{AzH}^3)^m]$ varie avec le nombre et la valence des radicaux Y, suivant une règle observée par Werner et qui se vérifie très exactement : la valence totale du complexe est égale à celle de l'atome de cobalt, c'est-à-dire trois, diminuée de la somme des valences des radicaux substituants, ni l'eau ni l'ammoniac n'intervenant dans ce calcul.

NOMENCLATURE. — La nomenclature adoptée est celle de Werner, basée sur les conventions suivantes^(610 a) :

a) Tous les noms dérivés de la couleur des sels (lutéo, roséo, purpuréo, praséo, crocéo, etc.), bien qu'ils offrent souvent l'avantage d'être plus frappants et plus courts, sont exclus en principe. En effet, certaines combinaisons de rhodium et d'iridium, exactement constituées sur le modèle des cobaltiamines, sont jaunes ou incolores.

b) Tous les atomes ou groupes d'atomes sont inscrits dans la parenthèse et avant le métal, lorsqu'ils sont dissimulés, hors de la parenthèse, lorsqu'ils sont normaux.

c) En ce qui concerne l'appellation verbale, les groupes AzH^3 et OH^2 portent les noms particuliers de *amine* et *aquo*, afin de montrer qu'ils jouent dans ces combinaisons un tout autre rôle que l'ammoniaque et l'eau normales. A ces noms, de même qu'à ceux des radicaux dissimulés, seront adjoints les préfixes convenables, di, tri, etc. Exemples :

$[\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O}.\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{Cl}$. — Chlorure dichloroaquatriaminécobaltique.

$[\text{CO}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{AzO}^2$. — Nitrate carbonatopentaminécobaltique.

$[\text{Cl}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{SO}^2\text{H}$. — Sulfate dichlorotétraminécobaltique.

Il convient d'ajouter que les auteurs étrangers écrivent généralement *ammine* et non *amine* afin de rappeler la différence qui existe entre ces corps et les amines organiques. Mais, dans l'état du sujet, aucune confusion ne nous paraît possible.

Un certain nombre de sels, surtout parmi les triamines et les cobaltamines complexes, ont une composition spéciale qui échappe à la nomenclature précédente ; ils seront désignés sous des noms approximatifs.

OBSERVATIONS. — De même que les composés organiques, complexes eux aussi au sens minéral du mot, les cobaltamines ne se forment généralement pas suivant une équation simple. Autrement dit, l'action mutuelle des réactifs aboutit non pas à un corps unique, mais à un mélange de corps en état d'équilibre. Presque tous les auteurs ont établi, pour chaque cas particulier, les meilleures conditions opératoires et le rendement obtenu. Jørgensen, a spécialement rassemblé dans l'un de ses mémoires les modes de préparation les plus avantageux ⁽⁶¹²⁾. Ces détails ne seront pas reproduits.

Les constantes cristallographiques d'un assez grand nombre de sels de cobaltamines ont été révisées récemment par Jaeger ^(610 b).

SELS DE COBALTHEXAMINES $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{X}^3$

Les sels de cobalthexamine ou lutéocobaltiques se forment, en même temps que les sels pentamine-purpuréo, par oxydation d'un mélange de sels de cobalt et d'ammonium dissous dans l'ammoniaque, puis neutralisation par un acide de la liqueur ammoniacale oxydée. L'oxydant peut être choisi d'une façon arbitraire : oxygène de l'air, permanganate alcalin, sel d'argent, etc., mais le peroxyde de plomb est particulièrement favorable ⁽⁶²¹⁾.

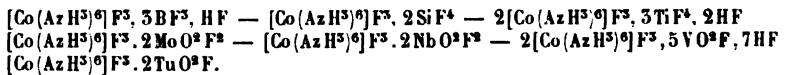
Ces corps, généralement solubles et bien cristallisés, de couleur jaune ou bronzée, se décomposent à sec au-dessus de 100° , très peu par ébullition de leur solution neutre, moins encore en solution acide, mais entièrement avec les alcalis. De leurs liqueurs froides, ils reprécipitent à l'état cristallin par addition d'acides concentrés et sont décomposés par le sulfure d'ammonium, avec dépôt de sulfure de cobalt.

Ils sont caractérisés par les précipités jaunes et cristallins qu'ils forment avec l'acide nitrique, le pyrophosphate de sodium, le chloromer-

240-1900. — ⁽⁶¹²⁾ JØRGENSEN. Z. anorg. Ch. 17-455-1898. — ⁽⁶¹³⁾ JØRGENSEN. Z. anorg. Chem.

curate de sodium et le mélange d'acide sulfurique et de chlorure de platine. Leur constitution se prête à une comparaison très remarquable avec les sels alcalins. Ainsi, l'hydrate lutéocobaltique, connu seulement en solution et formé par déplacement du sulfate à l'aide de la baryte, possède une réaction alcaline énergique et attire l'acide carbonique de l'air⁽⁵⁸⁵⁾. Les fluosels lutéocobaltiques se rapprochent des fluosels correspondants de potassium. En un mot, le radical $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{F}^3$ se montre comparable à l'atome métallique K, tout comme le radical AzH^3 .

Fluorhydrate de fluorure $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{F}^3 \cdot 3\text{HF}$. — Par dissolution du carbonate lutéocobaltique dans l'acide fluorhydrique, puis concentration, ce sel se dépose en cristaux jaune orangé, très solubles dans l'eau et perdant 3HF à 105° . Il s'unit à divers fluorures pour former des fluosels cristallins, jaunes et peu solubles :



La comparaison cristallographique de ces corps avec les fluorures de potassium n'a malheureusement pu être faite, en raison de la petitesse des cristaux⁽⁶¹¹⁾.

Chlorure $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl}^3$. — Le chlorure hexamine ou lutéocobaltique se forme en même temps que le chlorure pentaminepurpuréo en saturant par l'acide chlorhydrique une liqueur de chlorure de cobalt traitée à la fois par l'ammoniaque, le chlorhydrate d'ammoniaque et l'oxygène de l'air. Aussi est-il un des premiers sels connus dans l'histoire des cobaltamines^(580, 583, 590, 586, 589).

Le meilleur moyen de le préparer consiste à faire digérer au bain-marie, en vase clos, le chlorure purpuréo commercial avec 10 parties d'ammoniaque à 20 pour 100 et 0,8 partie de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure d'hexamine cristallise par refroidissement et se purifie par recristallisation dans l'ammoniaque tiède à 5 pour 100⁽⁶¹²⁻⁶¹³⁾. Pour éliminer les traces de sel purpuréopentamine mélangées à ce chlorure, il suffit de soumettre sa dissolution neutre à une ébullition prolongée. Le sel purpuréo se décompose avec dépôt d'oxyde noir, tandis que le sel lutéo reste intact⁽⁶²¹⁾.

Ce corps se présente en cristaux monocliniques orangé, de densité 1,701 à 20° . Il est stable à 150° et se dissout dans 17 parties d'eau à $10-12^\circ$. L'eau chaude le décompose avec élimination d'hydrate de sesquioxyde. L'acide chlorhydrique concentré ne réagit pas sur lui, même sous pression⁽⁶⁰⁵⁾, mais il précipite sa dissolution aqueuse, comme le font les acides sulfurique, nitrique et l'alcool. Les alcalis le décomposent très rapidement. Ses réactifs particuliers sont l'acide fluosilicique, les chlorures d'or, de mercure et de platine, avec lesquels il forme des combinaisons insolubles décrites dans cette même série^(614 à 616).

Le *bromure* $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Br}^3$ en tables orthorhombiques, jaunes et brillantes ^(605 à 617) et l'*iodure* $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{I}^3$, en cristaux orangés, précipitent par addition au chlorure lutéo de bromure ou d'iodure de potassium.

Le *chlorate* $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6](\text{ClO}^3)^3 + \text{H}^2\text{O}$, explosif, s'obtient en brillantes aiguilles de plusieurs centimètres de long, lorsqu'on traite le chlorure lutéo par le chlorate de soude, puis qu'on fait recristalliser dans l'eau chaude ⁽⁶²¹⁾.

Le *perchlorate* $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6](\text{ClO}^4)^3$ résulte de l'oxydation, par le permanganate de sodium et l'ammoniaque, d'un mélange de perchlorates de cobalt et d'ammonium. Il se présente en cristaux jaunes monocliniques, explosifs, et peut former un chloroperchlorate rhomboédrique $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl}(\text{ClO}^4)^2$ ^(621 et 636).

Un *chlorosulfite* $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{SO}^2\text{Cl} + 3\text{H}^2\text{O}$ en cristaux jaunes s'obtient par réaction de l'acide sulfureux sur le chlorure ⁽⁶¹⁸⁾.

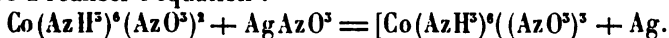
Sulfate $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]^2(\text{SO}^4)^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Le sulfate cobaltoammonique, traité par le peroxyde de plomb, en présence d'un excès d'ammoniaque, se transforme en sulfate lutéocobaltique précipitable par l'alcool ⁽⁶²¹⁾. Ce sel cristallise en prismes orangés dimorphes, peu solubles dans l'eau froide, aisément dans l'eau chaude et décomposés par l'acide sulfurique étendu et chaud. A 100°, il perd 4H²O, puis, à température plus élevée, se transforme plus ou moins profondément en sulfates cobalteux et purpuréocobaltique. Il forme avec les sulfates de cérium, de lanthane et de thallium, des sels doubles cristallisés.

Ses réactions spécifiques sont la formation d'un sulfatochloroplatinate jaune, par le chlorure de platine et d'un précipité jaune soyeux de fluosilicate, par l'acide fluosilicique ^(580, 581 a, 583, 585, 597, 603, 613, 619).

Chlorosulfate $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{SO}^4\text{Cl} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, préparé par Klobb, cristallise en prismes orthorhombiques, extrêmement voisins du prisme quadratique ⁽⁵³⁰⁾. Il existe aussi sous la forme anhydre ^(584, 585, 589, 596).

Sulfatopersulfate $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]^2(\text{SO}^4)^2\text{S}^2\text{O}^8$. — Une dissolution de sulfate de cobalt dans l'ammoniaque à 10 pour 100, additionnée de persulfate d'ammoniaque et maintenue pendant 24 heures à l'abri de l'air, dépose cette singulière combinaison en tables jaunes orthorhombiques, très peu solubles et très stables envers l'eau bouillante ⁽⁶¹²⁾.

Nitrate $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6](\text{AzO}^3)^3$. — Le chlorure lutéo en solution aqueuse est converti en nitrate par addition d'acide nitrique et d'alcool. Un autre procédé très élégant, dû à Jacobsen, consiste à traiter les nitrates de cobalt, d'ammoniaque et d'argent par un excès d'ammoniaque, de manière à réaliser l'équation :



Z. ph. Chem. **14**-511-1894. — ⁽⁶¹⁶⁾ WERNER et HERTY. Z. ph. Chem. **38**-552-1901. — ⁽⁶¹⁷⁾ WERNER et MIOLATI. Z. ph. Chem. **12**-35-1893. — ⁽⁶¹⁸⁾ VORTMANN et MAGDEBURG. Ber. Chem. Gesell. **22**-2630-1889. — ⁽⁶¹⁹⁾ WING. Am. J. Sc. (2)-**49**-365-1870. — ⁽⁶²⁰⁾ KLOBB. C. R.

Tout l'argent se dépose quantitativement et l'on retrouve, à l'état de nitrate lutéo, 84 pour 100 du cobalt employé ⁽⁶²¹⁾.

Ce nitrate cristallise en tables quadratiques ayant l'aspect de l'or mussif, violemment décomposées par la chaleur, peu solubles dans l'eau (une partie de sel pour 60 parties d'eau à 15°) ^(601, 612) et peu dissociées en solution ⁽⁶²²⁾. En présence d'un excès d'acide nitrique, la dissolution de nitrate lutéo précipite à froid des aiguilles orangées de nitrate acide $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6](\text{AzO}^2)^2\text{AzO}^2\text{H}$ ⁽⁶²³⁾.

— Il existe, en outre, divers phosphates $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6\text{PO}^4] + 4\text{H}^2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]_2(\text{PO}^4\text{H}^3)^3 + 4\text{H}^2\text{O}$ ^(606, 605) et des pyrophosphates simples ou doubles ^(607, 605, 624, 625).

Le carbonate $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]_2(\text{CO}^3)^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ est un sel soluble, formé par double échange entre le chlorure lutéo et le carbonate d'argent; il cristallise en prismes orthorhombiques de couleur blonde ⁽⁶²⁶⁾.

Le carbonate acide $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]_2(\text{CO}^3)^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en prismes monocliniques rouge brun, lorsqu'on traite le précédent par l'acide carbonique ⁽⁶²⁸⁾.

L'oxalate $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]_2(\text{C}^2\text{O}^4)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ est un précipité jaune rougeâtre insoluble dans l'eau ^(626, 631).

Il faut citer encore plusieurs sulfocyanures simples ou doubles ⁽⁶¹¹⁾, un cobaltisulfite ^(622, 627), un cobaltinitrite $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6] \cdot \text{Co}(\text{AzO}^2)^2$, jaune, microcristallin et presque insoluble ^(628, 612), un permanganate $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{MnO}^4$ en octaèdres noirs ⁽⁶²⁹⁾ et ses dérivés :

$[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6] \cdot \text{Cl}^1\text{MnO}^4$; $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Br}^2\text{MnO}^4$; $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{MnO}^4$, en lames hexagonales ⁽⁶³⁰⁾, les chloromercurates $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl}^3\text{HgCl}^2$ et $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl}^3\text{I}^2\text{HgCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$, l'un, rouge orangé, l'autre jaune, tous deux très difficilement solubles et obtenus par précipitation, le chlorurate jaune et grenu $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl}^3\text{AuCl}^2$, enfin divers chloroplatinates dont la composition dépend de l'excès du réactif et de l'acidité du milieu $[(\text{Co}(\text{AzH}^3)^6)\text{Cl}^3]_2(\text{PtCl}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl}^3\text{PtCl}^4 + 0,5\text{H}^2\text{O}$;
 $[(\text{Co}(\text{AzH}^3)^6)\text{Cl}^3]_2\text{PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ ^(635, 634, 605).

SELS DE COBALTPENTAMINES

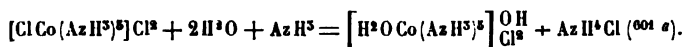
Les sels de cobaltpentamines dérivent théoriquement des sels d'hexamine, par disparition d'une molécule d'ammoniac et incorporation d'une molécule d'eau ou de radical acide. Suivant l'un ou l'autre cas, on distingue deux groupes importants : les sels aquo ou roséopentamine $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{X}^2$ et les sels purpuréopentamine $[\text{YCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{X}^2$.

En pratique, on n'extrait pas directement les pentamines des hexa-

131-1505-1900; Recherches sur les comb. ammoniocobaltiques. Thèse de pharmacie. Nancy. — ⁽⁶²¹⁾ JACOBSEN. B. Acad. Roy. Danemark 574-1899. — ⁽⁶²²⁾ WERNER et MIOLATI. Z. ph. Chem. 24-237-1896. — ⁽⁶²³⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2) 44-64-1891. — ⁽⁶²⁴⁾ VORTMANN. Ber. Chem. Gesell. 2181-1878. — ⁽⁶²⁵⁾ PORUMBARU. C. R. 93-542-1881; 94-954-1880. — ⁽⁶²⁶⁾ ALVISI et MILLOSEVICH. Gazzet. ch. ital. 34-II-285-1901. — ⁽⁶²⁷⁾ GEUTNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 128-157-1865. — ⁽⁶²⁸⁾ JØRGENSEN. Z. anorg. Chem. 5-147-1895. — ⁽⁶²⁹⁾ KLOBB. C. R. 103-584-1886. — ⁽⁶³⁰⁾ KLOBB. B. Soc. Ch. (2) 48-241-1887.

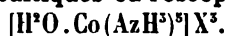
mines. Tandis que, dans la série du chrome, le chlorure lutéochromique donne quantitativement du chlorure chloropentaminechromique, sous l'action de l'acide chlorhydrique⁽⁶⁰²⁾, il n'en est pas de même pour le cobalt.

Par contre, on passe sans difficulté d'une classe de pentamines à l'autre. Ainsi, le chlorure chloropurpuréo, bouilli avec l'ammoniaque étendue, donne le chlorure roséo basique :



Traités à froid par les hydracides, les sels roséo basiques passent à l'état de sels roséo normaux, mais avec les hydracides chauds, ces derniers subissent la transformation inverse et retournent aux sels purpuréo. Suivant la nature de l'acide choisi, on obtiendra ainsi les différents types chloro, bromo, nitro, etc., purpuréocobaltiques^(604, 641).

Sels aquopentaminocobaltiques ou roséopentaminocobaltiques



La substitution d'une molécule d'eau à une molécule d'ammoniaque dans le complexe $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]$ a pour effet d'engendrer des sels, dits aquo ou roséopentaminocobaltiques, intermédiaires par leurs propriétés entre les sels hexamine et les sels purpuréopentaminocobaltiques. Ils se rattachent aux premiers par la trivalence du complexe $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]$ et surtout par l'étroite analogie de formes cristallines, de solubilités et de réactions, mise en évidence par Jørgensen (voy. p. 211).

D'un autre côté, ils se convertissent en sels purpuréo avec une extrême facilité sous l'action des acides concentrés ou de la chaleur seule; réciproquement, pour obtenir les sels aquopentamine, il suffit de traiter les sels purpuréo par l'ammoniaque étendue et chaude. C'est ainsi qu'on prépare un oxalate roséo qui, en présence des acides convenables, donnera tous les dérivés de la série. Physiquement, les sels aquopentamine sont des combinaisons rouge ponceau, dichroïques, bien cristallisées, beaucoup plus solubles dans l'eau que les sels purpuréo. Cependant, à l'époque où ces deux séries furent découvertes par Fremy⁽⁵⁸⁰⁾, leur distinction était assez délicate pour que Gibbs, après les avoir scindées en 1856⁽⁵⁸⁵⁾, les ait à nouveau confondues en 1875⁽⁵⁹⁷⁾.

Les meilleurs réactifs du groupe sont le pyrophosphate de soude (précipité rose pâle), le chlorure de platine en liqueur légèrement sulfurique (précipité rouge cinabre), et le ferricyanure de potassium. Les isoméries que Vortmann⁽⁶⁴⁵⁾ avait cru établir entre les sels roséo n'ont pu être vérifiées ni par Jørgensen, ni par Werner.

Chlorure $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{Cl}^2$. — Le chlorure roséopentaminocobaltique peut se préparer en faisant digérer le chlorure purpuréo avec de

— (581) SØRENSEN. Studier over Kobaltidoxalater. Copenhagen, 1809. — (582) SØRENSEN. Z. anorg. Chem. 5-369-1894. — (583) CARSTANJEN. De connubiis ammoniaco-cobalticis. Berlin, 1861. — (585) TERREIL. C. R. 62-130-1866. — (590) SMITH et KELLER. Ber. Chem. Gesell.

l'ammoniaque étendue et chaude, mais il est plus commode de traiter l'oxalate aquopentamine par l'acide chlorhydrique, essorer et laver à l'alcool⁽⁶¹²⁾. C'est une poudre dichroïque rouge brique, devenant anhydre à 100° en se convertissant en chlorure purpuréo. Il se dissout dans 4,8 parties d'eau à 10° et retourne à l'état de chlorure purpuréo au sein de sa dissolution froide; il est fort peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré (1/1000)^(585, 590, 596, 599, 604-605, 614, 622, 627).

Le bromure et l'iodure cristallisent en octaèdres microscopiques rouges^(600, 604, 614); le sulfite $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]^2(\text{SO}^2)^3 + \text{H}^2\text{O}$, se présente en feuillets jaune brun, difficilement solubles dans l'eau froide^(618, 647) et forme un sel double sodique brun clair $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5](\text{SO}^2\text{Na})^3$ ⁽⁶¹⁸⁾; le dithionate $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{S}^2\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en tables rhomboïdales cramoisies, peu solubles dans l'eau^(604, 646).

Le sulfate $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]^2(\text{SO}^4)^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ est quadratique et soluble dans 94,6 parties d'eau à 17°,2. Chauffé un peu au-dessous de 100°, il perd 3 molécules d'eau sans changer de caractère chimique, puis une quatrième en passant à l'état de sulfate purpuréo^(586, 604, 612). Il forme, par addition d'acides, des sels mixtes anhydres et cristallisés, chloro, bromo, iodo, nitrosulfates, et un sulfate acide de formule extrêmement compliquée^(580, 601).

Moins stable que le sulfate, le nitrate roséo $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5](\text{AzO}^3)^3$ se convertit lentement à froid, immédiatement à 100°, en nitrate purpuréo. C'est un sel rouge, quadratique, soluble dans 10 parties d'eau à 15°^(601, 604, 612, 623).

Il faut également citer deux phosphates, l'un basique $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{OH} \cdot \text{PO}^4\text{H} + \text{H}^2\text{O}$, en prismes rouge sombre, insolubles dans l'eau, l'autre neutre $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]^2(\text{P}^4\text{O}^{10})^3 + 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁶⁰⁴⁾, un pyrophosphate neutre $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]^4(\text{P}^2\text{O}^7)^3 + 12\text{H}^2\text{O}$ et son sel double sodique^(586, 601, 604, 625), un pyrophosphate acide $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{P}^2\text{O}^7\text{H}$, complètement insoluble⁽⁶⁰³⁾, un carbonate incristallisable et fortement alcalin, formé par réaction des nitrate et carbonate d'argent sur le chlorure purpuréo-pentamine⁽⁵⁹⁹⁻⁶⁰⁰⁾.

— Pour obtenir l'oxalate, point de départ des principaux dérivés, on fait digérer le chlorure purpuréopentamine avec de l'ammoniaque étendue, au bain-marie, on précipite la liqueur filtrée par un excès d'acide oxalique froid, additionné d'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate roséo est purifié de l'oxalate lutéo qu'il renferme par redissolution dans l'ammoniaque froide et reprécipitation par l'acide oxalique^(612, 641).

En saturant d'acide sulfureux une liqueur ammoniacale de chlorure purpuréo, Geuther a obtenu un cobaltisulfite jaune brun, pulvérulent $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5](\text{SO}^2)^3\text{Co} + 3\text{H}^2\text{O}$; le caractère roséo de cette combinaison est incertain^(618, 627).

Le cobalticyanure $[\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{Co}(\text{CAz})^6$ précipite en beaux cristaux

rouges, lorsqu'on traite le chlorure roséo par le cobalticyanure de potassium, en liqueur faiblement acide^(604, 618).

Il existe divers chloroplatinates : l'un, rouge brun et dimorphe, $[H^2O.Co(AzHF)^5]^2(PtCl^6)^3 + 6H^2O$, l'autre, prismatique $([H^2O.Co(AzHF)^5]Cl.(PtCl^6)^2 + H^2O$, et le troisième, rouge brique $([H^2O.Co(AzHF)^5]Cl^2.PtCl^6 + 2H^2O$. Les deux derniers sont dissociables par l'eau^(588, 597, 604). Deux bromoplatinates $[H^2O.Co(Az^2H^3)^5]Br.PtBr^6 + H^2O$, rouge sombre, hexagonal et $[H^2O.Co(AzH^3)^5]^2.3PtBr^6 + 4H^2O$, quadratique, précipitent par addition au chlorure roséo de bromoplatinate de sodium et de bromure de platine⁽⁶⁰⁴⁾.

Sels pentaminecobaltiques proprement dits ou purpuréopentaminecobaltiques $[YCo(AzH^3)^5]X^2$ ou $[YCoAzH^3]^b]X$.

Les sels pentaminecobaltiques se partagent en autant de groupes distincts, qu'on y peut introduire de radicaux acides Y différents. La valence du complexe étant modifiée par celle du radical Y (voy. page 216), il en résulte pour ces combinaisons, au moins deux formules génériques différentes.

Ce sont des corps cristallisés, rouge pourpre, sauf les sels nitropentamine $[AzO^2Co(AzHF)^5]X^2$, dont la couleur est jaune brun.

SELS CHLOROPENTAMINECOBALTIQUES $[ClCo(AzH^3)^5]X^2$.

Chlorure $[ClCo(AzHF)^5]Cl^2$. — Ce chlorure, découvert presque en même temps par Claudet^(579 bis), Genth⁽⁵⁸⁵⁾ et Freymy⁽⁵⁹⁰⁾ se rencontre presque inévitablement dans la manipulation des cobaltamines; il a reçu tour à tour les noms de *purpuréocobaltique*, *chloropurpuréocobaltique*, enfin *chloropentaminecobaltique*. Il s'obtient en sursaturant par l'acide chlorhydrique une solution ammoniacale de chlorures de cobalt et d'ammonium exposée à l'air (voy. page 155). Le rendement est d'autant plus élevé que la concentration des réactifs est plus grande et l'oxydation plus prolongée; il n'est d'ailleurs jamais total et c'est bien à tort que Terreil a proposé d'utiliser ce corps au dosage du cobalt⁽⁶²⁸⁾.

Un autre mode de préparation établi par Sørensen consiste à transformer le chlorure tétraminecobaltique en chlorure roséopentamine par l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure roséo en chlorure purpuréo par addition d'acide chlorhydrique⁽⁶³²⁾.

Le sel étant toujours souillé de chlorure d'hexamine, il faut, pour l'obtenir pur, le redissoudre dans l'ammoniaque à 2 pour 100, filtrer, puis ajouter du pyrophosphate de soude et un grand excès d'ammoniaque concentrée. Le sel d'hexamine précipite peu à peu à l'état de pyrophosphate double, et, dans le liquide filtré, le chlorure purpuréo est régénéré par addition d'acide chlorhydrique⁽⁶¹³⁾.

C'est un corps dichroïque, rouge violacé lorsqu'il est en poudre cristalline, presque noir quand ses cristaux sont plus volumineux. Il est orthorhombique, isomorphe avec le sulfate aquopentamine⁽⁶³⁴⁾ et de

⁽⁶³⁰⁾ WERNER et GRUEGER. Z. anorg. Chem. 16-403-1898. — ⁽⁶³¹⁾ VORTMANN. Ber. Chem. Gesell.

densité 1,802 à 25°. Lorsqu'on le chauffe, il perd facilement de l'ammoniac; à 250°, il est converti en chlorure double de cobalt et d'ammonium et passe enfin à l'état de chlorure simple, à température voisine du rouge ⁽⁵⁸⁴⁾. L'hydrogène le ramène au rouge à l'état de cobalt métallique et cette opération est le plus sûr moyen d'obtenir du métal pur. Il est fort peu soluble dans l'eau (1 pour 250 à 12°) ⁽⁶¹²⁾ et sa dissolution se décompose à l'ébullition avec perte d'ammoniaque et dépôt d'hydrate de sesquioxyde. Les liqueurs fortement chlorhydriques ou chargées de chlorhydrate d'ammoniaque ne le dissolvent pas du tout. L'ammoniaque étendue le dissout mieux que l'eau pure; en réalité, elle l'altère et le fait passer peu à peu à l'état de sel roséo plus soluble. Quant aux alcalis fixes, ils le décomposent de la même manière que l'eau, mais plus rapidement. Le nitrate d'argent précipite à froid les deux tiers du chlore, à chaud la totalité ⁽⁶¹⁵⁾. L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide sulfurique, le zinc en liqueur acide ⁽⁵⁸⁶⁾ le décomposent à froid ou à chaud.

Enfin, ce sel en dissolution forme un grand nombre de combinaisons, doubles avec les chlorures métalliques lourds, antimoine, bismuth, étain, mercure, platine ^(588, 579 a, 599, 601, 597, 635).

Le bromure $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{Br}^2$ et l'iodure $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{I}^2$ ne diffèrent du chlorure que par une solubilité plus grande. Ce dernier s'unit à l'iode en solution iodhydrique pour donner un période en longues aiguilles brunes, instables ^(599, 579 a, 622).

Le sulfate $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5](\text{SO}^4) + 2\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en traitant le chlorure purpuré sec par une quantité mesurée d'acide sulfurique concentré, puis en recristallisant dans l'eau chaude. Cristaux rouge pourpre, efflorescents, peu solubles à froid (1 pour 155 à 17°) ⁽⁵⁹⁹⁾, se transformant rapidement en sulfate aquopentamine au sein de leur dissolution ⁽⁶²²⁾.

Par cristallisation à chaud de la liqueur saturée, c'est le sulfate anhydre qui se dépose en octaèdres pourpres, plus lentement solubles que le sel hydraté. L'hydrogène sulfuré sec convertit ce sel en sulfure au-dessus de 80° ⁽⁶³⁶⁾.

Le nitrate d'argent ne précipite qu'à chaud le chlore de ces deux sulfates. — Si, dans la préparation du sulfate, on emploie un excès d'acide sulfurique, il se forme un sulfate acide que l'eau chaude ramène à l'état de sulfate neutre hydraté ou anhydre, suivant l'excès du liquide ⁽⁵⁹⁹⁾.

Le nitrate $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5](\text{AzO}^3)^2$ est précipité, par addition d'acide nitrique à la solution du sulfate neutre, en octaèdres microscopiques rouge pourpre, brusquement décomposés à 110°, très peu solubles dans l'eau froide et décomposés par l'eau bouillante ^(599, 622).

Le carbonate $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{CO}^3$ se dépose en feuillets pourpres, très altérables, lorsqu'on ajoute de l'alcool aux eaux mères du traitement, par le carbonate d'argent, du chlorure purpuré. Il se dissout dans l'eau avec réaction alcaline et conversion en carbonate roséocobaltique ⁽⁵⁹⁹⁾.

Citons encore un sulfite, un hyposulfite⁽⁶¹⁸⁾, un dithionate⁽⁵⁹⁹⁾, des pyrophosphates^(599, 597, 586), un molybdate, précipité rose conseillé par Carnot comme réactif sensible du cobalt⁽⁶³⁷⁾, un phosphomolybdate⁽⁵⁹⁹⁾, des chromates, un fluosilicate $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{F}^2\text{SiF}^4$ en feuillets dichroïques brillants et orthorhombiques. Ce dernier sel, insoluble et très caractéristique de la série chloropentamine, l'est également de l'acide fluosilicique; il a permis à Jørgensen de retrouver 1 mgr. de silice dans 1 gr. d'acide fluorhydrique⁽⁵⁹⁹⁾.

Enfin, le chloroplatinate $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{Cl}^2.\text{PtCl}^4$ permet de distinguer les sels purpuréo des sels roséo; il se présente en aiguilles microscopiques d'un rouge brun, presque insolubles dans l'eau froide⁽⁵⁹⁹⁾.

SELS BROMOPENTAMINECOBALTIQUES $[\text{BrCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{X}^2$.

Bromure $[\text{BrCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{Br}^2$. — En transposant le chlore par le brome dans la préparation du chlorure purpuréocobaltique, on obtient ce sel en octaèdres pourpres dichroïques, microscopiques, de densité 2,483 à 17°,8. Il se forme encore mieux par réaction de l'acide bromhydrique sur l'oxalate aquopentamine⁽⁶¹²⁾.

Moins soluble encore que le chlorure purpuréo, il se dissout dans 550 parties d'eau à 16°⁽⁶⁰⁰⁾, et forme les mêmes dérivés que ce dernier sel. Ses meilleurs réactifs sont l'acide nitrique étendu et le chlorure de platine⁽⁶¹²⁾.

SELS SULFITOPENTAMINECOBALTIQUES $[\text{SO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{X}$.

Ce groupe, dont l'histoire est très incomplète, comprend un chlorure $[\text{SO}^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{Cl}$, en beaux cristaux bruns, solubles dans l'eau avec décomposition presque immédiate, un bromure analogue, un sulfite $[\text{SO}^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]^2.\text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ en cristaux tabulaires bruns assez solubles. Ce sulfite se forme par addition de bisulfite de sodium à une liqueur ammoniacale et oxydée de chlorure de cobalt; il dégage de l'acide sulfureux sous l'action des acides et se convertit en chlorure chloropentamine par l'acide chlorhydrique concentré⁽⁶³⁸⁾.

SELS SULFATOPENTAMINECOBALTIQUES $[\text{SO}^4.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{X}$.

Le sulfate acide $[\text{SO}^4.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{SO}^4\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$ est la matière première de tout le groupe. Il s'obtient par réaction profonde de l'acide sulfurique en excès et à 100° sur le chlorure purpuréo; après dilution et concentration alternatives, on obtient des tables rectangulaires brillantes, rouge violacé, peu solubles dans l'eau^(604, 608, 613).

Le sulfate neutre $[\text{SO}^4\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ résulte de la précipitation par l'alcool de la solution aqueuse du sel acide; il se présente en aiguilles plates, rouge dichroïque, facilement solubles. Le bromure, le nitrate, le carbonate précipitent par double échange entre le sulfate acide et les sels ammoniacaux correspondants.

Tous ces corps, dissociés au sein de leur dissolution aqueuse, avec transformation probable en sels roséo⁽⁶²²⁾, se caractérisent au mieux

par le dithionate de sodium et le chlorure de platine. Le premier réactif donne après 24 heures des tables dichroïques, longues de plusieurs centimètres et le second, de beaux groupes cristallins, d'un rouge éclatant (612).

SELS NITROPENTAMINECOBALTIQUES OU XANTHO ET ISOXANTHOCOBALTIQUES $[\text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^2)^5] \text{X}^2$.

Lorsqu'on traite par l'anhydride azoteux les solutions ammoniacales des sels de cobalt ou les liqueurs neutres des sels purpuréo et roséo, la liqueur devient brune et dépose après refroidissement les combinaisons de ce groupe en cristaux d'un jaune brun. Jørgensen les divise en deux classes isomériques, les sels xantho ou nitropentaminecobaltiques et les sels isoxantho ou nitropentaminecobaltiques (611, 615).

Série xantho. — *Chlorure* $[\text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^2)^5] \text{Cl}^2$. — Pour préparer ce sel, on peut partir du chlorure isoxantho qui se convertit en chlorure xantho par simple dissolution, puis précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique, ou bien traiter le chlorure chloropentamine par l'ammoniaque étendue, au bain-marie, ajouter de l'azotite de sodium, de l'acide chlorhydrique et enfin de l'alcool. Le sel se dépose en gros cristaux jaune brun, assez peu solubles dans l'eau (1/40 à 14°). Il précipite un très grand nombre de sels alcalins, formant ainsi un iodure, un sulfate, un nitrate, un fluosilicate, un cobaltinitrite, un chloroplatinate, etc., généralement jaunes ou orangés. Ses réactifs les plus nets sont l'acide nitrique, le chloroplatinite et le ferrocyanure de potassium (585-586, 606, 612, 615, 620, 640).

Série isoxantho. — *Chlorure* $[\text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^2)^5] \text{Cl}^2$. — La préparation de ce corps à partir du chlorure chloropentaminé ne diffère de celle du chlorure xantho que par les quantités de réactifs employées et la température de la réaction. L'aspect, la couleur et la solubilité des deux chlorures sont notablement différents.

Le chlorure isoxantho est jaune rougeâtre, cristallin, mais pulvérulent. Il ne se dissout que dans 400 parties d'eau et retourne à l'état de chlorure xantho, soit au contact de l'eau, soit à sec et spontanément, après quelques semaines. Avec le chloroplatinite de potassium, il donne un précipité rouge écarlate, différent du précipité jaune orangé, obtenu avec le chlorure xantho (615, 628).

SELS NITROPENTAMINECOBALTIQUES $[\text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^2)^5] \text{X}^2$.

Cette série de sels rouges a pour réactifs spéciaux l'acide chlorhydrique qui les convertit en chlorure chloropentamine et le dithionate de sodium qui précipite dans leur solution neutre des aiguilles rouges soyeuses, de forme caractéristique (601).

Chlorure $[\text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^2)^5] \text{Cl}^2$. — Corps rouge, finement cristallisé, précipité par addition d'acide chlorhydrique glacé au nitrate de la même série; plus soluble que le nitrate (601, 615).

Le bromure est complètement analogue au chlorure: le sulfate, cristal-

lisé avec une molécule d'eau, est, ainsi que le dithionate, difficilement soluble dans l'eau froide.

Nitrate $[\text{AzO}^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^5](\text{AzO}^3)^2$. — Découvert par Fremy⁽⁵⁸⁰⁾, puis retrouvé par Gibbs et Genth⁽⁵⁸⁵⁾, le nitrate nitratopentamine s'obtient en oxydant le nitrate de cobalt par l'iode en présence d'ammoniaque. On sépare l'iodonitrate lutéocobaltique qui s'est formé en même temps et dans le liquide filtré, additionné d'acide nitrique et chauffé au bain-marie, le nitrate nitrate se dépose à son tour⁽⁶⁰¹⁾. Il s'obtient mieux encore en chauffant le nitrate aquopentamine, à 100°, pendant quelques heures⁽⁶¹²⁾. Il cristallise en octaèdres tétragonaux, rouge intense et dichroïques. La chaleur le décompose avec explosion. Il se dissout difficilement dans l'eau froide (1/273 à 16°) et se détruit au contact de l'eau bouillante. L'ammoniaque étendue le dissout en le convertissant en nitrate d'aquopentamine⁽⁶⁰¹⁾.

Il existe encore un oxalate, des chromates, un cobaltinitrite $[\text{AzO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5][\text{Co}(\text{AzO}^3)^6]^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁶²⁸⁾, précipité rouge cristallin, formé par mélange du nitrate nitrate avec le cobaltinitrite de sodium, un chloroplatinate, etc.

SELS CARBONATOPENTAMINECOBALTIQUES $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{X}$.

Ces combinaisons, brunes ou violet rouge et solubles dans l'eau, renferment une molécule d'acide carbonique dissimulé, non précipitable par le chlorure de calcium ammoniacal, mais déplacé par les acides étendus. Elles ont été récemment découvertes par Werner et Gosslings^(600 a).

Le bromure $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5].\text{Br} + \text{H}^2\text{O}$, en gros cristaux rouges quadratiques, et l'iodure $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{I} + \text{H}^2\text{O}$, en tables rouges irrégulières, dérivent du nitrate par addition de bromure ou d'iodure de potassium et d'alcool.

Le nitrate $[\text{CO}^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{AzO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ se dépose en cristaux d'un rouge brun lorsqu'on traite le nitrate de cobalt par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque à l'air. Il est recristallisable dans l'eau chaude et donne, avec les sels alcalins complexes (ferrocyanures, chloromercurates, chloroplatinates), des précipités amorphes jaunes ou bruns.

SELS OXALATOPENTAMINECOBALTIQUES $[\text{C}^2\text{O}^4.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{X}$.

Les sels oxalatopentaminocobaltiques, très analogues aux sels sulfatopurpuréo, ne sont pas précipités par le chlorure de calcium. Leur réactif de choix est le chlorure de platine qui les amène à l'état d'aiguilles microscopiques chamois, complètement insolubles⁽⁶⁴¹⁾.

Ils forment un chlorure acide $[\text{C}^2\text{O}^4.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{Cl}.\text{HCl}$ et un bromure acide précipités en prismes microscopiques écarlates, lorsqu'on traite l'oxalate aquopentamine par un mélange d'acide oxalique et d'acide chlorhydrique ou bromhydrique. Le bromure normal $[\text{C}^2\text{O}^4.\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{Br} + 1,5\text{H}^2\text{O}$ précipite en neutralisant le bromure acide par l'ammoniaque alcoolique; l'iodure acide et l'iodure normal correspondent aux bromures.

ANN. Monath. 404-1885. — ⁽⁶⁴⁰⁾ RAMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 58-206-1843. — ⁽⁶⁴¹⁾ HOR-

On prépare le sulfate acide $[C^2O^4 \cdot Co(AzH^3)^5]SO^4 + H^2O$ en dissolvant l'oxalate aquopentamine dans une solution d'acide oxalique au bain-marie, puis ajoutant de l'acide sulfurique et de l'alcool. C'est un précipité jaune rosé, soluble dans 100 parties d'eau. Sa dissolution froide, en présence de l'ammoniaque alcoolique, donne le sulfate normal $[C^2O^4Co(AzH^3)^5]^2SO^4 + 3H^2O$.

Pour obtenir l'oxalate acide $[C^2O^4 \cdot Co(AzH^3)^5]^2 \cdot C^2O^4 \cdot 4C^2O^4H^2$, point de départ de toute la série, on fait digérer l'oxalate aquopentamine avec de l'eau et de l'acide oxalique au bain-marie. Le sel se dépose par refroidissement en tables hexagonales rouges. Ses eaux mères, neutralisées par l'ammoniaque, abandonnent l'oxalate neutre $[C^2O^4 \cdot Co(AzH^3)^5]^2C^2O^4$, en octaèdres microscopiques rouges (^{588, 597, 641}).

SELS SULFOCYANOPENTAMINECOBALTIQUES $[CAzS \cdot Co(AzH^3)^5]X^2$.

Ces sels, rouges ou orangés, résultent de l'action du sulfocyanure de potassium sur les sels aquopentamine. En pratique, on prépare d'abord le sulfate pour le convertir ensuite en chlorure, bromure, iodure (⁶⁴⁴), nitrate, sulfocyanure ou nitrite par addition des acides ou des sels alcalins correspondants (⁶⁴²).

Le sulfate $[CAzS \cdot Co(AzH^3)^5]SO^4 + 2H^2O$ s'obtient en traitant le sulfate aquopentamine par le sulfocyanure de potassium et l'acide acétique, dans des conditions déterminées de température, de concentration et d'acidité. Il se présente en feuillets orangés, difficilement solubles dans l'eau froide et beaucoup mieux dans l'eau chaude. Le chlore le convertit en chlorosulfate hexaminocobaltique.

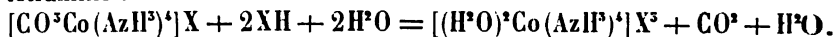
Tous les autres sels sont anhydres (⁶⁴²⁻⁶⁴³).

SELS DE COBALTTÉTAMINES

Les sels de tétramines comme ceux de pentamines se divisent en deux catégories : l'une, résultant du remplacement de l'ammoniac par une ou deux molécules d'eau, $[(H^2O)^2Co(AzH^3)^4]X^2$; l'autre, formée par substitution de un ou deux radicaux acides $[Y^2Co(AzH^3)^4]X$. Mais alors que le passage direct des hexa aux pentamines est purement théorique, la dégradation des penta aux tétramines est un fait expérimental.

Ainsi, les sels de pentamine chauffés longtemps avec le carbonate d'ammoniaque se transforment en sels de carbonatotétramine : $[H^2O \cdot Co(AzH^3)^5]X^2 + CO^2HAzH^4 = [CO^2Co(AzH^3)^4]X + 2AzH^4X + H^2O$.

Ceux-ci, traités par les acides étendus froids, donnent des sels diaquotétramine :



Si l'acide est concentré, il se fixera sur la molécule en donnant, suivant les cas, des sels chloroaquotétramine $[ClH^2OCo(AzH^3)^4]X^2$ ou dichlorotétramine $[Cl^2 \cdot Co(AzH^3)^4]X$ ou dinitrotétramine $[(AzO^2)^2Co(AzH^3)^4]X$ (^{639, 649 à 651, 668, 671}).

Tous les sels tétraminecobaltiques se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré froid, après un contact de 24 heures, et, par l'addition d'acide chlorhydrique concentré, la liqueur dépose peu à peu du sulfate acide praséocobaltique.

A. — SELS DIAQUOTÉTAMINECOBALTIQUES OU TÉTRAMINEROSÉOCOBALTIQUES $[(H^2O)^2Co(AzH^3)^4]X^2$.

En substituant, dans les sels aquopentamine $[H^2O.Co(AzH^3)^5]X^2$, une molécule d'eau à une molécule d'ammoniac, on obtient des sels diaquotétramine qui sont aux sels aquopentamine ce que ceux-ci sont aux sels hexaminecobaltiques $[Co(AzH^3)^6]X^2$, c'est-à-dire qu'il existe entre eux une grande analogie de propriétés physiques et cristallographiques.

Les sulfates des trois séries donnent des sulfatochloroplatinates, des sulfatobromaurates, des cobalticyanures isomorphes. Par contre, les sels tétramineroséo ne donnent pas de pyrophosphate double sodique en paillettes hexagonales, comme font les sels roséopentamine et hexamine, mais un pyrophosphate normal. On obtient les sels tétramineroséo en traitant par les acides étendus, puis concentrés, les sels carbonatotétramine $[H^2O.CO^2.Co(AzH^3)^4]X$ (Jørgensen) ⁽⁶⁴⁹⁾.

Chlorure $[(H^2O)^2.Co(AzH^3)^4]Cl^2$. — Le chlorure diaquotétramine dissous dans l'eau, puis additionné d'acide chlorhydrique, précipite du chlorure chlorodiaquotétramine, sel rouge facilement soluble dans l'eau et reprecipitable par l'acide chlorhydrique concentré ⁽⁶⁴⁹⁾.

Le bromure est tout à fait analogue.

Sulfate neutre $[H^2O)^2Co(AzH^3)^4]^2(SO^4)^2 + 3H^2O$. — Le sulfate s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur le sulfate carbonatotétramine, mais on doit précipiter par l'alcool pour isoler le sel en petits prismes quadratiques rouge clair, perdant trois molécules d'eau sur l'acide sulfurique, assez solubles dans l'eau, reprecipités par l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure dichlorotétramine ⁽⁶⁴⁹⁻⁶⁵⁰⁾. Le chlorure de platine convertit ce corps en un sel hexagonal, rouge brun insoluble $[(H^2O)^2Co(AzH^3)^4]^2(SO^4)^2.PtCl^2$ ⁽⁶⁴⁹⁾.

Sulfate basique $[H^2O)^2Co(AzH^3)^4]OH.SO^4$. — Le sel précédent dissous dans un excès d'ammoniaque, puis additionné d'alcool, dépose des petits cristaux orthorhombiques et tabulaires de sulfate basique. Ce corps se dissout lentement dans l'eau avec coloration rouge et faible réaction alcaline, puis se transforme en sulfate tétramine diaquodiaminecobaltique (voy. page 244) qui se dépose peu à peu en tablettes hexagonales d'un brun noir ⁽⁶⁴⁹⁾.

B. — SELS CHLOROQUOTÉTAMINECOBALTIQUES OU PURPURÉOTÉTAMINECOBALTIQUES $[ClH^2O.Co(AzH^3)^4]X^2$.

Chlorure $[ClH^2O.Co(AzH^3)^4]Cl^2$. — Vortmann, le premier, a isolé le chlorure chloroquotétramine en dissolvant le carbonate carbonatotétramine dans l'acide chlorhydrique. Il est préférable d'oxyder à l'air une

solution concentrée de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, d'évaporer en ajoutant du carbonate d'ammoniaque solide, puis de chauffer avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré jusqu'à séparation de cristaux. Il se dépose un mélange de chlorures chloroquotétramine, dichlorotétramine et chloropentamine; on les dissout dans un excès d'acide sulfurique étendu et l'on précipite par le sulfate d'ammoniaque: le chlorosulfate est enfin transformé en chlorure par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau (^{630, 651-653}).

Cristaux pourpres, solubles dans l'eau avec coloration violette et transformation assez rapide en chlorure diaquotétramine, reprécipités presque intégralement par l'acide chlorhydrique, formant un chloroplatinate en aiguilles brunes soyeuses $[\text{Cl} \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{Cl}^2 \cdot \text{PtCl}^4$. (^{612, 652}).

Le bromure $[\text{ClH}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{Br}^2$ précipite en cristaux bleu violet, plus solubles que le chlorure, lorsqu'on ajoute de l'acide bromhydrique à la solution glacée de ce dernier sel (⁶⁵²).

Le sulfate $[\text{ClH}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{SO}^4$ cristallise en tables orthorhombiques violettes par addition de sulfate d'ammoniaque au chlorure du même groupe (⁶¹²); le nitrate $[\text{ClH}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] (\text{AzO}^3)^2$ violet se forme dans des conditions analogues (^{612, 622}). Chauffé longtemps à 100° il subit une transformation partielle en chlorure nitratopentaminocobaltique.

SELS SULFITOQUOTÉTRAMINECOBALTIQUES $[\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{X}$.

Le chlorure carbonatotétramine, mis en digestion avec le sulfite d'ammonium ammoniacal, se transforme en sulfite sulfitoquo, jaune brun, cristallisé, difficilement soluble dans l'eau $[\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{SO}^3 \text{AzH}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. Ce dernier corps, traité par le cyanure de potassium, est converti en cyanure jaune $[\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{CAz} + \text{H}^2\text{O}$, et par le sulfo-cyanure d'ammonium en sulfo-cyanure sulfitoquo, jaune bronzé $[\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{CAzS} + \text{H}^2\text{O}$ (^{610, 647}).

SELS NITROQUOTÉTRAMINECOBALTIQUES $[\text{AzO}^3 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{X}^2$.

Chlorure $[\text{AzO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{Cl}^2$. — Une solution acétique de chlorure chloronitrotétramine $[\text{Cl} \cdot \text{AzO}^3 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{Cl}$, abandonnée à elle-même, dépose des tables rouges orthorhombiques de chlorure nitroquo, soluble dans 62 parties d'eau froide, ramené par l'acide chlorhydrique au chlorure initial. Traité par l'ammoniaque étendue, ce sel donne un chlorure basique $[\text{AzO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{ClOH}$, rouge cinabre, assez soluble dans l'eau avec réaction alcaline (⁶⁵³), se transformant sans difficulté en bromure, en nitrate, sulfate, oxalate, chloroplatinite, lorsqu'il est mis en présence des sels alcalins correspondants (^{612, 616, 653}).

SELS NITRATOQUOTÉTRAMINECOBALTIQUES $[\text{AzO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{X}^2$.

A ce type appartient peut-être le nitrate $[\text{AzO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] (\text{AzO}^3)^2$, découvert par Vortmann, dans le produit de la saturation par l'acide

nitrique du carbonate de cobalt dissous dans le carbonate d'ammonium et oxydé à l'air. C'est un sel soluble dans l'eau, cristallisé en prismes rouge sombre, contenant parfois trois molécules d'eau^(659, 651).

SELS DICHLOROTÉTRAMINECOBALTIQUES OU PRASÉOCOBAIQUES $[\text{Cl}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{X}$.

Les sels de ce groupe possèdent une coloration verte caractéristique. Leur solution aqueuse est instable même à froid; elle éprouve un changement de couleur et un accroissement de conductibilité correspondant à une transformation chimique du corps en solution.

Chlorure $[\text{Cl}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{Cl}$. — La solution ammoniacale de chlorure de cobalt oxydée à l'air, puis saturée d'acide chlorhydrique en refroidissant, et additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, précipite un mélange de chlorure purpuréopentamine et de chlorure praséotétramine. Après redissolution dans l'acide sulfurique et reprécipitation par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient un précipité cristallin vert de sulfate praséo acide qui, lavé à l'acide chlorhydrique étendu, se convertit en chlorure praséo^(548, 596, 650, 651).

Cristaux brillants, verts, faiblement dichroïques, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, davantage dans l'acide chlorhydrique concentré chaud, d'où ils recristallisent en beaux prismes par refroidissement. Ce sel a été obtenu tantôt anhydre⁽⁶⁰⁰⁾, tantôt combiné à 0,5⁽⁶⁵⁰⁾ ou 1 H^2O ⁽⁶⁵⁴⁾. Sa dissolution aqueuse est instable, même à froid; elle passe du vert au violet par formation de chlorure chloroaquotétramine. Avec l'ammoniaque, on retourne au chlorure purpuréopentamine^(607, 609, 617).

Sulfate acide $[\text{Cl}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{SO}^4\text{H}$. — Une solution de chlorure chloroaquotétramine dans l'acide sulfurique concentré précipite sous l'action de l'acide chlorhydrique de longues aiguilles cristallines vertes, très facilement solubles dans l'eau, mais non dans les acides. La dissolution verte de ce bisulfate passe rapidement au bleu, puis au violet et enfin au rouge.

Par déplacement à l'aide des acides ou des sels alcalins convenables, on obtient sans difficulté le bromure, l'iodure, le fluorure, le dithionate, le nitrite, le nitrate, le chloroplatinate, tous sels verts et cristallisés, moins solubles que le sulfate^(609, 651, 656).

SELS DINITROTÉTRAMINECOBALTIQUES OU CROCÉO ET FLAVOCOBAIQUES $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{X}$.

Les composés de ce groupe se distinguent en deux séries isomériques: les sels crocéo connus depuis Gibbs⁽⁵⁹⁷⁾ et les sels flavocobaltiques, découverts par Jørgensen^(610, 623, 656). Ces derniers ne doivent pas être confondus avec ceux que Gibbs avait désignés sous le même nom et qui n'ont pas d'existence réelle.

La distinction entre les deux séries repose sur des différences de solubilités et de réactions. Les sels crocéo sont beaucoup moins solubles que

les sels flavo. Les sels flavo sont directement précipités par l'oxalate d'ammoniaque; les sels crocéo ne le sont pas. Avec le sulfate d'ammonium, ils donnent des sulfates cristallisés, pour les uns, en petits prismes, pour les autres, en tables quadratiques. L'iode, en solution dans l'iodeure de potassium, précipite un periodure noir terne pour les premiers, rouge cinabre pour les seconds. L'acide chlorhydrique concentré déplace tout l'acide nitreux des sels flavo et les convertit en chlorure chloroazototétramine; il transforme les sels crocéo en chlorure chloronitrotétramine⁽⁶²⁸⁾.

Chauffés avec de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium, les sels flavo passent à l'état de sels xanthopentamine $[\text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^2] \text{X}^2$, qui, sous l'action de l'acide nitreux, reviennent à la série crocéocobaltique⁽⁶²³⁾.

Série crocéo. Chlorure $[\text{AzO}^2]^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4 \text{Cl}$. — On dissout dans l'ammoniaque du chlorure d'ammonium et de l'azotite de sodium, puis on ajoute une solution aqueuse de chlorure de cobalt et l'on oxyde par un courant d'air: il se forme un précipité orangé, qui est un mélange de nitrate et de chlorure crocéo. On le purifie par dissolution dans l'eau chaude légèrement acétique et par précipitation au moyen du chlorure d'ammonium solide^(612, 625).

Le chlorure crocéo se forme encore avec du chlorure flavo dans l'action de l'azotite de sodium et de l'acide acétique sur le chlorure praséo^(607, 641).

C'est un sel jaune brun, soluble dans 100 parties d'eau froide, formant, avec les sels alcalins, un grand nombre de combinaisons insolubles, jaunes et cristallines^(611, 615, 616). C'est ainsi qu'on peut obtenir un bromure, un periodure $[(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{I}^2$, rouge cinabre, un sulfate $[(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{SO}_4$ soluble dans 1200 parties d'eau à 15°, un nitrate $[(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{AzO}^3$, soluble dans 340 parties d'eau, à 14°, un chromate, un cobaltinitrite, un chloraurate et un chloroplatinate^(597, 612, 615, 624).

Série flavo. — Le chlorure jaune orthorhombique, très soluble, le sulfate, jaune brun, peu soluble dans l'eau froide, résultent de l'action du chlorure et du sulfate d'ammonium sur le nitrate flavocobaltique; leurs formules sont exactement celles des composés crocéo correspondants^(612, 615, 628, 641, 627).

Pour obtenir le nitrate $[(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{AzO}^3$, on dissout dans l'acide nitrique étendu et froid le sulfate carbonatotétramine, puis on ajoute de l'azotite de sodium et enfin un excès d'acide nitrique. Il précipite un magma d'aiguilles jaune sale, mélange de nitrates flavocobaltiques neutre et acide. Un simple lavage à l'alcool suffit pour ramener le nitrate acide à l'état de nitrate neutre. Finalement, on obtient des prismes jaune brun, solubles dans 35 parties d'eau froide, donc dix fois plus solubles que l'isomère crocéo^(612, 615, 628). Ce nitrate forme, avec le nitrate de potassium, un sel double jaune brun brillant $[\text{AzO}^2]^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4 \text{AzO}^3 \cdot \text{AzO}^3 \text{K}$ ⁽⁶¹²⁾.

SELS CHLORONITROTÉTRAMINECOBALTIQUES $[\text{ClAzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] \text{X}$.

(624) JØRGENSEN. Z. anorg. Chem. 14-416-1897. — (625) JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-39-15-

En traitant par l'acide chlorhydrique concentré le mélange brut de nitrate et de chlorure crocéo formé dans la première partie de la préparation de ce dernier sel, on obtient, après lavage à l'alcool, des aiguilles d'un rouge brun de chlorure chloronitrotétramine. La solution de ce corps est extrêmement instable et vire promptement du brun au rouge en passant au chlorure nitroaquotétramine (^{612, 622}).

SELS CARBONATOTÉTRAMINECOBALTIQUES $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{X}$.

Les combinaisons de ce groupe, décrites par Vortmann (^{639, 650, 651}), sous le nom d'octaminepurpuréocobaltiques, puis rétablies par Jørgensen (⁶⁴⁹) dans la classe des tétramines, font exception à la notation de Werner. Leur acide carbonique n'est pas précipitable par le chlorure de calcium ammoniacal, mais les acides minéraux le déplacent, en donnant, suivant leur concentration, des sels aquo ou purpuréotétramines.

Les réactifs propres à ce groupe sont le dithionate de sodium (tablettes rhomboïdales cramoisies), le chloroplatinite de potassium (feuilletts cramois brillants) et le chloroplatinate de sodium (précipité cristallin chamois) (^{612, 618}).

Il existe un *fluorure* carbonatotétramine $[\text{CO}^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{F} + 3\text{H}^2\text{O}$, dont la description est incomplète (⁶⁶⁹).

Le *chlorure* carbonatotétramine $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{Cl}$ cristallise en tables orthorhombiques rouges, solubles dans l'eau. Il s'obtient en faisant digérer l'iodeur avec de l'eau et du chlorure d'argent et précipitant le liquide par l'alcool (^{639, 649}). Le bromure et l'iodeur, d'aspect semblable, mais beaucoup moins solubles, précipitent par addition de bromure ou d'iodeur d'ammonium au nitrate carbonato.

Le *sulfate* $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]^2\text{SO}^4.3\text{H}^2\text{O}$ se forme en oxydant à l'air une solution de sulfate de cobalt dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. La liqueur, concentrée à deux reprises en présence du carbonate d'ammoniaque, puis filtrée, abandonne, par refroidissement, de gros prismes quadratiques grenat, moins solubles que le nitrate.

Le *nitrate* $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{AzO}^3 + 0,5\text{H}^2\text{O}$ se prépare suivant le même procédé. Il cristallise en tables cramoisies, orthorhombiques, solubles dans 15 parties d'eau froide.

Le *carbonate* $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]^2\text{CO}^3.3\text{H}^2\text{O}$ résulte de la double décomposition entre l'iodeur carbonato et le carbonate d'argent délayés dans l'eau. En précipitant les eaux par l'alcool, le carbonate se dépose en feuilletts microscopiques rouges, très facilement solubles dans l'eau avec réaction alcaline. Ce sel, décomposable à 100°, abandonne au chlorure de calcium ammoniacal le tiers de son acide carbonique à froid et le tout à l'ébullition. Sa dissolution, saturée d'acide carbonique, puis additionnée d'alcool, donne un carbonate acide $[\text{CO}^3.\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{CO}^3\text{H}$ (⁶⁴⁹).

SELS OXALATOTÉTRAMINECOBALTIQUES $[\text{C}^2\text{O}^4.\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{X}$.

Les sels oxalatotétramine, irréductibles comme les précédents au système de Werner, précipitent avec l'acide chlorhydrique un chlorure

1889. — (⁶⁵⁶) JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2). 41-452-1890. — (⁶⁵⁷) WERNER. Z. anorg. Chem.

rouge hexagonal, avec le chlorure de platine, un sel chamois volumineux.

Le chlorure $[C^2O^4 \cdot Co(AzH^3)^4]Cl$ s'obtient en faisant digérer au bain-marie le chlorure chloroquotétramine avec l'acide oxalique. Il se dépose par refroidissement en tables rouges orthorhombiques, solubles dans 140 parties d'eau froide. Ce corps abandonne tout son chlore au nitrate d'argent et pas du tout d'acide oxalique à l'acétate de calcium acétique. Dissous dans l'acide sulfurique froid, puis additionné d'acide chlorhydrique concentré, il se convertit en chlorure dichlorotétramine. Il donne aisément un bromure et un sulfate bihydraté, rouges, un oxalate violacé, un chloroplatinite pourpre et un chloroplatinate chamois, tous cristallisés ⁽⁶⁴¹⁾.

SELS SULFITOTÉTRAMINECOBALTIQUES $[SO^3 \cdot Co(AzH^3)^4]SO^3M$.

Ce groupe, qui s'éloigne des précédents par l'incorporation à la molécule d'un atome métallique M, s'en distingue aussi par un défaut d'homogénéité. On y trouve, en effet, diverses combinaisons ammoniacales dont les formules rationnelles ne sont pas déterminées.

En général, les sels sulfitotétramine sont des corps jaunes, peu stables, même à sec, n'abandonnant pas immédiatement leur acide sulfureux aux acides minéraux, mais décomposés ensuite avec réduction partielle.

Lorsque l'on traite par le bisulfite de soude une solution de chlorure de cobalt oxydée en présence de carbonate d'ammonium, on obtient un sel d'ammonium en cristaux brun sombre, assez solubles dans l'eau chaude et répondant à la formule $[SO^3Co \cdot (AzH^3)^4]SO^3 \cdot AzH^3 + 5H^2O$. La solution de ce corps est peu à peu décomposable; les alcalis éliminent l'ammoniac et le remplacent, donnant ainsi des sels de rubidium $[SO^3 \cdot Co(AzH^3)^4]SO^3Rb + 2H^2O$, de potassium $[SO^3 \cdot Co(AzH^3)^4]SO^3K$, jaune brun, et de sodium $[SO^3Co(AzH^3)^4]SO^3Na + 2H^2O$, jaune d'or ⁽⁶³⁸⁾.

Les hydroxydes de lithium et de cæsium ont la propriété de former, non des sels simples, mais des sels doubles, tels que $[SO^3Co(AzH^3)^4]^2SO^3AzH^4$ $SO^3Li + 2H^2O$, en feuillets jaune brun, solubles dans l'eau pure avec décomposition rapide ⁽⁶³⁸⁾.

Différent du sel ammoniacal précédent est le composé anhydre $[SO^3Co(AzH^3)^4]SO^3AzH^4$, obtenu en traitant le cobaltisulfite d'ammonium par l'ammoniaque étendue et bouillante. Il cristallise en tablettes brunes, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique concentré avec transformation en chlorures praséo et aquotétramine ⁽⁶⁴⁷⁾.

En outre, suivant la quantité de bisulfite de soude employée dans la préparation du premier sel ammoniacal, Vortmann et Magdeburg ont obtenu divers sulfites tétraminecobaltiques dont les analyses sont assez incorrectes ⁽⁶¹⁸⁾.

Enfin, aux tétramines se rattache numériquement la combinaison non classée, obtenue en feuillets d'un jaune brun par Hofmann et Reinsch : $SO^3 \cdot Co(AzH^3)^4AzO^2$ ^(610, 647).

SELS DE COBALTTRIAMINES

Les sels de cobalttriamines ne s'obtiennent pas expérimentalement à partir des séries supérieures, mais bien par l'oxydation directe des solutions ammoniacales de cobalt. Généralement, on ajoute au liquide du nitrite d'ammonium pour former, dans des conditions de milieu bien déterminées, le nitrite $(\text{AzO}^2)^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3$, qui sera le point de départ de la série. Il est à noter que, suivant la proportion des réactifs, on peut obtenir, au lieu du nitrite précédent, le sel de diamine $(\text{AzO}^2)^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^2 \cdot \text{AzO}^2\text{AzH}^4$ ou bien encore un sel dinitrotétramine ou crocéocobaltique⁽⁶⁶¹⁾.

— A ce groupe des triamines, appartient une catégorie de combinaisons particulières, dont le nitrite formulé plus haut est un exemple. Jørgensen les envisage comme de véritables sels $[\text{X}^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{X}$. Pour Werner, ce sont des corps électriquement neutres et non dissociés, c'est-à-dire dont les éléments sont intégralement complexes $[\text{X}^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$. (Voy. page 213).

SELS TRIAQUOTRIAMINECOBALTIQUES $[(\text{H}^2\text{O})^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{X}^3$.

Le produit de l'évaporation répétée d'une solution de carbonate de cobalt dans le carbonate d'ammonium abandonne à l'eau un sel précipitable par l'alcool en houppes cristallines rouges, de formule approximative $[(\text{H}^2\text{O})^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3](\text{C}^2\text{O}^3)^3$. L'acide sulfurique le transforme en sulfate $[(\text{H}^2\text{O})^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3](\text{SO}^4)^3$, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool⁽⁶⁶¹⁾. Le nitrate $[(\text{H}^2\text{O})^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3](\text{AzO}^3)^3$ se forme dans l'action de l'eau sur le nitrate triaminocobaltique (voy. page 237).

SELS CHLORODIAQUOTRIAMINECOBALTIQUES $[\text{Cl}(\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{X}^2$. — Lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution aqueuse de sulfate acide dichloroquotriamine, il se dépose de fins cristaux violets de sulfate chlorodiaquotriamine $[\text{Cl}(\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{SO}^4$ ^(664, 667). Si, dans cette même préparation, on précipite le liquide par l'alcool, on obtient alors un sulfate isomère gris violacé, soluble dans l'eau en bleu⁽⁶⁶⁷⁾.

Le sulfate violet, en présence d'acide chlorhydrique concentré, donne un chlorure également violet⁽⁶⁶⁷⁾.

SELS SULFITODIAQUOTRIAMINECOBALTIQUES $[\text{SO}^3 \cdot (\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{SO}^3\text{M}$. — Ce groupe, d'une constitution particulière, rappelant celle des composés sulfotétramine, n'est représenté que par un sel de sodium $[\text{SO}^3 \cdot (\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{SO}^3\text{Na} + 5\text{H}^2\text{O}$, en cristaux rhomboédriques jaune foncé, solubles dans l'eau et formés par réaction du sulfite de sodium ammoniacal sur le chlorure carbonatotétramine⁽⁶⁴⁷⁾.

SELS SULFATODIAQUOTRIAMINECOBALTIQUES $[\text{SO}^4 \cdot (\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{X}$. — Ce groupe est représenté par un sulfate $[\text{SO}^4 \cdot (\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$, qui se forme en traitant le chlorure dichloroquotriamine par le sulfate d'argent en quantité calculée pour l'élimination totale du chlore. C'est une poudre violette, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides⁽⁶⁶⁷⁾.

Chem. 8-117-1895. — ⁽⁶⁶⁰⁾ ERDMANN. J. prakt. Chem. 97-406-1866. — ⁽⁶⁶¹⁾ JØRGENSEN. Z.

[H. COPAUX.]

SELS OXALATODIAQUOTRIAMINECOBALTQUES $[\text{C}^2\text{O}^4 \cdot (\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{X}$. — Le composé $[\text{Cl} \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$ étant débarrassé de chlore par le nitrate d'argent, on retrouve dans ses eaux mères un nitrate oxalato-diaquotriamine $[\text{C}^2\text{O}^4 \cdot (\text{H}^2\text{O})^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{AzO}^3$, en cristaux cramoisis, peu solubles dans l'eau froide ⁽⁶⁵⁷⁾.

En traitant le chlorure dichrobalistique par l'acide oxalique, Jørgensen a obtenu un acide rouge cristallisé, $\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3\text{C}^2\text{O}^4\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$, formant un sel sodique $\text{C}^2\text{O}^4\text{Co}(\text{AzH}^3)^3\text{C}^2\text{O}^4\text{Na} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ et un dérivé sulfurique $[\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$. ⁽⁶⁵¹⁾.

SELS DICHLOROQUOTRIAMINECOBALTQUES OU DICHROCOBALTQUES $[\text{Cl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{X}$.

Chlorure $[\text{Cl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{Cl}$. — Le chlorure dichrobalistique, étudié d'abord par F. Rose ⁽⁵⁹⁶⁾, puis par Vortmann ⁽⁶⁵¹⁾, s'obtient au mieux en traitant le nitrite triaminocobaltique $[(\text{AzO}^2)^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$ par un excès d'acide chlorhydrique à 100° ⁽⁶⁵⁴⁾. De la liqueur verte olive, le chlorure dichro se sépare en pyramides hexagonales dichroiques, vertes ou brunes, selon leur taille. Il se dissout facilement dans l'eau. Sa dissolution, d'abord verte, passe rapidement au bleu; elle est assez instable pour que la totalité du chlore en soit immédiatement précipitée à froid par le nitrate d'argent, sans doute par formation préalable de chlorure triaquotriamine $[(\text{H}^2\text{O})^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{Cl}^3$, sel non isolé d'ailleurs. Si l'on évapore le liquide à froid, il reste exclusivement du chlorure chlorodiaquotriamine. A l'ébullition, il se fait un dépôt d'hydrate de peroxyde et de chlorures tétra et pentaminocobaltiques; la destruction en peroxyde est complète avec les alcalis fixes.

Avec l'ammoniaque aqueuse, le chlorure dichrobalistique passe à l'état de chlorure aquopentaminocobaltique ^(607, 615, 653, 654, 659).

Un isomère gris de ce sel a été signalé par Werner dans le traitement du sulfate chlorodiaquo gris bleu par l'acide chlorhydrique concentré ⁽⁶⁵⁷⁾.

Sulfate acide $[\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{SO}^4\text{H}$. — Le chlorure précédent, traité par l'acide sulfurique concentré, se transforme en fines aiguilles verdâtres, solubles dans 5 à 6 parties d'eau avec dissociation rapide et retournant au chlorure primitif par l'acide chlorhydrique concentré.

Dissous dans l'alcool absolu, et traité par le nitrate d'argent, ce sulfate donne une combinaison argentique $[\text{Cl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{SO}^4\text{Ag}$, verte, instable, même à sec. Avec l'acide nitrique, il se convertit en nitrate cristallin, gris verdâtre $[\text{Cl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]\text{AzO}^3$ ^(654, 657).

— Pour la continuité de l'exposition, les combinaisons triaminées suivantes seront formulées d'après le système de Werner. Néanmoins la désinence en amine qui résulte de la nomenclature adoptée, n'est pas bonne, attendu que ces corps ne sont pas des bases.

Trinitrocobalttriamine ou nitrite dinitrotriaminecobaltique
 $[(\text{AzO}^2)^3\text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$.

Ce composé, auquel Werner attribue deux formes isomériques et Jørgensen une seule, a été découvert par Erdmann⁽⁶⁶⁰⁾. Il faut, pour le préparer, mélanger en proportions convenables du chlorure de cobalt, du chlorhydrate d'ammoniaque, du nitrite de sodium et de l'ammoniaque et abandonner le tout à l'oxydation spontanée^(597, 607, 612, 626, 653, 657, 661). On recristallise le sel déposé dans l'eau acétique chaude.

Suivant que la cristallisation se fait en milieu acétique étendu et bouillant ou en solution aqueuse à 85°, le corps prend l'aspect de feuillets rhomboïdaux ou de minces aiguilles jaunes; il est probablement polymorphe⁽⁶⁶¹⁾. Peu soluble dans l'eau froide, il n'est pas dissocié au sein de sa dissolution; néanmoins, il se détruit à l'ébullition avec dépôt de peroxyde hydraté^(617, 622). Il est à noter que sa composition brute est commune à plusieurs sels nitrocobaltammoniés, dont nous rassemblerons ici les formules : $[\text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^5]^2 [\text{Co}(\text{AzO}^2)^6]^2 - [(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4]^2$
 $\text{Co}(\text{AzO}^2)^6 - [(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^4] [(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^2] - [\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]$
 $(\text{AzO}^2)^4 \text{Co}(\text{AzH}^3)^2]^2$ ^{618, 623, 653, 661}.

Chlorodinitrotriamine $[(\text{Cl})(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$.

Le composé précédent échange, au contact de l'acide chlorhydrique demi-concentré, un atome AzO^2 contre un de chlore : le produit est dissous dans l'eau acétique et précipité par l'acide chlorhydrique.

Il se présente en tables quadratiques d'un rouge cinabre, difficilement solubles dans l'eau froide, précipitées par addition de nitrite de sodium à la solution acétique chaude, puis refroidissement, à l'état de trinitrotriamine et par l'acide chlorhydrique concentré en chlorure dichrocobaltique. La mesure de la conductibilité électrique de sa dissolution montre qu'il est très peu dissocié à 0°, mais qu'il s'hydrate peu à peu. Cependant la précipitation du chlore par le nitrate d'argent est immédiate, même à 0°. Cette contradiction peut, à la rigueur, s'expliquer par la rupture d'équilibre et l'accélération de l'hydratation dues à l'élimination continue du chlorure d'argent^(661, 622, 654).

Werner a décrit un isomère de ce sel, cristallisé en feuillets d'un jaune brun⁽⁶⁰⁷⁾.

— Sous l'action de l'acide bromhydrique ou de l'acide sulfurique mélangé d'alcool, le chlorure précédent dépose un bromure analogue $[\text{Br}(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$ et un sulfate $[(\text{AzO}^2)^2 \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]^2 \text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$, jaune brun, cristallin, difficilement soluble dans l'eau froide⁽⁶⁵³⁾.

Le composé oxalique $[\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$ rouge brique, insoluble dans l'eau, résulte de l'action de l'acide nitreux sur le nitrate oxalato-diquotriamine⁽⁶⁶⁷⁾.

Trinitratotriamine ou *nitrate triaminocobaltique* $[(\text{AzO}^2)^3 \text{Co}(\text{AzH}^3)^3]$,

Le mélange de nitrates de cobalt et d'ammonium étant oxydé à l'air, en présence d'un grand excès d'ammoniaque, puis saturé d'acide nitrique, on recueille après concentration un dépôt de nitrate anhydroxy-

cobaltique de Vortmann et de nitrate nitratopentamine. Les eaux mères sont évaporées à siccité et le résidu, débarrassé de nitrate d'ammoniaque par épuisement à l'acide nitrique, constitue le nitrate triaminocobaltique, poudre microcristalline, d'un beau rouge violacé.

Ce corps ne se dissout dans l'eau qu'après un contact de plusieurs heures, c'est-à-dire après hydratation et sa dissolution, évaporée, abandonne du nitrate triaquotriaminocobaltique $[(H^2O)^3Co(AzH^2)^3](AzO^2)^3$, en prismes cramoisi déliquescents^(638, 615).

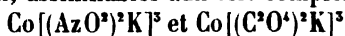
Un sel rouge analogue, mais cristallisé avec quatre molécules d'eau, a été observé par Vortmann dans la préparation d'un nitrate de tétrammine⁽⁶⁸¹⁾.

Chlorooxalatoaquotriamine $[Cl.C^2O^4.H^2O.Co(AzH^2)^3]$. — Poudre violette insoluble dans l'eau, résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrate oxalotodiaquotriamine⁽⁶⁵⁷⁾.

Un sel extrêmement voisin $[Cl.C^2O^4.H^2O.Co(AzH^2)^3] + 0,5H^2O$ se forme à l'état de poudre cristalline bleu indigo, lorsqu'on traite le chlorure dichrocobaltique par l'acide oxalique⁽⁶⁴¹⁾.

SELS DE COBALTDIAMINES

De même que les sels de triamines, les sels de diamines résultent de l'oxydation directe des solutions ammoniacales de cobalt. En effet, le nitrite $[(AzO^2)^3Co(AzH^2)^2.AzO^2AzH^4]$, qui en est la matière première, est préparé synthétiquement et non par dégradation des séries supérieures. Ils se divisent en deux groupes de combinaisons très différentes. Les premières, analogues aux types précédemment décrits, ne renferment que des métalloïdes. Les secondes sont des sels métalliques de nitrites et d'oxalates et ne manifestent pas les réactions de leurs acides. Elles sont, pour Jørgensen, assimilables aux sels complexes :



SELS CHLOROTRIAQUODIAMINECOBALTIQUES $[Cl.(H^2O)^3Co(AzH^2)^2]X^2$. — Ce groupe est représenté par un sulfate $[Cl.(H^2O)^3.Co(AzH^2)^2]SO^4 + H^2O$, en croûtes d'un bleu indigo formées par évaporation dans le vide d'une solution de bisulfate dichlorodiaquodiamine⁽⁶⁵⁷⁾.

SELS DICHLORODIAQUODIAMINECOBALTIQUES $[Cl^2.(H^2O)^2Co(AzH^2)^2]X$.

Chlorures. — Il existe deux chlorures isomères, $[Cl^2.(H^2O)^2.Co(AzH^2)^2]Cl$, l'un vert, l'autre bleu. Le premier se prépare en traitant par l'acide sulfurique, puis par l'acide chlorhydrique, le nitrite diamino-cobaltipotassique; sa dissolution très instable passe rapidement du bleu au rouge. L'autre provient de l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le sulfate chlorotriaquodiamine⁽⁶⁵⁷⁾. Le sulfate, vert malachite, est le premier produit de la préparation du chlorure vert précédent; sa dissolution précipite, par l'acide nitrique refroidi, un nitrate vert sombre, instable à sec. Tous ces corps sont solubles dans l'eau, mais leurs dissolutions s'altèrent rapidement en changeant de couleur^(607, 657).

16-245-1898. — ⁶⁰⁵ MAQUENNE. C. R. 96-344-1883; B. Soc. Ch. (2)-39-195-206-1885. —

SELS TÉTRANITRODIAMINECOBALTIQUES $[(\text{AzO}^2)^4\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]\text{M}$.

Sel de potassium $[(\text{AzO}^2)^4\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]\text{K}$. — Ce composé, appelé fréquemment sel d'Erdmann, résulte de l'action du nitrite de potassium en excès sur un mélange de chlorures de cobalt et d'ammonium et se présente en cristaux bruns orthorhombiques, solubles dans l'eau en jaune sombre, décomposables à l'ébullition^(601, 605, 612, 628, 653, 657, 660).

Sel d'ammonium $[(\text{AzO}^2)^4\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]\text{AzH}^4$. — L'opération précédente, faite en présence d'une quantité déterminée d'ammoniaque, conduit à la formation de cristaux bruns, solubles dans l'eau, donnant avec les sels de cæsium, rubidium, thallium et argent des précipités cristallins, bruns^(612, 662).

SELS OXALATODINITRODIAMINECOBALTIQUES $[\text{C}^2\text{O}^4.(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]\text{M}$. — L'acide oxalique précipite, à 50°, le sel d'ammonium du groupe précédent en prismes rouges foncés orthorhombiques, solubles dans 30 parties d'eau avec coloration brune. La formule du nouveau sel d'ammonium ainsi formé est $[\text{C}^2\text{O}^4.(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]\text{AzH}^4 + \text{H}^2\text{O}$; Jørgensen l'envisage comme $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]\text{C}^2\text{O}^4. \text{AzH}^4. \text{H}^2\text{O}$, et l'assimile au sel de potassium ci-dessus nommé d'Erdmann, qu'il formule de la manière suivante : $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^2](\text{AzO}^2)^2$. Sa dissolution précipite presque tous les sels métalliques à l'état cristallin, en particulier, ceux d'aluminium, de magnésium et d'argent.

Le sel de potassium anhydre⁽⁶⁶³⁾ ou monohydraté, difficilement soluble, le sel de sodium, bihydraté, plus soluble, sont l'un et l'autre des corps bruns, de même que le sel de baryum, trihydraté. Le sel d'argent est rouge cinabre⁽⁶⁴¹⁾.

Soumis à l'action de l'acide nitrique concentré, ce même sel d'ammonium se convertit en oxalate dinitrodiaminecobaltique $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^2]^2\text{C}^2\text{O}^4$, petites aiguilles insolubles dans l'eau froide, décomposées par l'eau chaude et ramenées par l'oxalate d'ammonium à l'oxalate primitif. La formule de cette combinaison ne cadre pas avec la notation de Werner⁽⁶⁴¹⁾.

III. COBALTAMINES POLYMÉTALLIQUES

Si l'étude difficile des cobaltamines est loin d'être terminée, celle des amines polycobaltiques est encore plus obscure, bien que certaines d'entre elles soient isolées depuis longtemps.

Elles se distinguent des précédentes, non seulement par le nombre des atomes de métal qu'elles renferment, mais encore par le degré d'oxydation qui peut être supérieur à Co^2O^3 et égal à CoO^2 . C'est là une observation déjà ancienne, car bien avant la conception des métalamines, l'assimilation de ces corps à un cobaltite d'ammonium était une opinion émise et discutée.

L'ordre de leur exposé sera purement numérique.

⁽⁶⁰⁶⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 21-96-145-201-1890. — ⁽⁶⁶⁷⁾ JØRGENSEN. Z. anorg. Chem. 16-

DIPENTAMINES OU OXY ET ANHYDROXYCOBALTAMINES

Découvertes par Fremy⁽⁵⁸⁰⁾, puis étudiées par Gibbs⁽⁵⁹⁷⁾, ces combinaisons ont été divisées par Vortmann⁽⁶⁴⁵⁾ en deux sections, sous les noms d'oxy et anhydroxycobaltamines. Elles sont le produit immédiat de l'action de l'air sur les solutions ammoniacales de cobalt et dérivent de l'oxyde CoO^2 .

Pour Jørgensen, leurs structures s'expriment par les formules⁽⁶⁶⁴⁾ :



Werner et Mylius préfèrent les schémas suivants⁽⁶⁶⁴⁾ :



OXYPENTAMINES. *Chlorure* $[\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{10}(\text{OH})(\text{H}^2\text{O})]\text{Cl}^4$. — En précipitant par l'alcool la solution ammoniacale de cobalt oxydée à l'air, Vortmann a observé la formation d'une huile qui se concrète par trituration en feuilletés irisés d'un brun verdâtre. Ce corps perd de l'oxygène, soit spontanément, soit sous l'action de l'acide chlorhydrique, et dans ce dernier cas, passe à l'état de chlorure purpuréopentamine⁽⁶⁴⁵⁾.

Sulfate $[\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{10}(\text{OH})(\text{H}^2\text{O})](\text{SO}^4)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Si on remplace le chlorure par le sulfate de cobalt dans l'opération précédente, il se dépose un sulfate vert sombre, peu stable. En présence d'acide sulfurique étendu, on obtient un sulfate acide rouge cinabre, moins stable encore⁽⁶⁴⁵⁾.

Nitrate $[\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{10}(\text{OH})(\text{H}^2\text{O})](\text{AzO}^3)^4 + \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, le plus facile à préparer de toute la série, résulte de l'action de l'air sur le nitrate de cobalt ammoniacal et cristallise en prismes bruns, presque noirs, d'autant plus beaux que l'oxydation est plus lente. Il perd de l'eau et de l'ammoniac à froid et se décompose rapidement à 110° en hydrate de peroxyde et nitrates pentamine et hexaminocobaltiques. Abandonné au sein de son eau mère, il éprouve une transformation complexe en sels lutéo, roséo et fuscocobaltiques^(645, 664).

ANHYDROXYPENTAMINES. *Chlorure* $\text{O}^2\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{10}\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Le nitrate d'oxypentamine étant broyé avec de l'acide chlorhydrique concentré, et le produit, recristallisé dans l'eau chlorhydrique chaude, on obtient de longues aiguilles vertes, stables à l'air, mais perdant à 110° une molécule d'eau et deux molécules d'ammoniac en passant au rouge. C'est un corps soluble dans l'eau avec coloration verte, virant promptement au rouge. Il forme des combinaisons cristallines, vertes et insolubles, avec les chlorures de platine et de mercure^(645, 664, 665).

Sulfates. — Vortmann distingue deux sulfates acides et un sulfate

neutre. Le premier sulfate acide $[O^2Co^2(AzH^3)^{10}]^2(SO^4)^5 + 2SO^4H^2 + 2H^2O$, se forme dans l'oxydation du sulfate d'oxypentamine par l'acide permanganique; il se dépose en prismes d'un vert foncé, presque noirs, peu solubles dans l'eau, perdant à 110° une molécule d'eau sans changer d'aspect, mais détruits à 150°.

Le second sulfate acide : $[O^2Co^2(AzH^3)^{10}]^2(SO^4)^5 + SO^4H^2 + 3H^2O$ résulte de la cristallisation du premier dans l'acide sulfurique étendu, ou bien de l'action combinée de l'eau de chlore et de l'acide sulfurique étendu d'eau et d'alcool sur le sulfate d'oxypentamine (Maquenne) ⁽⁶⁶⁵⁾.

Enfin, si la cristallisation s'opère en liqueur sulfurique très étendue, il se fait un sulfate neutre d'un vert plus clair que les sels acides, mais comme eux, peu soluble dans l'eau $[O^2Co^2(AzH^3)^{10}]^2(SO^4)^5 + 8H^2O$ ⁽⁶⁶⁵⁾.

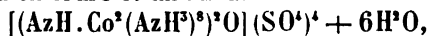
Nitrate $[O^2Co^2(AzH^3)^{10}](AzO^3)^5$. — Lorsqu'on oxyde par un violent courant d'air le mélange des nitrates de cobalt et d'ammonium dissous dans l'ammoniaque, le nitrate anhydroxypentamine précipite en aiguilles vert sombre. L'ammoniaque le convertit à chaud en nitrate lutécobaltique; sous l'influence de l'acide sulfureux, il paraît se transformer, partie en sel purpuréopentamine et partie en sulfate de protoxyde de cobalt ^(628, 664).

DITÉTRAMINES

En exposant longtemps à l'air une solution ammoniacale de nitrate de cobalt, L. Gmelin avait obtenu un nitrate brun qui fut repris et décrit de nouveau par Frémy sous le nom de nitrate de fuscobaltiaque ⁽⁵⁸⁰⁾, puis par Vortmann ^(639, 648). D'après Werner ⁽⁶⁶³⁾, les combinaisons de fuscobaltiaques sont des mélanges divisibles en deux groupes : les sels oxodiimido-octamedicobaltiques et les sels imido-octamedicobaltiques. Les premiers passent aux seconds sous l'action des acides sulfureux ou nitreux. L'histoire de ces corps en est toujours à la période expérimentale et leur constitution est imparfaitement déterminée.

Le point de départ des deux séries est le sel dit sulfate de fuscobaltiaque de Vortmann. La meilleure manière de le préparer consiste à oxyder très lentement une solution concentrée de nitrate de cobalt dans un excès d'ammoniaque, et neutraliser le liquide par l'acide sulfurique : on recueille après quelques heures du sulfate de fuscobaltiaque, mélangé d'un peu de sulfate aquopentamine ⁽⁶⁶³⁾.

SELS OXODIIMIDO. *Chlorure* $[(AzH.Co^2(AzH^3)^8)O]Cl^2 + 6H^2O$. — Prismes verts microscopiques, très solubles dans l'eau, instables au sein de leur liqueur, sauf lorsqu'elle est acide, formés par digestion du sulfate de Vortmann avec l'acide chlorhydrique concentré ⁽⁶⁶³⁾. Il existe un bromure analogue au chlorure et un sulfate :



sel cristallin gris verdâtre, obtenu en précipitant, par l'acide sulfurique, la solution du chlorure.

544-1897. — ⁽⁶⁷⁰⁾ WIEDE et HOFMANN. Z. anorg. Chem. 14-579-1895. — ⁽⁶⁷¹⁾ HOFMANN et JENNY.

Le nitrate $[(\text{AzH} \cdot \text{Co}^3(\text{AzH}^3)^3)\text{O}](\text{AzO}^3)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en traitant le sulfate de Vortmann par l'acide nitrique; il cristallise en prismes d'un vert sombre, solubles dans l'eau avec décomposition rapide. Sous l'action du carbonate d'ammoniaque, puis de l'acide chlorhydrique, il donne un chlorure vert olive, très soluble dans l'eau chaude, dont la formule s'éloigne de celle du groupe : $[\text{OCl}^2\text{Co}^3(\text{AzH}^3)^3]\text{Cl}$ ⁽⁶⁶³⁾.

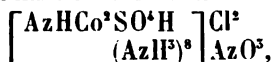
SELS IMIDO. *Chlorure* $[\text{AzH} \cdot \text{Co}^3(\text{AzH}^3)^3]\text{Cl}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — La préparation de ce chlorure, à partir du sulfate de Vortmann, ne diffère de celle du chlorure oxodiimido que par des détails d'exécution; il s'obtient encore en traitant le nitrate du groupe précédent par l'acide sulfurique chaud, puis par l'acide nitrique et enfin l'acide chlorhydrique. Prismes d'un rouge sombre très brillants, lentement solubles à froid ⁽⁶⁶²⁾.

Le bromure, le sulfate et le nitrate, également rouges et cristallisés, correspondent bien à la formule typique du chlorure, à l'hydratation près ⁽⁶⁶²⁾.

SELS HYDROSULFATO-IMIDOOCTAMINEDICOBALTIQUES $\left[\begin{array}{c} \text{AzHCo}^2\text{SO}^4\text{H} \\ (\text{AzH}^3)^3 \end{array} \right] \text{X}^3$. —

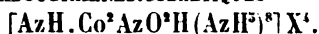
Étudiées par Werner et ses élèves, ces combinaisons violettes contiennent une molécule d'acide sulfurique non précipitable par le chlorure de baryum ^(662, 666).

Le nitrate $\left[\begin{array}{c} \text{AzH} \cdot \text{Co}^2\text{SO}^4\text{H} \\ (\text{AzH}^3)^3 \end{array} \right] (\text{AzO}^3)^2$, dont les transformations se prêtent à la préparation des autres dérivés, s'obtient en partant du résidu peu soluble de la préparation du nitrate oxodiimido. Par dissolution dans l'eau nitrique chaude, puis refroidissement du liquide filtré, il se fait un précipité cristallin soyeux. Ce corps, violet pourpre, à peine soluble dans l'eau froide, décomposable par l'eau chaude, se transpose avec divers acides en donnant un chloronitrate :



un chlorure, un bromure, anhydres et solubles dans l'eau ⁽⁶⁶²⁾.

SELS HYDRONITRITO-IMIDOOCTAMINEDICOBALTIQUES



Le nitrate oxodiimido dissous dans l'eau, puis additionné d'acide nitrique et de nitrite de soude, précipite un nitrate hydronitrito, en aiguilles orangées soyeuses, peu solubles dans l'eau froide :



Avec les acides chlorhydrique ou sulfurique, ce dernier corps passe à l'état de chlorure $[\text{AzH} \cdot \text{Co}^2\text{AzO}^3\text{H}(\text{AzH}^3)^3]\text{Cl}^4 + \text{H}^2\text{O}$ et de sulfate $[\text{AzH} \cdot \text{Co}^2\text{AzO}^3\text{H}(\text{AzH}^3)^3](\text{SO}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$, l'un et l'autre orangés, mais le premier soluble, le second insoluble dans l'eau ⁽⁶⁶²⁾.

DITRIAMINES

SELS ~~IMIDO~~HEXAMINEDICOBALTIQUES OU SELS MÉLANOCOBALTIQUES. — La

Ber. Chem. Gesell. **34**-3855-1901. — ⁽⁶⁷²⁾ JØRGENSEN. Z. anorg. Chem. **22**-125-1900. —

constitution générale de ce groupe est discutée; il est à noter d'ailleurs que ses divers membres n'ont aucune similitude de couleur ⁽⁶⁶²⁾.

Chlorure $\text{AzH.Co}^2(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^4.\text{HCl}$. — F. Rose a découvert, dans tous les précipités formés par saturation, au moyen de l'acide chlorhydrique, des liqueurs ammoniocobaltiques oxydées, un sel noir qu'il a désigné sous le nom de chlorure mélanocobaltique ⁽⁶⁶⁶⁾.

Il faut, pour l'obtenir, abandonner à l'air la liqueur ammoniacale jusqu'à disparition à peu près totale de l'ammoniaque, filtrer, ajouter de l'acide chlorhydrique, pour déterminer une nouvelle précipitation. Les eaux mères du dernier sel déposent à leur tour une croûte cristalline de chlorure noir mélangé. On le purifie par dissolution dans l'acide sulfureux et reprécipitation par un excès d'acide chlorhydrique ⁽⁶⁶²⁾.

C'est une poudre brillante, d'un gris foncé, très difficilement soluble dans l'eau froide. Sa dissolution se décompose à chaud en éliminant du peroxyde de cobalt ⁽⁶⁶²⁾.

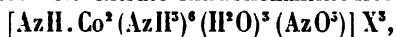
Le bromure $\text{AzH.Co}^2(\text{AzH}^3)^6\text{Br}^4$, produit de la précipitation du nitrate par l'acide bromhydrique, est vert sale et très difficilement soluble dans l'eau froide; l'iode $\text{AzH.Co}^2(\text{AzH}^3)^6\text{I}^4$ est brun clair; le nitrate $\text{AzH.Co}^2(\text{AzH}^3)^6(\text{AzO}^3)^4 + 4\text{H}^2\text{O}$, rouge grenat, quadratique, résulte de la réaction du chlorure sur le nitrate d'argent ⁽⁶⁶²⁾.

SELS OZO-IMIDOHEXAMINEDICOBALTIQUES.

Chlorure $\text{O}^2.\text{AzH.Co}^2(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^2.\text{ClH}$. — L'acide chlorhydrique précipite, dans les liqueurs concentrées froides du nitrate suivant, un chlorure en poudre cristalline vert foncé, presque noir, difficilement soluble dans l'eau froide ⁽⁶⁶⁶⁾.

Nitrate $[\text{O}^2.\text{AzH.Co}^2(\text{AzH}^3)^6](\text{AzO}^3)^2$. — Les eaux mères de la préparation du nitrate mélanocobaltique abandonnent peu à peu cet autre nitrate, cristallisé en grands feuillets vert sombre, assez solubles dans l'eau ^(662, 666).

Citons encore des sels nitrate-imidohexaminedicobaltiques:



dont les formules très compliquées s'appuient sur des analyses insuffisamment rigoureuses ⁽⁶⁶⁶⁾.

SELS TÉTRAMINEDIAQUODIAMINEDICOBALTIQUES ANHYDROBASIQUES. — La présence simultanée des groupes $(\text{AzH}^3)^2$ et $(\text{AzH}^3)^4$ admise dans ces combinaisons par Jørgensen, leur auteur, explique leur nom particulier.

Chlorure $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6\text{O.OH}.\text{(H}^2\text{O)}^2\text{Cl}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel précipite en tablettes hexagonales violet foncé, lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution ammoniacale de chlorure chloroquotétramine. Il est très soluble dans l'eau, transformé par l'acide chlorhydrique étendu d'un demi-volume d'eau en chlorure praséo, mélangé d'un peu de chlorure chloroquotétramine et précipite des combinaisons généralement jaunes ou brunes avec un grand nombre de sels alcalins ou métalliques.

⁶⁶²; КОУРАСКОФ. Z. anorg. Chem. 17-225-1898.

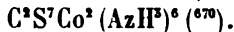
Sulfate $[\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6 \cdot \text{O}(\text{OH})(\text{H}^2\text{O})^2]^2(\text{SO}^4)^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Le chlorure précédent, additionné d'un sulfate alcalin, précipite une poudre cristalline d'un brun violet, très difficilement soluble dans l'eau, perdant 5 molécules d'eau sur l'acide sulfurique et les reprenant à l'air sans la moindre modification d'aspect ou d'éclat. Chauffé avec l'acide sulfurique, ce sulfate perd de l'oxygène.

Le nitrate $[\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6 \cdot \text{O}(\text{OH})(\text{H}^2\text{O})^2](\text{AzO}^3)^3$ est gris brun et un peu moins soluble dans l'eau que le chlorure ⁽⁶⁶⁷⁾.

— Il faut également signaler des sels tétracobaltiques noirs désignés par Werner sous le nom de *sels diozotriimidodécaminetétracobaltiques*.

Le chlorure $\text{O}^4(\text{AzH}^3)^3\text{Co}^4(\text{AzH}^3)^{10}\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$ précipite sous l'action d'un violent courant d'air dans une solution chlorhydrique de nitrate d'oxypentamine. C'est une poudre noire cristalline, brillante, très peu soluble dans l'eau froide et décomposée à l'ébullition. Le bromure ne diffère du chlorure que par une moindre solubilité; quant au nitrate $\text{O}^4(\text{AzH}^3)^3\text{Co}^4(\text{AzH}^3)^{10}(\text{AzO}^3)^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$, il est instable envers la chaleur et résulte de l'action du nitrate d'argent sur le chlorure du même groupe ⁽⁶⁶⁸⁾.

Enfin, lorsqu'on fait agir sur l'hydrate de protoxyde de cobalt un mélange d'ammoniaque et de sulfure de carbone, il cristallise peu à peu des rhomboédres noirs, peu solubles dans l'eau, de formule



Sous l'action de la soude froide, cette combinaison n'abandonne pas son ammoniac, mais elle se détruit à chaud et, traitée par les acides forts, se convertit en dérivés dont l'histoire est encore très obscure ⁽⁶¹⁰⁾.

H. COPAUX,

Chef des travaux d'analyse
à l'École de Physique et de Chimie de Paris.

NICKEL Ni = 58.7

État naturel^(1 à 50). — **Les gisements de nickel.** — Le nickel est, ainsi que le cobalt, un métal entraîné des profondeurs vers la surface du globe par les silicates primitifs ou par remplissage des fissures terrestres.

Ses gîtes appartiennent à trois catégories principales : hydrosilicates de magnésie et de nickel, pyrites de fer magnétiques ou pyrrhotines nickélifères, minéraux de nickel proprement dits, sulfurés ou arséniés.

SILICATES HYDRATÉS DE MAGNÉSIE ET DE NICKEL⁽¹⁾. — Sous les noms de *pimélite* ou de *genthite*, les silicates nickélifères étaient depuis longtemps connus en Silésie, en Espagne, en Russie et aux États-Unis (Pennsylvanie, Orégon, Californie), lorsqu'en 1865, J. Garnier découvrit en Nouvelle-Calédonie une variété très abondante de pimélite, désignée depuis sous le nom de *garniérite*. L'importance pratique de ce genre de minerais devint alors considérable⁽⁵⁰⁾.

La Nouvelle-Calédonie est recouverte sur un tiers de sa surface, soit environ 600 000 hectares, par un énorme bloc de roches éruptives, dont les sommets atteignent 1000 à 1500 mètres d'altitude. Les observations géologiques et, tout particulièrement, celles de Glasser⁽⁴⁹⁾ ont montré que ce massif ne se prolonge pas verticalement dans le sous-sol; il émerge en biais des profondeurs de l'océan Pacifique et, dans l'île elle-même, vient reposer sur un socle sédimentaire, beaucoup plus récent que lui.

La péridotite qui le constitue est un silicate anhydre de magnésie contenant du protoxyde de fer avec des traces d'aluminium, de nickel et de cobalt, inclus peut-être à l'état métallique, mais certainement pas à l'état de sulfures, ni d'arséniures. La proportion de nickel et de cobalt, qui se chiffre ordinairement par millièmes, exceptionnellement par centièmes, n'est jamais nulle.

Le plus souvent la roche qu'on rencontre est altérée par hydratation et perte d'un peu de magnésie, passant ainsi de la péridotite à la serpentine. Sous l'effet combiné de l'oxygène et des eaux atmosphériques, elle subit des dissolutions superficielles et des remaniements chimiques tels que le nickel se sépare du cobalt pour se concentrer avec la magnésie dans les innombrables fissures dont la roche est craquelée. On y retrouve le nickel à l'état de garniérite, c'est-à-dire d'un enduit vert pomme de silicate hydraté, pouvant tenir jusqu'à 40 pour 100 de nickel.

La largeur de ces veines nickélifères varie depuis des dimensions

⁽¹⁾ J. GARNIER. Génie civil, 20-366-1891. — ⁽²⁾ J. GARNIER. Génie civil, 19-196-1891. —

imperceptibles jusqu'à plusieurs mètres. En d'autres cas, le silicate de nickel et de magnésie, moins pur, s'est rassemblé dans les déclivités, avec du quartz, du fer chromé et surtout du sesquioxyde de fer : c'est ce que les mineurs appellent le minerai chocolat. Enfin, la décomposition profonde de la roche aboutit parfois à des masses terreuses, sans aspect défini, où l'analyse seule relève la présence du nickel.

Lorsqu'on suit un filon dans sa profondeur, on constate qu'il s'appauvrit à mesure qu'on s'éloigne de la surface, pour aboutir finalement à la péridotite intacte. Il faut donc admettre, non seulement que les transformations de la péridotite sont d'origine aqueuse, mais aussi qu'elles se sont produites à partir de la surface, et non pas, comme on l'admet ordinairement, de bas en haut par des émissions d'eaux thermales, dont nulle part on n'aperçoit les passages (Glasser) ⁽⁴⁹⁾.

PYRRHOTINES NICKÉLIFÈRES. — Les pyrrhotines nickélifères se rencontrent en Scandinavie, en Italie, dans le duché de Bade, en Sibérie, au Chili, aux Indes, dans la République Argentine et surtout au Canada, dans le district de Sudbury. Les gisements du Canada dont l'exploitation fait, depuis 1889, une concurrence énergique aux minerais calédoniens, sont formés de sulfure magnétique de fer, associé à des sulfures de nickel et de cuivre, le tout inclus dans un puissant massif de gneiss. Tantôt la pyrrhotine, pauvre en cuivre et en nickel, n'est utilisable que si l'on peut l'abattre à ciel ouvert, tantôt elle forme un riche minerai de cuivre ; souvent enfin, elle contient plusieurs centièmes de cuivre et de nickel, ce qui suffit pour la soumettre au traitement.

ARSÉNIURES DE NICKEL ET MINÉRAIS DE NICKEL COBALTIFÈRES. — Ces minerais de nickel proprement dits se rencontrent en Allemagne (Schneeberg et Dillenburg), en Autriche (Dobsina, Schladming, Leogang), en Espagne, en Suisse, en Angleterre et aux États-Unis.

Les mines de Saxe, bien qu'elles aient beaucoup perdu de leur importance, sont encore productives ; le nickel et le cobalt y sont associés à du plomb et de l'argent.

En France, le nickel n'est connu jusqu'ici qu'en deux endroits, à Allemont, dans le Dauphiné, et au Mont Ar, près des Eaux-Bonnes (Fuchs et de Launay) (voy. *Cobalt*¹).

ORIGINES DIVERSES. — Le nickel est souvent associé au platine. Ainsi, les minerais canadiens renferment de l'arséniure de platine ⁽²⁻³⁾ ; inversement, le platine natif de Nischne-Tagilsk (Oural) contient 0,75 pour 100 de nickel ⁽⁴⁾. Les météorites sont toujours nickélifères : le fer météorique trouvé à Sainte-Catherine (Brésil) contient 64 de fer et 36 pour 100 de nickel ^(7 & 16). Le fer de Cañon Diablo renferme de 5 à 7 pour 100 de nickel (Moissan) ^(7^a).

⁽²⁾ CLARKE et CATLETT. Chem. N. 67-53-1893. — ⁽³⁾ TERRELL. C. R. 82-1116-1876. — ⁽⁵⁾ PROUST. An. Ch. Ch. 35-48-1800. — ⁽⁶⁾ GEULEN. J. Chem. Ph. Schweig. 6-324-1812. — ⁽⁷⁾ GUIGNET et OZORIO DE ALMEIDA. C. R. 83-917-1876. — ^(7^a) MOISSAN. C. R. 116-218-1895. — ⁽⁸⁾ LUNAY. C. R. 85-84-1877. — ⁽⁹⁾ DAMOCR. C. R. 84-478-1877. — ⁽¹⁰⁾ DARRÉE. C. R. 85-1255-1877. —

Des traces de ce métal se retrouvent dans les poussières atmosphériques⁽¹⁷⁾, dans le fer et le plomb industriels⁽¹⁸⁾ (voy. *Cobalt*¹⁴⁻¹⁵), dans certaines eaux thermales (voy. *Cobalt*¹¹) et enfin dans l'atmosphère solaire.

Les espèces minéralogiques du nickel. — *Métal.* — On admet, dans les fers météoriques cubiques, l'existence de combinaisons définies de fer et de nickel (ou de cobalt), dont l'une Fe^6Ni (Ni : 13,22 %) a reçu le nom de taenite⁽¹⁹⁾. La cohénite est un carbure $(FeNiCo)^2C$, de même origine.

OXYDES. — L'oxyde anhydre, ou *bunsénite*, NiO (Ni : 78,5 %) est un minéral cubique, gris verdâtre, dont un hydrate $NiO, 2H^2O$ a été rencontré au Texas⁽²¹⁾.

SULFURES. — La *millérite* ou *nickelkies* NiS (Ni : 64,7 %), rhomboédrique, la *polydymite* Ni^4S^5 (Ni : 59,4 %), cubique⁽²²⁾ (voy. *Cobalt*¹⁵), la *beyrichite*, Ni^2S^4 (Ni : 57,9 %), sont des minéraux d'aspect gris métallique ou bronzé. D'après Laspeyres⁽²³⁾, la millérite, le plus important d'entre eux, ne serait qu'un produit de décomposition de la beyrichite, dont la vraie formule devrait s'écrire $(NiCoFe)S$, comme celle de la pentlandite ou nicopyrite $(NiFe)S$.

En certains cas, les pyrrhotines du Canada présentent des compositions définies $(NiFe)^mS^n$, mais l'identité de telles espèces est douteuse.

Il existe un *tellurure*, dit *mélonite*, Ni^2Te^3 , hexagonal et gris acier.

ARSÉNIURES. — La *nickeline* ou *kupfernickel* $NiAs$ (Ni : 43,9 %), hexagonale, la *chloanthite* $NiAs^2$ (Ni : 28,1 %), cubique (voy. *Cobalt*²⁰), et la *rammelsbergite*, de même composition, mais orthorhombique, offrent toutes le même aspect gris métallique.

L'arséniure plusieurs fois décrit sous le nom de *placodine* est un produit industriel et non un minéral^(24 & 24) (voy. *Cobalt*²⁶).

ANTIMONIURES. — L'antimoniure $NiSb$ (Ni : 32,8 %) ou *breithauptite* est hexagonal ; il s'unit à la nickeline isomorphe, pour donner une série continue d'antimonoarséniures.

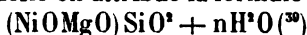
ARSÉNIOSULFURE. — La *disomose* ou *gersdorffite* ou encore *nickelglanz* $NiAsS$ (Ni : 35,4 %) est un minéral cubique, blanc argent, isomorphe avec la cobaltine. L'*antimoniosulfure*, $NiSbS$ (Ni : 27,8 %) (25), est connu sous le nom d'*ulmannite* ou *nickelantimonglanz*, cubique. Par substitution d'arsenic, il forme la *corynite*, arsénioantimoniosulfure. On connaît aussi un *bismuthosulfure*, ou *gruenaute*, cubique.

⁽¹⁷⁾ Rapport sur les travaux de St. Meunier. C. R. 89-215-1879. — ⁽¹⁸⁾ PILLITZ. Z. anal. Chem. 18-59-1879. — ⁽¹⁹⁾ LAWRENCE SMITH. C. R. 92-843-1881. — ⁽²⁰⁾ BECQUEREL. C. R. 93-794-1881. — ⁽²¹⁾ SELLA. C. R. 112-171-1891. — ⁽²²⁾ COHEN. N. Jahrb. Min. II-386-1898. — ⁽²³⁾ TISSANDIER. C. R. 83-75-1876. — ⁽²⁴⁾ W. BAKER. J. Chem. Soc. 17-577-1864. — ⁽²⁵⁾ ST. MEUNIER. C. R. 87-855-1878. — ⁽²⁶⁾ COHEN et WEINSCHENK. An. Mus. Wien. 6-131-1891. — ⁽²⁷⁾ SILVERMAN. An. Ph. Chem. Pogg. 73-154-1848. — ⁽²⁸⁾ LASPEYRES. J. prakt. Chem. (2)-14-397-1876. — ⁽²⁹⁾ LASPEYRES. Z. Kryst. 20-555-1892. — ⁽³⁰⁾ KNOP. Jahrb. f. Min. 521-1875. — ⁽³¹⁾ WALKER. Am. J. Sc. (3)-47-512-1894. — ⁽³²⁾ EMMENS. Monit. Scient. 42-940-1895. — ⁽³³⁾ PENFIELD. Am. J. Sc. 45-494-1895. — ⁽³⁴⁾ WOHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 25-302-1832. — ⁽³⁵⁾ BREITHAUP. An. Ph. Chem. Pogg. 53-651-1841. — ⁽³⁶⁾ PLATTNER. An. Ph. Chem. Pogg. 58-285-1845. — ⁽³⁷⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 84-589-1851. — ⁽³⁸⁾ SCHNABEL. An. Ph. Chem. Pogg. 84-585-1851. —

— Parmi les minerais oxydés, tous vert plus ou moins foncé, le *sulfate*, ou morenosite, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ni : 20,9 %) est orthorhombique; l'*arséniate*, annabergite ou nickelocre, $\text{Ni}^2\text{As}^2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ (Ni : 29,4 %) est monoclinique et se rencontre aussi à l'état de forbesite, arséniate basique hydraté, fortement mélangé de cobalt. Le *carbonate*, texasite ou zaratite, $3\text{NiO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ni : 46,9 %) est amorphe.

Aux *silicates* appartiennent la genthite ou nickelgymnite, silicate hydraté de nickel, chaux et magnésie, amorphe; la pimélite, variété alumineuse de la précédente, et enfin la garniérîte.

La garniérîte, à laquelle on attribue la formule limite



ne se présente jamais à l'état défini et cristallin. Son aspect est très divers, tantôt vert sombre et onctueux, tantôt vert pâle et happant à la langue, enfin quelquefois brun. Par exception, Pélatan a trouvé en Nouvelle-Calédonie, tapissant les parois d'une fissure béante de la serpentine, un silicate hydraté de nickel et de magnésium cristallisé^(36 à 38, 41, 42).

De même que la genthite et la pimélite, la garniérîte ne renferme ordinairement que des traces de cobalt^(43 à 46).

Historique — Le nickel, appliqué depuis longtemps par les Chinois à la fabrication de l'alliage nommé pacfong, a été isolé pour la première fois par Cronstedt, en 1751. Cronstedt observa que le kupfernichel (arséniure de nickel), exposé à l'air humide, se recouvre de petits cristaux verts et parvint, en les calcinant avec du charbon, à en extraire un métal impur, auquel il donna le nom de nickel (gnome), en annonçant sa découverte à l'Académie de Stockholm.

Bergman, reprenant en 1775 ce travail très discuté, confirma l'identité du nouveau métal⁽⁵¹⁾, dont les principales combinaisons furent étudiées par Thénard⁽⁵²⁾, Richter⁽⁵⁴⁾, Proust (voy. *Cobalt*⁽⁴⁸⁾) et Tuppy⁽⁵⁵⁾.

Préparation. — **Extraction des minerais.** — Les teneurs indiquées précédemment à la suite de chacune des espèces nickélicifères sont purement théoriques. Altérées en pratique par substitution d'éléments isomorphes, elles oscillent entre les valeurs indiquées ci-après.

Teneurs extrêmes des minerais de nickel les plus importants.

	POLYDYMITE	NICKELINE	GERSDORFFITE		GARNIÉRITE
Ni.	53	33 à 44	20 à 38	Ni O	10 à 45
Co.	»	»	0 à 14	Mg O	3 à 20
Fe.	4	0 à 1,5	1 à 15	Al ² O ³ + Fe ² O ³ .	0,5 à 1,5
S.	40	1 à 4	11 à 22	Si O ²	35 à 50
As.	1 à 2	33 à 53	40 à 56	H ² O	6 à 23
Sb.	0,5 à 1	0 à 28	»		

⁽³⁵⁾ PLATTNER. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-461-1852. — ⁽³⁴⁾ BRAUN. Jahrb. f. Min. **1**-46-1880. — ⁽³⁶⁾ GUEYMARD. C. R. **40**-984-1855. — ⁽³⁸⁾ J. GARNIER. C. R. **82**-1454-1876. — ⁽³⁷⁾ TYPKER. Chem.

Dans les premières années de l'exploitation, en Nouvelle-Calédonie, on recueillait exclusivement les enduits verts de garniérîte très riche en nickel en suivant, par des galeries profondes, les fissures les plus importantes. Aujourd'hui, on abat indifféremment le minerai vert, le minerai chocolat et tous les intermédiaires, pourvu qu'après triage et dessiccation à 100°, ils ne renferment pas moins de 7 pour 100 de nickel. En outre, on procède à ciel ouvert, en pratiquant au pic et à la pince, sur le flanc des montagnes, des carrières disposées en gradins. Toute la surface étant ainsi enlevée, la quantité notable de matière stérile mélangée au minerai est éliminée par triage; le minerai est ensaché, rassemblé par câbles aériens jusqu'à des postes centraux, d'où il gagne la côte par voie ferrée, pour être enfin transporté en Europe.

Au Canada, l'exploitation des pyrrhotines se fait aussi à ciel ouvert; mais les facilités de transport et les conditions économiques en général sont tout à l'avantage des minerais canadiens. Ils sont enrichis sur place, puis traités définitivement aux États-Unis. Par contre, le minerai est moins riche, le traitement plus compliqué. Enfin, le métal, moins pur que le nickel calédonien, retient 0,8 pour 100 de cuivre, un millième d'arsenic et un demi-millième de phosphore⁽⁴⁹⁾.

Traitement des minerais. — La préparation du nickel est depuis longtemps abandonnée par les laboratoires et se pratique industriellement.

Parmi les nombreuses méthodes conseillées pour le traitement des minerais, les unes n'ont plus qu'un intérêt analytique⁽⁵⁰⁾, d'autres ont disparu de la pratique^(51 à 63) (voy. *Cobalt*⁵²), d'autres, enfin, n'y sont pas entrées encore^(64 à 71). Il suffit de les noter en s'arrêtant aux deux suivantes actuellement en vigueur. Leur description est due à M. Lodin, professeur à l'École nationale des Mines.

A. MINÉRAIS OXYDÉS DE NOUVELLE-CALÉDONIE. — La garniérîte à l'état sec a pour composition moyenne : SiO_2 , 45 à 50; Fe^2O_3 , 16 à 14; NiO , 8 à 7; MgO , 12 à 10; Al^2O_3 , 3 à 5; H^2O et O , 16 à 14.

Elle est traitée en Europe par fusion au four à cuve avec des matières

N. 34-103-1876. — ⁽³⁸⁾ LIVERSIDGE. Chem. N. 36-9-1877. — ⁽³⁹⁾ J. GARNIER. C. R. 86-684-1878. — ⁽⁴⁰⁾ PÉLATAN. Génie civil, 20-383-1891. — ⁽⁴¹⁾ LIVERSIDGE. J. Chem. Soc. 12-613-1874. — ⁽⁴²⁾ MOORE. Chem. N. 62-180-1890; 70-279-1894. — ⁽⁴³⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 102-405-1867. — ⁽⁴⁴⁾ MEISSONNIER. C. R. 83-229-1876. — ⁽⁴⁵⁾ HOOD. Jahrb. f. Min. 2-15-1885. — ⁽⁴⁶⁾ CLARKE. Am. J. Sc. 35-483-1888. — ⁽⁴⁷⁾ VON FOULLON. Z. Kryst. 24-643-1895. — ⁽⁴⁸⁾ ASCHERMANN. Z. Kryst. 32-106-1899. — ⁽⁴⁹⁾ GLASSER. An. Min. (10)-4-301-397-1903. — ⁽⁵⁰⁾ CHRISTOPLE et BOUHLNET. Brevet français, 111591-1876. — ⁽⁵¹⁾ LEBLANC. An. Ch. Ph. (1)-34-274-1799. — ⁽⁵²⁾ THÉNARD. An. Ch. Ph. (1)-50-117-1804. — ⁽⁵³⁾ RICHTER. An. Ch. Ph. (1)-53-164-1805. — ⁽⁵⁴⁾ TUPPUTI. An. Ch. Ph. (1)-78-153-1811. — ⁽⁵⁵⁾ LAUGIER. An. Ch. Ph. (2)-9-268-1818. — ⁽⁵⁶⁾ BECHROZ. An. Ch. Ph. (1)-55-157-1805. — ⁽⁵⁷⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-25-94-1824; (2)-33-49-1826. — ⁽⁵⁸⁾ ERDMANN. J. Ph. Ch. 48-129-138-1826. — ⁽⁵⁹⁾ BREDBERG. J. prakt. Chem. 53-242-1851; 54-79-1851. — ⁽⁶⁰⁾ WRIGHT. B. Soc. Ch. (1)-5-475-1866. — ⁽⁶¹⁾ PARKES. Brevet anglais, 910-1877. — ⁽⁶²⁾ BADOUREAU. An. Min. (7)-12-237-1877; LAROCHE. Polyt. J. Dingler 235-444-1880. — ⁽⁶³⁾ KENZEL. Monit. Scient. 20-468-1878. — ⁽⁶⁴⁾ SELVE et LOTTER. Monit. Scient. 26-1120-1884. — ⁽⁶⁵⁾ HUTINGTON. J. Soc. chem. Ind. 1-258-1882. — ⁽⁶⁶⁾ HERRENSCHMIDT et CAPELLE. B. Soc. Ch. (2)-1-79-1889. — ⁽⁶⁷⁾ NATUSCH. Brevet allemand, 52055-1889. — ⁽⁶⁸⁾ SCHNEZEL. Chem. Zeit. 1475-1890. — ⁽⁶⁹⁾ KNUIT STYFFE. Jahresb. 627-1894. — ⁽⁷¹⁾ STOKER. Brevet alle-

sulfurées, des marcs de soude le plus souvent. On obtient ainsi une matte contenant Ni, 50 à 55; Fe, 25 à 50; S, 16 à 18.

Ces mattes sont concentrées, soit au réverbère en deux opérations, soit au convertisseur en une seule, jusqu'à ne contenir que 0,5 pour 100 de fer. La matte concentrée est broyée fin, grillée sur une sole de réverbère pendant 8 heures, broyée à nouveau, puis grillée au réverbère pendant 6 heures. L'opération se termine au rouge vif et fournit de l'oxyde de nickel ne tenant plus que 0,04 pour 100 de soufre.

B. MINÉRAIS SULFURÉS ET CUPRIFÈRES DE SUDBURY (CANADA). — On grille en tas les sulfures bruts, puis on les fond au four à cuve. La matte obtenue tient en moyenne :

Cu, 19,7; Ni, 19,7; Co, 0,5; Fe, 56,5; S, 24.

Cette matte est concentrée au convertisseur Manhès⁽⁷²⁾ jusqu'à élimination à peu près complète du fer. Le sulfure mixte de cuivre et de nickel qui en résulte est fondu au four à cuve avec moitié de son poids de sulfate de sodium et le produit liquéfié est reçu dans de grands récipients coniques en fonte, où il se solidifie lentement.

La matte étant démoulée, on sépare les pointes qui représentent le tiers environ du total et les bases qui forment le reste.

Les pointes sont du sulfure de nickel retenant encore du sulfure de sodium et 0,4 pour 100 de cuivre; les bases sont du sulfure cuivreux, associé à un peu de sulfure de nickel et à 20 pour 100 environ de sulfure de sodium.

Les deux produits étant concassés séparément, on les laisse se déliter à l'air, puis on les lessive. Le sulfure cuivreux, provenant du lessivage des bases, est refondu pour séparer le sulfure de nickel qu'il entraîne. Le sulfure de nickel, abandonné par le lessivage des pointes, est séché, puis transformé en oxyde par grillage.

Quant aux liqueurs d'épuisement, elles sont évaporées à sec et leur résidu retourne à la fusion.

Les usines Christoffe à Saint-Denis traitent les mattes nickélifères et cuprifères par voie humide⁽⁵⁰⁾.

Ces mattes sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique; l'hydrogène sulfuré qui se dégage sert à précipiter le cuivre dans une dissolution précédente. Le fer est alors éliminé par addition ménagée de chlorure de chaux et, dans les eaux filtrées, le nickel est précipité à l'état d'hydrate par un lait de chaux.

Préparation du métal. — Le nickel métallique s'extrait de ses composés par les mêmes moyens que le cobalt, c'est-à-dire : réduction de l'oxyde par l'hydrogène ou le carbone, réduction du chlorure par l'hydrogène⁽⁷³⁾ (voy. *Cobalt*)⁽⁷²⁾, calcination de l'oxalate à l'abri de l'air, réduction électrolytique du sulfate ou de l'oxalate double ammoniacal,

mand. 100142-1897. — ⁽⁷²⁾ MANHÈS. Polyt. J. Dingler. 254-271-1884; Génie civil, 4-107-1885; Jahresh. 629-1894. — ⁽⁷³⁾ THOMSON. Chem. N. 7-184-1865. — ⁽⁷⁴⁾ BRID. Ph. Mag. (5)-10-576-

déplacement par le zinc⁽⁷⁴⁾. Il résulte en outre de la décomposition du nickel carbonyle à 200° (Mond) et de la réduction du chlorure par le carbure de calcium.

Parmi ces procédés, la pratique industrielle a choisi les suivants :

A) *Réduction de l'oxyde*. — L'oxyde obtenu par les méthodes exposées plus haut est mélangé avec du charbon de bois pulvérisé. Le tout, aggloméré en cubes ou en disques, est noyé dans du charbon de bois, puis chauffé dans de grands mouffles pendant 24 heures. Après réduction, la charge est reçue dans des étouffoirs en tôle, refroidie et tamisée. On sépare à l'aide d'un trieur magnétique les grenailles de nickel mélangées au charbon.

Les cubes entiers sont recueillis et lissés par rotation dans un cylindre en fonte.

B) *Extraction par le nickel carbonyle*. — La formation, à basse température, de nickel carbonyle volatil et la décomposition de ce corps à une température plus élevée ont été appliquées par Mond, l'auteur de la découverte du nickel carbonyle, à la préparation industrielle du métal.

La matière traitée est le produit du rôtissage des mattes canadiennes, épuisé par l'acide sulfurique pour éliminer le cuivre et contenant ainsi 50 pour 100 de nickel.

L'appareil où s'accomplit le traitement final se compose de trois cylindres verticaux. Les deux premiers nommés *réducteur* et *volatiliseur*, sont divisés en compartiments et agencés de telle sorte que la matière circule continuellement de l'un à l'autre. Le troisième, dans lequel s'opère le dépôt du métal, est rempli au préalable de nickel en grenailles. L'oxyde contenu dans le réducteur est converti en métal par le gaz d'eau, à 350°; le nickel, convoyé à l'abri de l'air dans le volatiliseur, est soumis au contact de l'oxyde de carbone à 50°-60°. Les gaz de la réaction passent dans la dernière chambre chauffée à 200°, où le nickel se dépose sur les grenailles, tandis que l'oxyde de carbone retourne au volatiliseur.

Une centaine de tonnes d'un métal remarquablement pur (99,8 pour 100 de nickel) ont été ainsi extraites à l'usine d'essais de Smethwick près Birmingham^(76 à 78).

C) *Réduction électrolytique des mattes de nickel* (raffinage électrolytique^(80 à 82)). — Le raffinage par électrolyse s'applique beaucoup moins facilement au nickel qu'au cuivre. Le dépôt de nickel, dès qu'il atteint une épaisseur notable, prend en effet une structure écailleuse et tend à se détacher de la cathode. Cependant, grâce à des artifices opératoires plus ou moins secrets, le problème semble aujourd'hui à peu près résolu.

1857. — (76) *MOND*. Chem. N. 72-283-1895; Revue générale chimie pure et appl. 2-121-1900; Brevet allemand, 98643-1898. — (77) *ROBERTS-AUSTEN*. Chem. N. 78-260-1898. — (78) *GUILLET*. Génie civil, 41-72-1902. — (79) *TITUS ULKE*. Monit. Scient. 49-450-1897. — (80) *PETERS*. Electro-metallurgie. Hartleben. Wien. 1900. — (81) *FÖRSTER*. Z. Elektr. 4-160-1897. — (82) *KUGEL*. Brevet allemand, 117054-1900. — (83) *TITUS ULKE*. Monit. Scient. 51-123-1898. — (84) *FRASER*.

Voici, d'après la description de son auteur, le procédé de Titus Ulke appliqué à Cleveland (Ohio), par la Canadian Copper Cy :

Les mattes provenant de Sudbury sont coulées en plaques et immergées comme anodes solubles dans une dissolution sulfurique de matte granulée, contenant 8 pour 100 d'acide libre. Le cuivre est déposé sur cathodes de cuivre; le nickel reste dans la solution acide. Les dernières portions du cuivre étant précipitées par le sulfure de sodium, et le fer par l'hydrate de nickel après peroxydation, on neutralise le liquide et l'on poursuit l'électrolyse, en remplaçant les cathodes de cuivre par des cathodes de nickel⁽⁷⁹⁾.

Le raffinage électrolytique se pratique également sur le nickel brut à 95 pour 100, en solution cyanurée. C'est ainsi que les usines de Balbach (New-York) sont parvenues à fabriquer du nickel électrolytique en plaques de 4 dmq de surface et 9 mm. d'épaisseur.

Le point faible de tous ces procédés est le déchet considérable causé par la désagrégation et la chute des anodes et qui peut atteindre 40 pour 100^(83 à 85).

Fusion et coulée du nickel industriel. — Le nickel a été fondu pour la première fois par Deville au four à vent⁽⁸⁶⁾. Quelquefois on affine le métal pendant sa fusion, c'est-à-dire qu'on élimine le fer et les métalloïdes par addition de bioxyde de manganèse⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾, de permanganate de potassium⁽⁹⁰⁾, ou simplement par injection d'air⁽⁹¹⁻⁹²⁾.

Mais, pendant sa fusion à l'air, le nickel absorbe de l'oxygène, dissout son propre oxyde et devient aigre après refroidissement. Bien des artifices ont été proposés pour remédier à cette oxydation, par exemple : la coulée dans des moules en sable sec, à l'entrée desquels brûle une forte mèche de pétrole (voy. *Cobalt*⁽⁸⁰⁾); l'addition de 1/8 pour 100 de magnésium, qui réduirait non seulement l'oxyde de nickel, mais encore l'oxyde de carbone auquel Fleitmann attribuait autrefois la dureté du métal⁽⁹³⁾; l'addition de manganèse métallique, d'aluminium⁽⁹⁴⁾, de phosphore⁽⁹⁴⁻⁹⁵⁾ ou de cyanure de potassium⁽⁹⁶⁾.

Le phosphore est incorporé au métal sous la forme d'un phosphure à 6 pour 100 de nickel; sa proportion totale ne doit pas dépasser 3 millièmes. Jusqu'à cette teneur, le métal reste très malléable.

En définitive, les meilleurs échantillons de nickel industriel tiennent aujourd'hui 99,2 à 99,3 pour 100 de nickel pur. Les analyses suivantes, faites par M. Hollard sur des échantillons très récents, indiquent la nature et l'importance des éléments étrangers; la troisième se rapporte à un produit de raffinage électrolytique :

Z. angew. Chem. 1021-1900. — ⁽⁸⁶⁾ HOFFNER. Z. angew. Chem. 1150-1900. — ⁽⁸⁶⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-46-182-1856. — ⁽⁸⁷⁾ SELVE et LOTTER. Brevet allemand, 25798-1885. — ⁽⁸⁸⁾ OSMOND. C. R. 110-242-1890. — ⁽⁸⁹⁾ FLEITMANN. Jahrb. 628-1894. — ⁽⁹⁰⁾ Usines de Berndorf. Brevet allemand, 28989-1884. — ⁽⁹¹⁾ GILCHRIST THOMAS. Brevet anglais, 1690-1882. — ⁽⁹²⁾ MANNÉS. Brevet allemand, 47444-1888. — ⁽⁹³⁾ FLEITMANN. Ber. Chem. Gesell. 12-454-1879. — ⁽⁹⁴⁾ J. GARNIER. C. R. 91-551-1880. — ⁽⁹⁵⁾ ROBERTS. Chem. Centr. Bl. 820-1881. — ⁽⁹⁶⁾ Fonderie de nickel et de métaux blancs. Brevet anglais, 2245-1887.

	Cu.	Co.	Fe.	Si O ² + C.	S	As
I.	0,334	0,190	0,591	0,858	»	0,008
II.	0,084	1,338	0,290	0,495	0,015	0,010
III.	0,010	0,710	0,046	0,014	»	0,006

Purification du nickel et de ses sels ⁽⁹⁸⁻⁹⁹⁾ (voy. aussi *Analyse*). — Malgré les progrès de l'industrie du nickel, le degré de pureté du métal qu'elle fournit n'est pas encore comparable à celui du cuivre. Il est possible d'obtenir, au laboratoire, des produits plus purs que ceux de l'industrie.

a) *Sels purs*. — Le moyen le plus pratique d'obtenir un sel de nickel pur consiste à éliminer d'abord le cobalt par l'azotite de potassium et à précipiter ensuite le nickel à l'état de chlorure ammoniacal Ni Cl³ 6 AzH³, insoluble dans l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque. Dans une solution très concentrée de chlorure de nickel commercial, débarrassée de métaux lourds par l'hydrogène sulfuré, on verse un excès d'azotite de potassium et l'on fait passer un courant d'anhydride azoteux : dans ces conditions, le cobalt précipite intégralement à l'état de cobaltinitrite de potassium. Les eaux filtrées sont additionnées d'acide chlorhydrique jusqu'à fin d'effervescence, puis précipitées par une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniaque.

Le précipité cristallin violet de chlorure de nickel ammoniacal est débarrassé d'ammoniac et transformé en chlorure anhydre, par calcination à 250° (Sørensen) ⁽¹⁰⁰⁾ (Copaux).

Richards et Cushman, en vue de la détermination du poids atomique du nickel, transforment en bromure le métal obtenu par décomposition du nickel carbonyle, puis ils font recristalliser au sein de l'ammoniaque, à 0°, la combinaison Ni Br² 6 AzH³. Ce bromure, débarrassé d'ammoniaque par calcination légère, est ensuite volatilisé dans un courant de gaz bromhydrique ⁽¹⁰¹⁾.

b) *Métal pur*. — Le nickel, pas plus que le cobalt, n'a jamais été fondu sans altération, et c'est là un problème que l'auteur de cet article étudie actuellement. Il semble que l'unique moyen de le résoudre consiste à fondre le produit de la réduction du chlorure dans un creuset d'alumine et sous un courant d'hydrogène, opération difficile à exécuter, d'ailleurs, à une température aussi élevée que celle de la fusion du nickel.

Propriétés physiques ⁽¹⁰²⁻¹⁰³⁾ (voy. *Cobalt* ⁸¹⁻⁸⁴). — Le nickel est un métal gris, plus dur que le fer et facile à polir (voy. *Cobalt* ⁸⁷). Il cristallise dans le système régulier ⁽¹⁰⁴⁾ et présente à partir de 340° une modification dimorphique (voy. *Cobalt* ⁹⁵). Sa densité à l'état fondu est voisine de 8,9 (valeurs extrêmes : 8,279 ⁽⁸⁴⁾ et 9,25 (voy. *Cobalt* ⁸⁰).

— ⁽⁹⁷⁾ BOUSSINGAULT. C. R. 86-500-1878. — ⁽⁹⁸⁾ ANTRON. An. Chem. Pharm. Lieb. 24-190-1857. — ⁽⁹⁹⁾ TERREIL. C. R. 79-1495-1874. — ⁽¹⁰⁰⁾ SØRENSEN. Z. anorg. Chem. 5-354-1895. — ⁽¹⁰¹⁾ RICHARDS et CUSHMAN. Chem. N. 76-284-293-307-1897. — ⁽¹⁰²⁾ KNOBLAUCH. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-24-258-1885. — ⁽¹⁰³⁾ TOURTE. An. Ch. Ph. (1)-74-105-1809. — ⁽¹⁰⁴⁾ ROSE.

Il est très malléable, se laisse étirer en lames minces et en fils aussi fins que l'on veut ⁽⁹⁶⁾. Sa tenacité est supérieure à celle du fer dans la proportion de 3 à 2 (Deville) : la charge de rupture est de 55 kg par mmq pour des fils recuits au rouge ; elle reste sensiblement constante jusqu'à 500°, puis décroît rapidement aux températures supérieures ⁽¹⁰⁶⁾.

La détermination des constantes mécaniques du nickel a été faite par Ch.-Ed. Guillaume ⁽¹⁰⁷⁾. Sur le même sujet, Wedding et Rudeloff ⁽¹⁰⁸⁾ ont présenté à la Société d'Encouragement à l'Industrie, de Berlin, un rapport très détaillé. Leurs expériences, faites sur des échantillons commerciaux à 97-98 pour 100 de nickel et 1 pour 100 de cobalt, ont montré en particulier que la résistance à la traction est très variable, mais que le métal martelé est toujours plus élastique et plus résistant que le métal fondu.

D'après Boussingault ⁽⁹⁷⁾, le métal n'acquiert par carburation aucune propriété mécanique nouvelle, et son élasticité n'est pas augmentée par la trempe.

Le nickel fond entre 1400° et 1600° ⁽¹⁰⁸⁻¹⁰⁹⁾ (voy. *Cobalt* ⁹⁰⁻⁹¹) en une masse très fluide ⁽¹¹⁰⁾. Ajouté à l'acier, il a la propriété de réunir les trois points de transformation du fer en un seul point critique, placé entre 640° et 660° ⁽⁸⁸⁾.

Coefficient de dilatation linéaire : $\beta = (1248 + 0,74') 10^{-6}$. ou $(1280 + 9,75') 10^{-8}$, suivant les auteurs ^(111, 111 a) (voy. *Cobalt* ⁹²⁻⁹⁵).

Chaleur spécifique (Tilden), (Naccary) ⁽¹¹²⁾ (voy. *Cobalt* ^{91-95, 95 b}).

— 182 à + 15°	+ 15 à 100°	15 à 350°	15 à 650°	1000°
0,0838	0,1084	0,1186	0,1246	0,1607

Conductibilité électrique ^(113 à 116). — En prenant pour unité la conductibilité du mercure à 0°, celle du nickel est de 7,574 à 0° (voy. *Cobalt* ⁹⁶), 8,264 à 15° ⁽¹¹⁷⁾, 2,160 au rouge sombre ⁽¹¹⁸⁾.

La résistivité d'un fil de nickel électrolytique, recuit dans l'hydrogène, a été trouvée par Fleming égale à 6955 microhms-cm, à 0°, avec un coefficient de température de 0,00618 ^(118 a).

Magnétisme ⁽¹¹⁶⁻¹¹⁹⁾. — Le nickel est attirable à l'aimant, mais avec moins d'intensité que le fer (voy. *Cobalt* ¹⁰⁴). Par élévation de température, l'intensité de l'aimantation diminue ⁽¹²⁰⁻¹²¹⁾ (voy. *Cobalt* ^{102 et 106}) :

An. Ph. Chem. Pogg. **107**-448-1859. — ⁽¹⁰⁶⁾ WEDDING et RUDELLOFF. Monit. Scient. **47**-742-1896. — ⁽¹⁰⁶⁾ A. LE CHATELIER. Génie civil. **19**-110-1891. — ⁽¹⁰⁷⁾ GUILLAUME. Ar. Sc. ph. nat. (4)-**5**-255-505-1898. — ⁽¹⁰⁸⁾ SCHEITEL. An. Ph. Chem. Wiedm. B. **4**-542-1880. — ⁽¹⁰⁹⁾ CARNELLY et CARLETON WILLIAMS. J. Chem. Soc. **37**-125-1880. — ⁽¹¹⁰⁾ J. GARNIER. C. R. **124**-1447-1897. — ⁽¹¹¹⁾ LE CHATELIER. C. R. **108**-1096-1889. — ^(111 a) HARRISSON. Ph. Mag. (6)-**7**-626-1904. ⁽¹¹²⁾ NACCARY. Gazzet. ch. ital. **18**-15-1888. — ⁽¹¹³⁾ ARNDTSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **105**-148-1858. — ⁽¹¹⁴⁾ WEILLER. Polyt. J. Dingl. **253**-154-1884. — ⁽¹¹⁵⁾ FLEMING. Proc. Roy. Soc. **64**-50-1899. — ⁽¹¹⁶⁾ HARRISSON. Chem. N. **84**-217-1901. — ⁽¹¹⁷⁾ W. KOHLRAUSCH. An. Ph. Chem. Wiedm. **33**-42-1888. — ⁽¹¹⁸⁾ LAMPADIUS. J. Chem. Ph. Schw. **10**-174-1814. — ^(118 a) DEWAR et FLEMING. Ph. Mag. **36**-271-1895; FLEMING. Proc. Roy. Soc. **66**-50-1900. — ^(118 b) FLEMING. Proc. Roy. Soc. **66**-50-1900. — ⁽¹¹⁹⁾ PLUCKER. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-177-1848. — ⁽¹²⁰⁾ POISSON et GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. **25**-119-1824. — ⁽¹²¹⁾ BECQUEREL. C. R. **20**-

vers 540°, la transformation magnétique est totale : le métal n'est plus attirable à l'aimant ⁽¹²²⁻¹²³⁾ (voy. *Cobalt* ¹⁰⁵). D'après Tomlinson, cette transformation se fait à une température variable avec la force magnétisante à laquelle le métal a été soumis ⁽¹²²⁾.

Le nickel, déposé à froid par électrolyse, manifeste après recuit une augmentation considérable de magnétisme. A l'état divisé, il est plus magnétique que sous forme compacte et la capacité magnétique de la mousse de nickel peut être supérieure à celle du fer ⁽¹²⁴⁾.

L'aimantation du nickel est accompagnée de ces effets moléculaires, propres aux métaux magnétiques ^(125 à 131) (voy. *Cobalt* ^{100, 101}). Ainsi une barre de nickel se contracte dans un champ magnétique tandis que le cobalt s'allonge (voy. *Cobalt* ¹⁰⁷). En outre, la conductibilité du nickel diminue dans le sens des lignes de force, et augmente dans le sens perpendiculaire ⁽¹³²⁾. Les sels de nickel présentent, comme les sels de cobalt, des propriétés magnétiques. Leur pouvoir rotatoire magnétique a été étudié par les mêmes auteurs (voy. *Cobalt* ^{109 à 111}).

Spectroscopie (voy. *Cobalt* ^{112 à 117}). — Le chlorure de nickel communique à la flamme du gaz d'éclairage une coloration pourpre fugace, puis rouge persistante ⁽¹³³⁾. Sous l'action de l'étincelle, la solution de chlorure donne un beau spectre, dont les raies les plus intenses ont pour longueurs d'onde : 547,6 ; 508,1 ; 471,5. Les sels de nickel absorbent les radiations rouges et violettes (voy. *Cobalt* ¹¹⁹).

Propriétés chimiques. — Entre les propriétés chimiques du nickel et du cobalt, nous ne savons établir qu'une différence de degré.

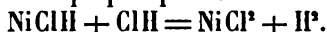
Le nickel occlut l'hydrogène plus énergiquement que le cobalt ⁽¹³⁴⁾ (voy. *Cobalt* ^{126, 130 à 132}). Un tube de nickel, placé à la cathode d'un voltamètre, absorbe 100 fois son volume d'hydrogène, mais, si l'on plonge le métal dans l'eau, tout le gaz se dégage peu à peu. L'absorption peut être renouvelée; cependant, à chaque opération, la masse se désagrège de plus en plus et finit par tomber en poudre ⁽¹³⁵⁾. Le nickel fondu ne retient pas d'hydrogène (voy. *Cobalt* ¹²⁹).

Les halogènes attaquent le nickel sans incandescence (voy. *Cobalt* ¹³³).

Ce métal s'oxyde difficilement à l'air à la température ordinaire, mais plus rapidement, s'il est humecté d'eau faiblement acidulée (voy. *Cobalt* ¹³⁸). Il s'oxyde aisément au rouge et, lorsqu'il est divisé, se convertit entièrement en protoxyde vert. Le protoxyde de nickel, maintenu dans un courant d'hydrogène à la température de 240°, se réduit et fournit du nickel pyrophorique (Moissan) ^(135 a).

1708-1845. — ⁽¹²²⁾ TOMLINSON. Chem. N. 57-90-178-1888; Ph. Mag. (3)-25-572-1888. — ⁽¹²³⁾ P. CURIE. An. Ch. Ph. (7)-5-591-1895. — ⁽¹²⁴⁾ H. BECQUEREL. C. R. 93-794-1881. — ⁽¹²⁵⁾ HEYDWEILLER. An. Ch. Phys. (2)-52-462-1894. — ⁽¹²⁶⁾ NAGAOKA. Ph. Mag. (5)-29-125-1890. — ⁽¹²⁷⁾ CANTONE. R. Ac. Lincei (4)-6-252-1890. — ⁽¹²⁸⁾ BACHMETJEW. An. Ch. Phys. (2)-43-725-1891. — ⁽¹²⁹⁾ EWING et COWAN. Chem. N. 57-205-1888. — ⁽¹³⁰⁾ BIDWELL. Ph. Mag. 5-31-156-1891. — ⁽¹³¹⁾ TOMLINSON. Chem. N. 61-155-1890. — ⁽¹³²⁾ W. THOMSON. Ph. Mag. 1-15-469-1858. — ⁽¹³³⁾ CUSHMAN. Chem. N. 84-291-1901. — ⁽¹³⁴⁾ BELLATI et LUSSANA. Jahrb. 344-1889. — ⁽¹³⁵⁾ RAOULT. C. R. 69-826-1860. — ^(135 a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-

Le nickel réduit est oxydé par le peroxyde d'azote aussi violemment que le cobalt (voy. *Cobalt*¹³⁶); il s'unit au soufre en fusion avec un très vif dégagement de chaleur (Winckelblech). D'après Schützenberger, le nickel pyrophorique, attaqué par le gaz chlorhydrique sec, se transforme en chlorure et en un composé volatil de nickel (NiClH). Lorsqu'on chauffe en un point le gaz ayant passé sur le métal, on obtient à droite et à gauche de la partie chauffée un dépôt de chlorure de nickel anhydre, dont la formation peut s'expliquer par la réaction suivante⁽¹³⁷⁾ :



Le nickel décompose lentement la vapeur d'eau au rouge (voy. *Cobalt*¹³⁴), il se recouvre dans l'hydrogène sulfuré d'une croûte cristalline, facilement fusible⁽¹³⁸⁾ et se sulfure également au rouge dans le gaz sulfureux (voy. *Cobalt*¹³⁸). Il est oxydé par la chaux fondue à la température de l'arc électrique (Moissan) (voy. *Cobalt*¹⁴²).

L'oxyde de carbone est décomposé par le nickel à partir de 230°, en carbone et acide carbonique. Cette réaction est fonction du temps et de la température; elle est complète à 350° et jusqu'à 445°⁽¹⁴⁵⁾ (Voy. *Cobalt*^{136 a}).

A 50°, le métal pyrophorique se combine à l'oxyde de carbone et se volatilise. L'acétylène passant sur le nickel pyrophorique subit vers 200° une décomposition complexe en hydrogène, éthane, éthylène, carbures éthyléniques supérieurs, benzine et homologues. En même temps, le métal foisonne et se transforme en une matière noire et carburée^(145 a) (Voy. *Cobalt*¹⁴⁵). Lorsque l'acétylène est mélangé d'hydrogène, les deux gaz se combinent à froid au contact du nickel réduit et donnent des carbures forméniques liquides et gazeux⁽¹⁴⁶⁾.

Tandis que le cobalt se cuivre instantanément dans une solution de chlorure de cuivre, le nickel, bien que sa chaleur de combinaison soit presque égale à celle du cobalt et très supérieure à celle du cuivre, ne paraît pas déplacer ce dernier métal de ses sels^(139 à 144). Mais, si l'on remplace le chlorure simple par le chlorure double de cuivre et de potassium, la réaction s'amorce immédiatement. Il semble que le nickel se soit recouvert dans le premier cas d'une pellicule invisible de cuivre qui arrête l'action ultérieure.

L'action combinée de l'ammoniaque et de l'air le dissout promptement, sans formation d'azotite (voy. *Cobalt*¹⁴³). La potasse caustique, en solution très concentrée ou à l'état fondu, oxyde fort peu le nickel, mais la soude l'attaque énergiquement⁽¹⁴⁵⁾.

Action des acides. Les acides dissolvent le nickel plus faiblement que le cobalt. En 15 heures, 18 gr. de métal ont perdu 0,150 gr. dans l'acide

21-259-1880. — ⁽¹³⁷⁾ SCHUTZENBERGER. C. R. 113-177-1891. — ⁽¹³⁸⁾ LORENZ. Ber. Chem. Gesell. 24-1506-1891. — ⁽¹³⁹⁾ TISSIER. C. R. 50-106-1860. — ⁽¹⁴⁰⁾ FORDOS et GELIS. C. R. 16-1069-1845. — ⁽¹⁴¹⁾ NICKLÉS. C. R. 37-284-1855. — ^(141 a) HOLLIS. Proc. Cambridge. Phil. Soc. 12-255-1904. — ⁽¹⁴²⁾ ST-EDME. C. R. 106-1079-1888. — ^(142 a) LE BLANG et LEVY. Chem. Centr. 1597-1-1904. — ⁽¹⁴³⁾ DITTMAR. J. Soc. chem. Ind. 3-105-1884. — ⁽¹⁴⁴⁾ FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 22-495-1851. — ⁽¹⁴⁵⁾ BOUDOARD. An. Ch. Ph. (7)-24-5-1901. — ^(145 a) SABATIER et SENDERENS. C. R. 134-187-267-1900. — ⁽¹⁴⁶⁾ SENDERENS. B. Soc. Ch. (2)-21-550-1899.

chlorhydrique fumant et 0,052 gr. dans l'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau ⁽¹³⁹⁾. L'attaque, par l'acide sulfurique, est d'autant plus lente et commence à une température d'autant plus élevée que l'acide est plus étendu. Elle dégage de l'acide sulfureux, mélangé d'hydrogène en proportion croissante avec la dilution de l'acide et l'élévation de la température ⁽¹⁴⁷⁾.

L'acide nitrique étendu de deux parties d'eau dissout très lentement le nickel avec formation d'azote, de protoxyde, de bioxyde d'azote et d'ammoniaque (voy. *Cobalt* ¹³⁹). L'action de l'acide nitrique fumant et très variable, tantôt violente et accompagnée d'une pulvérisation du métal, tantôt complètement nulle ^(141, 141 a) (voy. *Cobalt* ¹⁴¹). Cette passivité, attribuée par St-Edme ⁽¹⁴²⁾ à la présence de l'azote dans le métal, persiste cependant, après l'avoir chauffé au rouge dans l'hydrogène, et sa vraie cause est mal élucidée ^(142 a). Avec la solution d'acide sulfureux, on observe une dissolution sans dégagement de gaz : il se forme du sulfite, de l'hypo-sulfite ⁽¹⁴⁰⁾ et un peu de sulfure de nickel ⁽¹⁴⁷⁾.

Propriétés physiologiques ^(148 à 150) (voy. *Cobalt* ¹⁵⁰⁻¹⁵¹). — Les sels de nickel sont antiseptiques. Ils arrêtent la fermentation ⁽¹⁵¹⁻¹⁵²⁾ et la croissance des plantes : les végétaux meurent lorsqu'on les arrose avec une eau contenant 2 mgr. de nickel par litre ⁽¹⁵³⁾. Longtemps même, les sels de nickel furent réputés toxiques pour l'homme, à tel point, qu'en 1886, un décret fut rendu, en Autriche, interdisant l'usage de ce métal pour les récipients alimentaires. Cette opinion a été complètement infirmée par les travaux de Riche et Laborde ⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁵⁾.

Exception faite pour le nickel carbonyle (Hanriot) ⁽¹⁵⁶⁻¹⁵⁷⁾, les sels de nickel sont absorbés par l'intestin et par les reins avec une facilité telle que les cobayes et les chiens les supportent sans inconvénient à dose notable. Ainsi un chien pesant 9 kgr. 35 a pris sans danger, pendant 52 jours, 0 gr. 5 de sulfate de nickel par jour. A la dose de 1 gr. à 1 gr. 5, les vomissements et la diarrhée apparaissent, mais il suffit d'abaisser la ration à 0 gr. 5 pour rétablir l'état normal. Le nickel, à l'état de sels, ne produit de véritables effets toxiques qu'à la condition d'être introduit dans l'organisme par injection hypodermique ou intraveineuse, à une dose moyenne de 0 gr. 5 à 1 gr. de principe actif par kilogramme d'animal.

Dans ces conditions maxima, les phénomènes caractéristiques sont les convulsions, la raideur tétaniforme, chez les rongeurs; les vomissements, la diarrhée, chez les chiens; l'affaiblissement paralytique et enfin l'asphyxie, chez les uns et les autres.

En injection stomacale, à la dose efficace de 0 gr. 5 au moins et 3 gr.

— ⁽¹⁴⁷⁾ DITTE. *Ann. Ch. Ph.* (6)-**19-80-1890**. — ⁽¹⁴⁸⁾ SCHULZ. *Ar. der Pharm.* **222-67-1884**. — ⁽¹⁴⁹⁾ VAN HAMEL ROOS. *Revue internationale des falsifications*, **31-1887**. — ⁽¹⁵⁰⁾ BIRNBAUM. *Polyt. J. Dingler*, **249-515-1885**; **250-421-1885**. — ⁽¹⁵¹⁾ SCHULZ. *Bied. Central* **360-1884**. — ⁽¹⁵²⁾ GERKENS. *Chem. Centr. Bl.* **45-1884**. — ⁽¹⁵³⁾ HASELHOFF. *Landw. Jahresb.* **22-862-1894**. — ⁽¹⁵⁴⁾ RICHE. *J. Pharm. Ch.* (5)-**17-1-1888**. — ⁽¹⁵⁵⁾ LABORDE et RICHE. *J. Pharm. Ch.* (5)-**17-50-97-1888**. — ⁽¹⁵⁶⁾ HANRIOT. *B. Soc. Ch.* (2)-**5-570-1891**. — ⁽¹⁵⁷⁾ MAC KENDRICK et SNODGRASS.

au plus, le nickel provoque le vomissement et la diarrhée, jamais la mort.

Donc, l'usage du nickel dans l'outillage pharmaceutique et dans les cuisines doit être considéré comme dépourvu de tout danger pour la santé.

Le seul composé de nickel préconisé en thérapeutique est le bromure hypnotique et sédatif ⁽¹⁵⁸⁾.

Caractères. — Les sels de nickel sont verts à l'état hydraté, jaunes à l'état anhydre. Ils sont réductibles sur le charbon en paillettes métalliques magnétiques et donnent par fusion avec le borax des perles violettes à chaud, brunes à froid. Le magnésium réduit à l'état métallique le sulfate, mais non le chlorure de nickel légèrement acide, le zinc ne les précipite qu'en solution ammoniacale.

Réactifs généraux. — L'hydrogène sulfuré précipite les sels de nickel en liqueur acétique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, incolore et saturé, donne un sulfure complètement insoluble, mais, si le réactif est fortement ammoniacal ou persulfuré, il redissout le précipité en formant une liqueur brune.

La potasse et la soude précipitent de l'hydrate de protoxyde vert, insoluble dans un excès de réactifs, peroxydable en virant au noir par le brome ou l'hypochlorite de soude, mais non par l'eau oxygénée ou l'iode. La présence de certains corps organiques entrave la précipitation par les alcalis (voy. *Cobalt* ¹⁵⁷⁻¹⁵⁸).

L'ammoniaque donne avec les sels de nickel un précipité éphémère, soluble dans un excès de réactif avec coloration bleuâtre. Cette liqueur n'est point oxydable, comme la solution ammoniacale de cobalt.

Le cyanure de potassium précipite d'abord du cyanure de nickel verdâtre et le redissout ensuite. Les acides décomposent le cyanure double soluble ainsi formé et reprécipitent du cyanure de nickel. En outre, si l'on ajoute du brome et de l'alcali au cyanure de nickel et de potassium, il est entièrement décomposé et précipité à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

Les oxalates alcalins précipitent les sels de nickel de la même manière que les sels de cobalt.

Réactifs spéciaux ⁽¹⁵⁹⁻¹⁶⁰⁾ (voy. *Cobalt* ¹⁷⁵). — Le nickel ne possède pour ainsi dire aucun réactif spécial, c'est-à-dire à la fois sensible et caractéristique. Bien que le sulfocarbonate de potassium communique une coloration brune aux sels de nickel, même extrêmement dilués, cette réaction n'a qu'une faible valeur analytique, parce qu'elle est commune aux sels de cobalt et de nickel. Aussi, tandis qu'on retrouve sans peine le cobalt, en présence du nickel, le cas inverse est beaucoup moins facile à traiter.

RECHERCHE DU NICKEL EN PRÉSENCE DU COBALT ^(161 à 163). — *a*) Le procédé de recherche le plus ancien, dû à Plattner, est basé sur la différence de réductibilité des deux oxydes à haute température. Intéressant en principe et fort précis, il est à peine employé, en raison de la délicatesse de son exécution ⁽¹⁶⁴⁾.

British medic. J. 1215-1891. — ⁽¹⁵⁸⁾ DREW. Pharm. J. 1887. — ⁽¹⁵⁹⁾ PAPAIOGLI. Gazzet. ch. ital. 9-509-1879. — ⁽¹⁶⁰⁾ ROSENBLATT. J. Soc. Ch. russe 30-1886. — ⁽¹⁶¹⁾ JORISSEN. Z. anal. Chem. 21-208-1882. — ⁽¹⁶²⁾ HILF RENSCHMIDT et CAPELLÉ. Cobalt et nickel. Rouen, 1888. — ⁽¹⁶³⁾ DONATH.

b) La méthode classique de Liebig se fonde sur la différence d'action de la potasse envers les cyanures doubles alcalins, en présence d'un oxydant. La solution des deux métaux, additionnée de cyanure de potassium jusqu'à limpidité, est soumise à l'ébullition, puis refroidie et additionnée d'un excès d'hypochlorite de soude. Le nickel précipite à l'état d'hydrate noir de sesquioxyde, graduellement et intégralement, mais en entraînant un peu de cobalt. La presque totalité du cobalt reste à l'état de cobalticyanure de potassium, soluble et inaltéré par les alcalis⁽²⁰²⁾.

c) Certains auteurs ont pris pour criterium la solubilité du sulfure de nickel dans les polysulfures alcalins^(165 à 170).

Villiers ajoute au liquide, exempt de sels ammoniacaux, de l'acide tartrique et un excès de soude, puis fait passer à reflux un courant d'hydrogène sulfuré. Des traces de nickel suffisent à colorer en brun la liqueur filtrée⁽¹⁶⁸⁾.

d) L'éther chargé de gaz chlorhydrique possède la propriété de dissoudre le chlorure de cobalt et de faire passer le chlorure de nickel à l'état anhydre et insoluble. La couleur jaune de ce chlorure anhydre est un signe très net de la présence du nickel. Il est bon, pour donner au procédé toute la sensibilité possible, de saturer la liqueur par un courant de gaz chlorhydrique et d'opérer à 0° (Pinerua)⁽¹⁷¹⁾.

e) D'autres réactions moins éprouvées s'appuient sur la différence de solubilité des ferrocyanures^(172 à 174) ou des nitro-prussiates⁽¹⁷⁵⁾ dans l'ammoniaque et sur la précipitation du nickel par le mélange de bichromate de potassium et de sel de Seignette⁽¹⁷⁶⁾.

f) Quant à la recherche du nickel par l'oxyde de carbone, sa sensibilité, très grande pour le nickel pur, diminue à mesure qu'augmente la quantité de cobalt mélangé (H. Copaux)⁽¹⁷⁷⁾.

En somme, le procédé le plus caractéristique est celui de Pinerua, qui permet de reconnaître jusqu'à 1 mgr. de nickel dans 1 gr. de cobalt. — Pour dépasser cette approximation, il faut recourir à la méthode spectrale et l'appliquer sous la forme suivante : après avoir traité la solution des deux sels par le réactif de Liebig (cyanure de potassium et hypochlorite de soude), on dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité renfermant tout le nickel avec plus ou moins de cobalt et l'on photographie le spectre d'une étincelle éclatant sur cette dissolution. Il ne reste plus qu'à repérer sur le cliché les raies caractéristiques du nickel.

Dosage^(178 à 181). — Le nickel est quantitativement précipitable sous la forme d'hydrate de protoxyde, de sulfure, de phosphate ammoniaco-

Polyt. J. Dingler, 229-542-1878. — ⁽¹⁶⁴⁾ PLATTNER. J. prakt. Chem. 16-468-1839. — ⁽¹⁶⁸⁾ PRUWOJNICK. An. Chem. Pharm. Lieb. 164-51-1872. — ⁽¹⁶⁶⁾ POPPER. Z. anal. Chem. 16-433-1877. — ⁽¹⁶⁷⁾ DE KONINCK et LEDENT. Z. angew. Chem. 202-1891. — ⁽¹⁶⁸⁾ VILLIERS. C. R. 120-46-1895. — ⁽¹⁶⁹⁾ DE KONINCK. C. R. 120-735-1895. — ⁽¹⁷⁰⁾ TOWER. Am. Chem. Soc. 22-501-1900. — ⁽¹⁷¹⁾ PINERUA. C. R. 124-862-1897. — ⁽¹⁷²⁾ CLARKE. Chem. N. 20-154-1869. — ⁽¹⁷³⁾ GINTL. Z. anal. Chem. 9-251-1870. — ⁽¹⁷⁴⁾ BROWNING et HARTWELL. Z. anorg. Chem. 25-325-1900. — ⁽¹⁷⁵⁾ CAVALLI. Gazzet. ch. ital. 27-II-95-1897. — ⁽¹⁷⁶⁾ DITZ. Z. angew. Chem. 14-394-1902. — ⁽¹⁷⁷⁾ COPAUX. B. Soc. Ch. (3)-29-301-1905. — ⁽¹⁷⁸⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 110-120-1860. — ⁽¹⁷⁹⁾ GEYARD. Monit. Scient. 24-782-1882. — ⁽¹⁸⁰⁾ SCHMIDT. Ber. Chem.

nickeleux ⁽¹⁸³⁾ et, moins bien, d'oxalate ⁽¹⁸³⁻¹⁸⁴⁾. Il se pèse à l'état de métal, d'oxyde, de sulfate ou de pyrophosphate.

Tout ce qui concerne le dosage électrolytique du cobalt s'applique à celui du nickel ^(185 à 189) (Voy. page 159).

Méthodes volumétriques ^(190 à 195). — Les méthodes volumétriques proposées pour doser le nickel sont toutes approximatives. Les résultats les plus acceptables s'obtiennent en titrant par iodométrie l'hydrate de sesquioxyde de nickel précipité par le brome et le cyanure de potassium ⁽¹⁹⁶⁾.

A ce genre de procédés, se rattache la mesure colorimétrique proposée autrefois par Winkler pour le cobalt et pour le nickel ^(197 à 200).

Séparation du nickel et du cobalt ^(182, 201 à 245). — Ce problème analytique a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux, dont la bibliographie a été dressée par Brearley ⁽²⁴⁶⁾. Voici les principaux réactifs préconisés pour le résoudre : cyanure de potassium en présence d'oxydants ^(202, 216, 220), carbonate de baryte additionné de brome ^(204, 207, 245), azotite de potassium ^(208, 215, 221, 225, 230), mélange d'ammoniaque et de potasse ⁽²¹⁰⁾, phosphates ammoniacaux ^(211, 211, 225, 227, 232), xanthate de potassium ^(224, 242), nitroso β naphthol ^(228, 234), éther saturé de gaz chlorhydrique ^(171, 229), sulfocyanate d'ammoniaque en présence d'éther et d'alcool amylique ⁽²⁴⁵⁾.

Gesell. 27-1624-1894. — ⁽¹⁸¹⁾ SCHMIDT et HEYL. Z. anorg. Chem. 7-85-1894. — ⁽¹⁸²⁾ CLARK. J. Soc. chem. Ind. 15-866-1896. — ⁽¹⁸³⁾ GIBBS. Am. J. Sc. (2)-44-215-1867. — ⁽¹⁸⁴⁾ GIORGIS. Gazzet. ch. ital. 29-1-72-1898. — ⁽¹⁸⁵⁾ GIBBS. Z. anal. Chem. 3-334-1864. — ⁽¹⁸⁶⁾ MERRICK. Chem. N. 24-100-1871. — ⁽¹⁸⁷⁾ RICHE. C. R. 85-226-1877. — ⁽¹⁸⁸⁾ NICHOLSON et AVERY. Chem. N. 74-91-1896. — ⁽¹⁸⁹⁾ KUSTER. Z. Elektroch. 7-257-688-1900. — ⁽¹⁹⁰⁾ KUNZEL. J. prakt. Chem. 88-486-1865. — ⁽¹⁹¹⁾ DONATH. Ber. Chem. Gesell. 12-1868-1879. — ⁽¹⁹²⁾ MOORE. Chem. N. 59-160-202-1889; 72-92-1895. — ⁽¹⁹³⁾ SYSSOYEFF. Monit. Scient. 40-865-1892. — ⁽¹⁹⁴⁾ LECŒUVRE. Revue univ. des mines, 28-351-1894. — ⁽¹⁹⁵⁾ BREARLEY et JERVIS. Chem. N. 78-177-1898. — ⁽¹⁹⁶⁾ GOUTAL. Z. angew. Chem. 177-1898. — ⁽¹⁹⁷⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. 97-414-1866. — ⁽¹⁹⁸⁾ BOTTOMLEY. Chem. N. 42-56-1880. — ⁽¹⁹⁹⁾ KNIEDER. Berg. Hüt. Zeit. 53-245. — ⁽²⁰⁰⁾ LUGAS. B. Soc. Ch. (2)-21-354-1899. — ⁽²⁰¹⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (2)-56-333-1834. — ⁽²⁰²⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 41-291-1842; 50-204-1844; 65-244-1848; 70-256-1849; 87-128-1855. — ⁽²⁰³⁾ H. ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 64-411-1847. — ⁽²⁰⁴⁾ H. ROSE. J. prakt. Chem. 42-136-1847. — ⁽²⁰⁵⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 71-545-1847; 110-292-411-1860. — ⁽²⁰⁶⁾ W. FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 72-477-1847; 74-115-1848. — ⁽²⁰⁷⁾ SMITH. Chem. Gaz. Francis. 259-1852. — ⁽²⁰⁸⁾ KÄTTIG. J. prakt. Chem. 61-53-1854. — ⁽²⁰⁹⁾ STROMEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 96-218-1885. — ⁽²¹⁰⁾ PISANI. C. R. 45-549-1857. — ⁽²¹¹⁾ HENRY. Ph. Mag. (4)-16-197-1858. — ⁽²¹²⁾ GIBBS et GENTH. An. Chem. Pharm. Lieb. 104-509-1857. — ⁽²¹³⁾ BRAUN. Z. anal. Chem. 3-461-1864. — ⁽²¹⁴⁾ ERDMANN. Z. anal. Chem. 3-161-1864; J. prakt. Chem. 97-585-1866. — ⁽²¹⁵⁾ GAUCHE. Z. anal. Chem. 4-53-188-1865; 5-74-1866. — ⁽²¹⁶⁾ GIBBS. Chem. N. 11-125-1865. — ⁽²¹⁷⁾ TERREIL. B. Soc. Ch. (1)-5-88-1866. — ⁽²¹⁸⁾ FLECK. J. prakt. Chem. 97-305-1866. — ⁽²¹⁹⁾ SADTLER. Am. J. Sc. 2-49-1870. — ⁽²²⁰⁾ JOHN. Ar. der Pharm. 199-198-1872. — ⁽²²¹⁾ FLEITMANN. Z. anal. Chem. 14-76-1875. — ⁽²²²⁾ GUYARD. B. Soc. Ch. (1)-25-509-1876. — ⁽²²³⁾ BRAUNER. Z. anal. Chem. 16-195-1877. — ⁽²²⁴⁾ PHIPSON. C. R. 84-1459-1877. — ⁽²²⁵⁾ DIRVELL. C. R. 89-905-1879. — ⁽²²⁶⁾ DELVAUX. C. R. 92-725-1881. — ⁽²²⁷⁾ CLARK. Chem. N. 48-262-1883. — ⁽²²⁸⁾ ILINSKI et VON KNORRE. Ber. Chem. Gesell. 18-699-1885. — ⁽²²⁹⁾ GUCCI. Gazzet. ch. ital. 16-207-1886. — ⁽²³⁰⁾ BAUBIGNY. An. Ch. Ph. (6)-17-105-1889. — ⁽²³¹⁾ CARNOT. B. Soc. Ch. (2)-3-594-1890. — ⁽²³²⁾ HOPE. J. Soc. chem. Ind. 9-575-1890. — ⁽²³³⁾ KRAUSS. Z. anal. Chem. 30-227-1891. — ⁽²³⁴⁾ VON KNORRE. Z. angew. Chem. 264-1895. — ⁽²³⁵⁾ NASS. Z. angew. Chem. 501-1894. — ⁽²³⁶⁾ VORTMANN. Brevet allemand, 78326-1894. — ⁽²³⁷⁾ COËHN et SALOMON. Z. Elektr. 4-501-1897; 6-552. — ⁽²³⁸⁾ COËHN et SALOMON. Brevet allemand 102370-1898; 110-615-1899. — ⁽²³⁹⁾ HAVENS. Am. J. Sc. (4)-6-596-1898. — ⁽²⁴⁰⁾ MAVOROW. Z. anorg. Chem. 25-196-1900. — ⁽²⁴¹⁾ MOORE. Chem. N. 82-75-1900. — ⁽²⁴²⁾ CAMPBELL. Am. Chem. Soc. 22-507-1900. — ⁽²⁴³⁾ ROSENHEIM et HULDSCHINSKY. Ber. Chem. Gesell.

En outre, deux recettes électrolytiques ont été proposées en ces dernières années. L'une consiste à ajouter au liquide un métal facile à déposer comme le cuivre : tout le cobalt doit se réunir à l'anode sous forme de peroxyde ⁽²⁵⁷⁾. Dans l'autre, l'électrolyse s'accomplit en présence de sulfocyanate d'ammonium, d'urée et d'acétate d'ammoniaque. Il se dépose à la cathode du sulfure de nickel ; le cobalt reste en solution. Ces procédés, intéressants en principe, ne sont pas suffisamment éprouvés. Les méthodes de précipitation nous offrent, au contraire, deux réactifs sûrs, à savoir : l'azotite de potassium quand le liquide renferme peu de cobalt avec beaucoup de nickel, et le cyanure de potassium dans le cas inverse.

Méthode à l'azotite. — A la solution assez concentrée des chlorures ou des nitrates, exempte de métaux lourds, de fer et d'alcalino-terreux, on ajoute 1 cm. c. d'acide nitrique concentré, puis 15 cm. c. d'une solution à 40 pour 100 d'azotite de potassium, légèrement acidulée par l'acide nitrique. Quand le précipité jaune orangé de cobaltinitrite s'est déposé, jeter sur un petit filtre, arroser le précipité avec 15 cm. c. d'azotite, puis dissoudre dans l'acide sulfurique étendu et chaud. La liqueur est neutralisée par le carbonate d'ammoniaque, additionnée d'oxalate d'ammoniaque et enfin électrolysée ⁽¹⁷⁷⁾.

Méthode au cyanure ⁽²⁰²⁾. — Tandis que le procédé à l'azotite se prête surtout au dosage du cobalt dans le mélange des deux métaux, celui-ci s'applique mieux au nickel. Comme il n'a reçu aucune modification récente, sa description sera laissée aux traités spéciaux.

SÉPARATION DU NICKEL ET DU ZINC ⁽²⁴⁹⁻²⁵⁰⁾. — Lorsqu'on ajoute à un mélange de sels de zinc et de nickel, du cyanure, puis du sulfure de potassium, le sulfure de zinc précipite à l'état pur ⁽²⁴⁷⁻²⁴⁸⁾. Quant à la séparation de ces deux métaux par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique ⁽²⁵¹⁻²⁵²⁾, elle ne réussit que dans des conditions précises : la liqueur doit renfermer 10 pour 100 d'acide cristallisable et rester froide ⁽²⁵³⁾.

A l'acide acétique, on peut substituer d'autres acides faibles, par exemple : les acides sulfocyanhydrique ⁽²⁵¹⁾, formique ^(255 à 257), oxalique ⁽²⁵⁸⁾, tartrique, citrique ⁽²⁵⁹⁾ et succinique ⁽²⁶⁰⁾.

Hollard et Bertiaux ont décrit, en outre, divers procédés électrolytiques pour la séparation de ces deux métaux ^(260 a).

ANALYSE INDUSTRIELLE. — L'analyse des minerais et des produits finis de nickel varie ses procédés avec la nature et la proportion des ma-

34-2050-1901. — ⁽²⁴⁴⁾ BALACHOWSKY. C. R. 132-1492-1901. — ⁽²⁴⁵⁾ TAYLOR. Chem. N. 85-269-1902; 88-184-1905. — ⁽²⁴⁶⁾ BREARLEY. Chem. N. 82-180-185-197-1900. — ⁽²⁴⁷⁾ WENGLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 89-376-1854. — ⁽²⁴⁸⁾ MOORE. Chem. N. 50-151-1884. — ⁽²⁴⁹⁾ KLAYE et DECS. Z. anal. Chem. 10-190-1871. — ⁽²⁵⁰⁾ TREADWELL. Z. anorg. Chem. 26-104-1901. — ⁽²⁵¹⁾ BRUNNER. Chem. N. 1-95-1860. — ⁽²⁵²⁾ OSBORNE. Am. Chem. J. 6-149. — ⁽²⁵³⁾ BAUMIGNY. C. R. 108-236-450-1889. — ⁽²⁵⁴⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 199-1-1879. — ⁽²⁵⁵⁾ DOEBLER. Chem. Zeit. 23-390-1899. — ⁽²⁵⁶⁾ HAMPE. Z. anal. Chem. 24-588-1885. — ⁽²⁵⁷⁾ HINTZ. Z. anal. Chem. 27-200-1888. — ⁽²⁵⁸⁾ CARNOT. B. Soc. Ch. (2)-46-815-1886. — ⁽²⁵⁹⁾ BEILSTEIN. B. Soc. Ch. (1)-30-455-1878. — ⁽²⁶⁰⁾ ALT et SCHULZE. Ber. Chem. Gesell. 22-3259-1889. — ^(260 a) HOLLARD et BERTIAUX. B. Soc. Ch. 29-116-1903; 31-102-1904; C. R. 138-1605-1904. — ⁽²⁶¹⁾ BERTHER. An. Ch. Ph. (2)-13-52-1820. — ⁽²⁶²⁾ BER-

tières accessoires. Aussi noterons-nous simplement les mémoires analytiques traitant des minerais (^{261 à 260}), du métal industriel (^{270 à 273}) et de ses alliages (^{275 à 281}).

Poids atomique. — Il a été publié, depuis 1826, une vingtaine de chiffres pour le poids atomique du nickel, oscillant entre 58,01 et 59,45. Leurs bases principales sont : la réduction du protoxyde, l'analyse du chlorure, du bromure, de l'oxalate, du sulfate et la synthèse du chlorure (^{282 à 287}) (voy. *Cobalt* ^{206 à 210, 212, 214 à 218, 221}).

A cette question, se rattache une controverse, aujourd'hui oubliée, mais qui fit quelque bruit, sur le dédoublement du nickel et du cobalt. En 1889, au cours d'un travail sur les poids atomiques de ces métaux, MM. Krüss et Schmidt soutinrent que le nickel et le cobalt, tels qu'on les avait préparés avant eux, renfermaient l'un et l'autre quelques centièmes d'un élément étranger. Cet élément, dont ils avaient isolé l'oxyde, offrait à peu près les caractères d'un métal alcalino-terreux (²⁸⁷).

Winkler, de Freyberg (²⁸⁸), et Fleitmann, d'Iserlohn (²⁸⁹), initiés par une longue pratique de la métallurgie de ces métaux à tous les détails de leur histoire, s'efforcèrent de réfuter les expériences de Krüss et Schmidt, tâche difficile, d'ailleurs, car elles étaient brevetées et, par suite, exposées en termes assez vagues.

Il ne peut aujourd'hui subsister aucun doute sur leur inexactitude, après les travaux si méthodiques de Th. W. Richards et de ses collaborateurs.

Richards et Cushman ont transformé le bromure de nickel sublimé, d'une part en sel d'argent, de l'autre en nickel métallique, par réduction dans l'hydrogène. Ils ont trouvé dans le premier cas, le nombre 58,69 et dans le second, 58,70 (²⁸⁶).

Les soins apportés à la purification de la matière première, et surtout l'extrême concordance des deux séries de déterminations indiquent assez la confiance qu'elles méritent.

La Commission internationale adopte en 1904 le nombre 58,70 (0 = 16).

ZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-**17**-115-1821. — (²⁶³) HADOW. Chem. N. **2**-85-1860. — (²⁶⁴) FRESSENIUS. Ar. der Pharm. **203**-181-1875. — (²⁶⁵) CHENEY et RICHARDS. Chem. N. **36**-161-1877. — (²⁶⁶) MOORE. Chem. N. **54**-300-1886. — (²⁶⁷) SLEEPER. Chem. N. **69**-15-1894. — (²⁶⁸) MOORE. Chem. N. **82**-66-1900. — (²⁶⁹) LANGMUIR. Am. Chem. Soc. **22**-102-1900. — (²⁷⁰) THOMPSON. London J. of arts, 1865. — (²⁷¹) FLEITMANN. Z. anal. Chem. **33**-555-1894. — (²⁷²) HOLLARD. B. Soc. Ch. (5)-**29**-1073-1905. — (²⁷³) SMITH. J. prakt. Chem. **8**-45-1856. — (²⁷⁴) ELSNER. Polyt. J. Dingler, **103**-155-1847. — (²⁷⁵) LOUVET. Polyt. J. Dingler, **103**-254-1847. — (²⁷⁶) BUSSE. Z. anal. Chem. **17**-53-1878. — (²⁷⁷) CH. ROBERTS. Pharm. J. (3)-**15**-1072-1885. — (²⁷⁸) PERILLON. Revue chim. anal. appl. **5**-21-1897. — (²⁷⁹) NEUMANN. Stahl und Eisen, **18**-909-1898. — (²⁸⁰) SARGENT. Am. Chem. Soc. **21**-854-1899; Chem. N. **81**-210-1900. — (²⁸¹) FIEBER. Chem. Zeit. **24**-393-1900. — (²⁸²) ROTHOFF. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-184-1826. — (²⁸³) ERDMANN et MARCHAND. J. prakt. Chem. **55**-195-1852. — (²⁸⁴) SCHNEIDER. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-79-1860. — (²⁸⁵) BAUBIGNY. C. R. **97**-854-906-951-1883. — (²⁸⁶) RICHARDS et CUSHMAN. Chem. N. **76**-284-295-307-1897; Chem. N. **79**-163-174-185-1899. — (²⁸⁷) KRÜSS et SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. **238**-241-1887; Ber. Chem. Gesell. **22**-11-2026-1889; Z. anorg. Chem. **2**-255-1892; Brevet allemand, 48547-1889. — (²⁸⁸) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. **22**-800-1889. — (²⁸⁹) FLEITMANN. Chem. Zeit. **13**-757-1889. — (²⁹⁰) BLAKE.

Applications. — La dureté du nickel, son éclat à l'état poli, l'inaltérabilité ou la résistance mécanique qu'il communique aux autres métaux, telles sont les qualités utilisées dans l'application, chaque jour croissante, de ce métal.

NICKEL PUR. — La fabrication des premiers objets de nickel pur est attribuée à Wharton, de Cambden (États-Unis)⁽²⁹⁰⁾.

Quelques ustensiles domestiques et les creusets de laboratoire seraient les seuls produits de cette fabrication, si l'on n'avait émis récemment, dans divers pays, de la monnaie de billon en nickel.

Plus important par le nombre de ses applications est le revêtement des métaux étrangers par placage, dépôt électrolytique ou nickelage au trempé.

Placage. — Le nickel se soude aisément au fer. En passant au lami-noir une lame de fer et une lame de nickel appliquées l'une contre l'autre, à chaud, la tôle de fer se recouvre d'une couche adhérente et solide de nickel. C'est ainsi que se fabriquent certains réflecteurs⁽²⁹¹⁾.

Nickelage galvanique. — Ce procédé, découvert à peu près à la même époque par Böttger et par Becquerel, n'est devenu vraiment industriel qu'en 1869, après les essais d'Adams. Le cuivre et ses alliages se prêtent facilement au nickelage direct. Il en est de même du fer et de la fonte soigneusement polis, mais le nickel se dépose mal sur le zinc, qui doit être cuivré d'abord⁽²⁹⁷⁾.

Pour nickeler une pièce de fer ou d'acier, on la dégrossit d'abord à la meule, puis on la polit au tour, sur un disque de buffle enduit d'émeri. La pièce est dégraissée, c'est-à-dire passée un quart d'heure à la potasse bouillante, rincée, brossée à la ponce délayée dans l'eau et enfin lavée à fond. Quand ce dégraissage est convenablement exécuté, le métal se mouille sur toute sa surface; il est alors suspendu par un crochet de cuivre dans un bain de nickel. Après quelques heures d'électrolyse, l'objet est enlevé, rincé, poli au colcothar.

Les formules de bains sont extrêmement nombreuses⁽²⁹²⁾; les plus avantageuses, au dire des spécialistes, ont été données par Roseleur, dans son ouvrage sur la galvanoplastie^(290 a). En pratique, la simple solution, à 10 pour 100 de sulfate de nickel et d'ammoniaque, donne d'excellents résultats, à la condition de maintenir le bain en état d'acidité légère et de proportionner la densité du courant à la surface de cathode à recouvrir. Si l'intensité est trop faible, le dépôt est sombre; dans le cas inverse, il est cassant et peu adhérent. Il est possible d'obtenir un nickelage bronzé, en déposant le métal en présence de pyrophosphate de soude, additionné ou non de cyanure de potassium. En ce dernier cas, le dépôt est absolument noir⁽²⁹⁹⁾. L'épaisseur du métal déposé par nickelage est estimée à 1/40^e de millimètre.

Chem. N. 48-87-1885. — ⁽²⁹¹⁾ MOISSAN et OUVIARD. Le nickel. Paris, Masson, 1896. — ⁽²⁹²⁾ Génie civil, 26-220-1804; 29-79-255-1896. — ⁽²⁹³⁾ BECQUEREL. C. R. 70-157-181-1870. — ⁽²⁹⁴⁾ GAFFE. C. R. 70-181-1870. — ⁽²⁹⁵⁾ BOUILLET. C. R. 70-1586-1870. — ⁽²⁹⁶⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 47-542-1845. — ⁽²⁹⁷⁾ MEIDINGER. Polyt. J. Dingler, 249-90-1885. — ⁽²⁹⁸⁾ STOLBA.

Nickelage au trempé. — Cette opération, qui ne s'applique qu'à des objets à bon marché, consiste à déposer, sur un métal, une couche légère de nickel, en procédant par simple immersion dans le bain. Un tel procédé n'est évidemment applicable qu'à des métaux plus électropositifs que le nickel, au fer, en particulier. L'objet de fer, soigneusement poli et dégraissé, est trempé dans un bain bouillant de chlorure double de nickel et d'ammoniaque, auquel on ajoute parfois du chlorure de zinc⁽²⁹⁸⁾. On peut nickeler le cuivre par immersion, mais en le mettant en contact avec du zinc métallique, plus électropositif que le nickel. Ce n'est qu'une électrolyse détournée, et désavantageuse d'ailleurs, car le nickel se dépose à la fois sur le zinc et sur le cuivre.

Le nickelage par décomposition du nickel carbonyle, procédé très élégant préconisé par Mond, n'a pas encore reçu d'extension industrielle.

Fabrication électrolytique des clichés de nickel. — Pour augmenter la durée des clichés typographiques de cuivre, on leur fait subir quelquefois un nickelage superficiel, qui a le défaut d'empâter la gravure et de ne pas résister longtemps à l'action corrosive de certaines encres. A ce procédé, M. Boudreaux, industriel à Paris, a substitué la fabrication du cliché direct de nickel relativement épais. L'empreinte d'une photogravure ou d'une gravure sur bois étant prise sur cire à la presse hydraulique, on plombagine la surface pour la rendre conductrice et l'on y dépose le nickel par galvanoplastie, jusqu'à l'épaisseur de 0,15 millimètres. On passe alors au bain de cuivre et quand le dépôt a pris une épaisseur totale de 1 millimètre et, par suite, quelque rigidité, il est détaché et consolidé en coulant, au revers, un alliage fusible.

A finesse égale, un cliché de nickel peut tirer un nombre d'épreuves huit à dix fois plus grand qu'un cliché de cuivre.

Moulage galvanique. — Un procédé intéressant dans son principe, bien que son importance actuelle soit insignifiante, consiste dans la reproduction d'objets de nickel pur, par moulage électrolytique. Il consiste à déposer, sur un moule conducteur, une couche de nickel assez épaisse pour donner à l'objet la rigidité indispensable. La forme de la pièce doit évidemment se prêter à l'enlèvement du moule, après l'opération.

La difficulté de toute électrolyse du nickel à épaisseur étant d'obtenir un métal homogène et non feuilleté, Kugel et Steinweg^(299 a) emploient pour cathode un moulage en plomb soigneusement poli et l'entourent d'une anode creuse en verre ou en ébonite perforée, dont la surface interne suit aussi exactement que possible la surface externe du moulage. Cette anode est remplie de grenailles de nickel.

La distribution régulière du courant due à la forme des électrodes permet d'obtenir un dépôt homogène.

Polyt. J. Dingler, 222-596-1876. — ^(298 a) L. DUMAS. An. Min. (10)-1-357-1902. — ⁽²⁹⁹⁾ Génie civil, 12-372-1887. — ^(299 a) KUGEL et STEINWEG. Brevet allemand, 115871-1900. — ⁽³⁰⁰⁾ CH.-ED. GUILLAUME. C. R. 124-176-752-1515-1897; Recherches sur le nickel et ses alliages, 1898; Les applications des aciers au nickel, 1904. Paris, Gauthier-Villars. — ^(300 a) ROSELEUR. Guide pratique du galvanoplaste. Paris, 1892. — ⁽³⁰¹⁾ CLARKE. Am. J. Sc.

ALLIAGES DE NICKEL. — La plupart des métaux ont été alliés au nickel, mais les alliages vraiment importants sont les bronzes et surtout les aciers au nickel.

Bronzes de nickel. — On désigne sous le nom de bronzes les alliages de cuivre et de nickel. Ils s'obtiennent par fusion directe des métaux, en proportions voulues et s'appliquent à la fabrication des couverts de table, des objets polis en général, et surtout des alliages monétaires.

Voici la composition de quelques-uns de ces alliages, avec l'époque de leur adoption en différents pays :

	Cu	Ni	Zn	Ag
Suisse 1850	50	10	25	15
Belgique 1860	75	25	»	»
Allemagne 1874				
États-Unis 1857	88	12	»	»
Chili 1872	70	20	10	»

Les maillechorts diffèrent des bronzes par l'addition du zinc ; leur composition type correspond à 50 parties de cuivre pour 50 p. de zinc et 20 p. de nickel. L'alfénide, l'oréide, le pacfong, le métal anglais, l'argent allemand, etc., ne sont que des modifications du maillechort.

Le nickel augmente la résistivité électrique des métaux en général et fait ordinairement partie de la composition des rhéostats. L'un de ces alliages spéciaux, le constantan, possède une résistance, non seulement élevée, mais invariable avec la température ; il contient 55 parties de cuivre et 45 de nickel.

Aciers au nickel. — Les applications précédentes furent, pendant longtemps, l'unique débouché de la fabrication du nickel. Elles ont passé au second plan depuis l'extension des aciers au nickel qui promettent le plus bel avenir à cette industrie, restreinte jusqu'alors.

Quand on incorpore du nickel à un acier plus ou moins carburé, les qualités du métal ne diffèrent pas de celles d'un acier ordinaire tant que la proportion de nickel ne dépasse pas une certaine limite. Au delà de cette limite, l'addition du nickel fait apparaître des propriétés physiques et mécaniques toutes différentes. Les aciers s'adouissent considérablement par la trempe et ne durcissent que par l'érouissage (L. Dumas)^(306 a).

On admet que le nickel pur ajouté au fer pur ne lui communiquerait pas ces propriétés particulières et qu'elles sont dues, soit à l'action du nickel sur le carbone, soit à la transformation allotropique du fer. La théorie de ces phénomènes très importants sera traitée dans un article spécial.

Quelle qu'en soit l'explication, voici ce qu'on observe en pratique. Il existe deux classes importantes d'aciers au nickel renfermant, les uns 2 à 8 pour 100, les autres 22 à 40 pour 100 de ce métal. Les alliages intermédiaires n'ont jusqu'ici aucune valeur d'application.

Les aciers de 2 à 8 pour 100 permettent d'obtenir, à égalité de résis-

5.-13-201-1877. — (302) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-21-1856. — (303) KOUMAKOFF.

tance, une réduction de poids de 50 pour 100, et constituent, par ce fait, une matière sans rivale pour la construction. La fabrication des plaques de blindage, des rails, des hélices, du métal à canons et en général, des tôles destinées aux constructions métalliques et navales sont les applications principales de cette catégorie de métaux.

Les aciers à forte teneur se consomment infiniment moins, en raison de leur prix élevé, mais ils possèdent une propriété particulièrement curieuse : leur coefficient de dilatation diminue à mesure qu'augmente leur teneur en nickel. A la teneur de 36 pour 100 de nickel, l'alliage ne se dilate plus et demeure en outre presque inaltérable à l'état poli. C'est un métal précieux pour la construction des étalons de mesure et des appareils géodésiques (Ch. Ed. Guillaume)⁽³⁰⁰⁾. Enfin les aciers au nickel sont employés aujourd'hui pour la fabrication des pièces d'artillerie.

Statistique de la production du nickel et de ses minerais (voy. *Cobalt*⁽⁴⁾). — Les gîtes calédoniens, signalés pour la première fois par J. Garnier, en 1865, furent exploités vers 1875⁽⁵⁰⁾. Une tentative de fusion sur place fut essayée en 1879, mais la production du métal, alors dépourvu d'application, dut s'arrêter devant la chute des cours et, en 1885, les hauts-fourneaux furent définitivement éteints. A partir de cette époque, les usages du nickel se développent ; l'exportation du minerai brut reprend une activité croissante, jusqu'à atteindre 50 000 tonnes par an, lors des premières applications des aciers au nickel.

Une nouvelle crise survient, vers 1889, avec l'apparition des minerais canadiens ; la valeur du métal s'abaisse davantage encore et les exportations de Nouvelle-Calédonie diminuent. Depuis 1896, une entente s'est établie pour le maintien des cours entre producteurs canadiens et calédoniens, et les exportations de Calédonie ont repris la marche ascendante, que montre le tableau suivant :

Années	1896	1897	1898	1899	1900	1901	1902
Tonnes de minerai exporté. .	57467	57659	74614	103908	100319	153676	129653

— Voici, d'autre part, la production très florissante des mines de Sudbury en ces dernières années :

Années	1897	1898	1899	1900	1901
Tonnes de minerai extrait.	95100	124000	205000	216000	527000

Ces minerais sont traités en Europe, par la société Le Nickel, dans ses usines du Havre et de Kirkintilloch (Écosse) ; au Canada, par plusieurs compagnies, dont les plus puissantes sont la Canadian Copper et la Orford Copper Cy. En somme, il s'extrait dans le monde entier, les quantités de *métal* indiquées ci-après, en tonnes métriques :

Z. anorg. Chem. **22**-466-1899. — ⁽³⁰⁴⁾ REIZENSTEIN. Z. anorg. Chem. **18**-264-1898. — ⁽³⁰⁵⁾ THOMSEN. Thermoch. Untersuchungen. — ^(305 a) POULENC. An. Ch. Ph. (7)-**2**-41-1894. —

ANNÉES	1896	1897	1898	1899	1900	1901
	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.
Nouvelle-Calédonie	2972	2858	3608	3845	4676	6202
Canada	1541	1813	2503	2605	3212	4032
États-Unis	8	15	5	9	4	3
Divers	16	»	»	47	»	164
Total	4537	4686	6116	6506	7892	10401

La part qui revient à la France dans le commerce du nickel est représentée par les chiffres d'importations suivants, empruntés à la Statistique du commerce extérieur :

ANNÉES	MINÉRAI CALÉDONNIEN	MÉTAL AFFINÉ	MÉTAL PUR	MÉTAL ALLIÉ
	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.
1901	59 500	282	53	199
1902	58 500	128	92	208

— Quant au prix du métal, ou plus exactement de la fonte de nickel, il s'est abaissé de 62 francs le kilogramme en 1850, à 33 francs en 1855, et à 12 francs en 1880. Tombé à 2 fr. 40, lors de la concurrence du Canada et de la Nouvelle-Calédonie, l'entente des producteurs l'a fait remonter à 3 fr. 50, sa valeur actuelle.

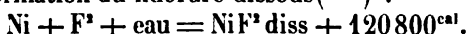
Le prix du métal pur (99 pour 100) est environ deux fois plus élevé.

FLUORURE DE NICKEL $\text{NiF}_2 = 96,7$ (Ni : 60,70 ; F : 39,29)

Le fluorure de nickel se prépare par l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le chlorure (Poulenc) ^(305 a). Il se présente en prismes jaune verdâtre, transparents, monocliniques, de densité 4,65. Il se volatilise sans fondre au-dessus de 1000°, s'unit aux fluorures alcalins et se dissout difficilement dans l'eau. Il forme deux hydrates. L'un, $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est un sel vert cristallisé, soluble dans l'eau froide, transformé par l'eau bouillante en oxyfluorure (voy. Cobalt ²²⁴). L'autre, $\text{NiF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a été obtenu par dissolution de l'hydrate de nickel dans l'acide fluorhydrique ⁽³⁰¹⁾.

On connaît NiF_2 , 2KF , AlF_3 , $2\text{AzH}_4\text{F}$ ^(305 a et 305 b).

Chaleur de formation du fluorure dissous ^(324 a) :



CHLORURE DE NICKEL $\text{NiCl}_2 = 129,6$ (Ni : 45,29 ; Cl : 54,70)

Le chlorure de nickel anhydre s'obtient par dessiccation à 140° du chlorure hydraté, puis sublimation dans un courant de gaz chlorhydrique sec ⁽³⁰⁶⁾.

^(305 b) WAGNER Ber. Chem. Gesell. 19-896-1886. — ⁽³⁰⁶⁾ DROSSBACH. Ber. Chem. Gesell. 35-91-

Il se présente en houppes cristallines, jaune soufre, de densité 2,56⁽³⁰²⁾. Il est difficilement volatil dans un courant d'acide carbonique (voy. *Cobalt*³²⁰); au contraire, le gaz chlorhydrique l'entraîne à de très grandes distances, ce que Schützenberger attribue à la formation d'un chlorhydrate de nickel⁽¹⁵⁷⁾ (voy. *Cobalt*³²²).

Le chlorure de nickel est réduit par l'hydrogène au rouge, converti en protoxyde amorphe par calcination à l'air (voy. *Cobalt*³²⁴); il se conduit comme le chlorure de cobalt envers le soufre et le phosphore (voy. *Cobalt*³²³). Avec l'ammoniac et les bases organiques (éthylène-diamine, pyridine, quinoléine), il forme des combinaisons cristallines⁽³⁰³⁾ (voy. *Cobalt*^(327 à 329)).

Chaleur de formation : $\text{Ni} + \text{Cl}^2 = \text{Ni Cl}^2 \text{ sol.} + 74\,700 \text{ cal}^{\text{(305)}}$.

Il est soluble dans l'alcool. Très avide d'eau, il se combine à ce liquide, en dégageant 19 200 cal⁽³⁰⁵⁾, puis disparaît en donnant une solution verte.

Les hydrates ainsi formés sont au nombre de trois.

HYDRATES. — $\text{Ni Cl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Le monohydrate, cristallin, jaune verdâtre, se sépare d'une solution de chlorure additionnée d'acide chlorhydrique (voy. *Cobalt*³⁶⁴).

— $\text{Ni Cl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — L'hexahydrate ordinaire, desséché dans le vide sec, se transforme en un bihydrate jaune serin, dont la tension de déshydratation, nulle à température ordinaire, atteint 125 millimètres à 100° (voy. *Cobalt*^(357 et 358)).

— $\text{Ni Cl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel représente la forme la plus fréquente et par suite la plus importante du chlorure de nickel hydraté; il se forme par dissolution du nickel, de son oxyde ou de son carbonate dans l'acide chlorhydrique. Le liquide abandonne par évaporation des cristaux verts d'hexahydrate^(306 à 308) (voy. *Cobalt*^{245 à 248, 252}).

Monoclinique et isomorphe du chlorure de cobalt (voy. *Cobalt*²⁴⁹), il est déliquescent à l'air. La quantité d'humidité qu'il absorbe correspond à la formule d'un hydrate à 17H²O et ne dépasse pas cette valeur⁽³⁰⁹⁾. Il se dissout dans l'alcool et dans 1,66 partie d'eau à 10° (voy. *Cobalt*³⁶⁴) avec une absorption de chaleur de 1200 cal⁽³⁰⁵⁾.

Poids spécifique des solutions aqueuses, à 17,5° : (voy. *Cobalt*³⁶¹).

Ni Cl ² dans 100 p. sol	5	10	15	20	25
d.	1,0493	1,0995	1,1578	1,2245	1,5005

Conductibilité électrique des solutions très diluées à 18° : (Hg à 0° = 1)⁽³¹⁰⁾.

Ni Cl ² dans 100 p. sol	0,0079	0,0192
c.	885.10 ⁻¹¹	211.10 ⁻¹¹

La solution saturée se congèle à la température minima de 10°,55 (voy. *Cobalt*³⁶²).

Une liqueur, saturée de chlorure de nickel, soumise à l'action d'un

1902. — ⁽³⁰⁷⁾ MARIIGNAC. An. Ch. Ph. (5)-8-416-1876. — ⁽³⁰⁸⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-12-65-1877. — ⁽³⁰⁹⁾ HAKE. J. Chem. Soc. Proc. 54-1896. — ⁽³¹⁰⁾ VICENTINI. Atti di Torino, 20-

courant de gaz chlorhydrique, donne un abondant précipité jaune de monohydrate. En même temps, la solubilité diminue à tel point que 1 litre de liquide, qui renfermait 600 grammes de chlorure à 10°, n'en contient plus que 40 après saturation par l'acide (voy. *Cobalt*²⁶⁴).

Le chlorure de nickel s'unit au chlorure d'iode en formant une combinaison cristallisée $2\text{NiCl}^2 \cdot \text{NiCl}^2 \cdot 8\text{I}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt*²⁷⁹).

L'oxyde de mercure le précipite complètement à l'état d'oxyde dans ses dissolutions (voy. *Cobalt*²⁷⁶). Avec l'hydrate cuivrique $\text{Cu}^2\text{O}(\text{OH})^2$, il se fait une poudre cristalline vert pâle d'oxychlorure mixte : $\text{NiCl}^2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. L'hydrate de cuivre bleu de Péligot donne un précipité amorphe, vert et de composition différente : $\text{NiCl}^2 \cdot 5\text{CuO} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt*²⁷⁸).

Chlorure de nickel ammoniacal $\text{NiCl}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$. — Le chlorure de nickel anhydre absorbe, avec dégagement de chaleur, six molécules de gaz ammoniac et prend alors l'aspect d'une poudre blanche (voy. *Cobalt*²⁹²). Le même corps s'obtient en gros octaèdres violets, lorsqu'une solution fortement ammoniacale de chlorure de nickel est évaporée ou additionnée d'alcool⁽³¹¹⁾.

Ce composé, qui correspond à l'hexahydrate de chlorure, perd quatre molécules d'ammoniac à 100° et le reste, dans le vide. Si la calcination est rapide et violente, l'ammoniac provoque une réduction partielle à l'état de métal. Deux hydrates de cette combinaison ammoniacale ont été obtenus par André : $\text{NiCl}^2 \cdot 6\text{AzH}^3 \cdot 0,5\text{H}^2\text{O}$ et $\text{NiCl}^2 \cdot 6\text{AzH}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (312).

BROMURE DE NICKEL $\text{Ni Br}^2 = 218,62$ (Ni : 26,85 ; Br : 75,14)

Le bromure de nickel s'obtient par combinaison directe de ses éléments et volatilisation du produit au rouge clair, dans un courant de gaz bromhydrique⁽²⁸⁶⁾ (voy. *Cobalt*²⁹⁶).

Après sublimation, il offre un aspect jaune ou bronzé. Sa densité est de 4,64. Il n'est pas très hygroscopique à froid, mais, à haute température, des traces d'air ou d'humidité l'altèrent avec formation proportionnelle de protoxyde.

Ce sel, presque insoluble dans l'eau froide, se dissout lentement, mais complètement dans l'eau bouillante. Sa dissolution très stable ne dépose, même par ébullition prolongée, aucun précipité d'oxybromure et ne perd pas traces de brome. Il est soluble dans l'alcool.

HYDRATES. — Le bromure de nickel se combine à 3, 6 ou 9 molécules d'eau.

— $\text{NiBr}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Une dissolution de nickel dans l'eau de brome ou de carbonate de nickel dans l'acide bromhydrique ou enfin de bromure anhydre dans l'eau, abandonne, par évaporation sur l'acide sulfurique, des cristaux verts de bromure trihydraté (voy. *Cobalt*²⁸⁶).

Chaleur de formation : $\text{Ni} + \text{Br}^2\text{liq.} + \text{eau} = \text{NiBr}^2\text{diss} + 72500^{\text{cal}}$ (315).

869-1884. — (311) ERDMANN. J. prakt. Chem. 7-266-1856 ; 19-445-1840. — (312) ANDRÉ. C. R.

— $\text{NiBr}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et $\text{NiBr}^2 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. — Ces deux hydrates ont été formulés par Bolschakoff sans autre description. Ils fondent, l'un à $+28^{\circ},5$ avec décomposition, l'autre, à $-2^{\circ},5$, sans décomposition ⁽³¹⁴⁾.

Bromure de nickel ammoniacal. $\text{NiBr}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$. — Le bromure de nickel anhydre fixe directement le gaz ammoniac pour donner une combinaison qu'on obtient encore par addition d'un excès d'ammoniaque à une solution concentrée de bromure. C'est un corps violet clair, cristallisé, insoluble dans l'ammoniaque concentrée froide, soluble dans l'ammoniaque chaude et incristallisable par refroidissement. Il perd tout ou partie de son ammoniac sous l'action de la chaleur. L'eau le dissout d'abord, puis le décompose avec précipitation d'un sel basique ⁽³⁰⁸⁾ (voy. *Cobalt* ³⁰⁷).

IODURE DE NICKEL $\text{NiI}^2 = 512,4$ (Ni : 48,79; I : 81,21)

L'iodure de nickel s'obtient comme l'iodure de cobalt et possède des propriétés identiques; il cristallise en feuilletts gris acier très déliquescents ⁽³¹¹⁾ (voy. *Cobalt* ³⁰⁸).

Son hydrate $\text{NiI}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ se dépose d'une solution concentrée en prismes verts, décomposables. La liqueur d'iodure de nickel dissout abondamment l'iode et se colore en rouge brun, avec formation probable d'un periodure ⁽³⁰⁸⁾.

Iodure de nickel ammoniacal. — L'iodure de nickel forme deux combinaisons ammoniacales. L'une, $\text{NiI}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$, blanc jaunâtre, résulte de la fixation directe du gaz ammoniac: sa composition n'est pas rigoureusement établie. L'autre, $\text{NiI}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$, précipite par l'addition d'un excès d'ammoniaque à une solution d'iodure de nickel. C'est un corps cristallisé en octaèdres bleus, brillants, devenant verts, puis bruns à l'air, avec perte d'ammoniaque (voy. *Cobalt* ³⁰⁴).

Oxydes de nickel. — Le nickel est moins oxydable que le cobalt, et le vieil essai analytique de Plattner était une démonstration de cette propriété: lorsqu'un réducteur, tel que le carbone, agit au rouge sur un mélange des deux oxydes dissous dans un borate alcalin, le premier métal séparé est le nickel.

Cette différence d'oxydabilité se manifeste d'une autre manière: tandis que le cobalt possède un certain nombre de combinaisons stables de sesquioxyde, le nickel n'en forme aucune. Cette propriété s'affirme encore dans un autre sens par l'existence probable d'un sous-oxyde de nickel, degré de combinaison qui n'a jamais été entrevu pour le cobalt.

A cette différence près dans l'énergie de leurs affinités, les deux métaux possèdent des degrés d'oxydation communs: protoxydes, oxydes salins, sesquioxydes et même bioxydes. Les oxydes intermédiaires signalés

par Rose (voy. *Cobalt*³⁵¹) et par Schœnbein⁽³⁵⁰⁾ ne sont vraisemblablement que des mélanges. Quant à l'oxyde NiO⁴, d'Hollard, il a été obtenu en si petite quantité que son existence est encore incertaine^(317 a).

SOUS-OXYDE DE NICKEL Ni²O (?)

Un sous-oxyde de nickel a été signalé à deux reprises : dans la réduction du protoxyde par l'hydrogène à 210°⁽³¹⁵⁾ et par l'oxyde de carbone à 420°⁽³¹⁶⁾. La seconde expérience est certainement inexacte, attendu que la transformation en métal est complète à 400°. Cependant l'existence d'un sous-oxyde ne ferait que confirmer certaines analogies connues entre le nickel et le cuivre et, de plus, Hollard a montré que dans l'électrolyse du sulfate de nickel, l'équivalent électrochimique du métal est parfois supérieur au nombre prévu pour le nickel bivalent. Il s'est donc formé, dans le liquide, un sulfate de sous-oxyde de nickel⁽³¹⁷⁾.

PROTOXYDE DE NICKEL NiO = 74,7 (Ni : 78,58 ; O : 21,41)

PRÉPARATION. — Le protoxyde de nickel s'obtient par calcination vive du carbonate (voy. *Cobalt*³⁰⁷), du nitrate, du sulfate⁽³¹⁸⁾ (voy. *Cobalt*³¹¹), par réaction du nickel métallique sur la vapeur d'eau à haute température (voy. *Cobalt*³⁰⁶) ou sur le nitrate de potassium fondu et par réduction du sesquioxyde dans l'hydrogène à 206° (Moissan)⁽³²⁰⁾,

Il se forme dans la double décomposition du chlorure par un carbonate alcalin, le déplacement du borate par la chaux vive au rouge blanc⁽³¹⁹⁾, la réduction du sesquioxyde par l'hydrogène, entre 190 et 230°⁽³²⁰⁾, par le gaz ammoniac, à 150° sous pression, vers 200° sans pression.

Dans quelques-unes de ces préparations, en particulier, dans la calcination du sulfate double de nickel et de potassium et le déplacement du borate, l'oxyde de nickel obtenu revêt une forme cristalline. Il est d'ailleurs nécessaire, en tous les cas, d'opérer à très haute température et de refroidir à l'abri de l'oxygène pour obtenir un corps parfaitement exempt d'oxyde supérieur.

PROPRIÉTÉS. — Le protoxyde de nickel anhydre est vert ou vert jaunâtre à froid, jaune à chaud ; son aspect diffère peu suivant le mode de préparation. L'oxyde artificiel, cristallisé en cubo-octaèdres, a pour densité 6,66 à 6,8⁽³²²⁻³²⁴⁾. La densité de la *bunsenite*, forme naturelle de l'oxyde de nickel, est de 6,4.

L'oxyde de nickel est dissocié au rouge blanc, sans intervention d'aucun réducteur⁽³²⁵⁾. Il est réduit par l'hydrogène à 220°, par le carbone à 450°, par l'oxyde de carbone à 120° (voy. *Cobalt*³¹⁴), par l'ammo-

29-288-1897. — ⁽³¹⁵⁾ MULLER. An. Ph. Chem. Pogg. 136-51-1860. — ⁽³¹⁶⁾ LOWTHIAN BELL. Chem. N. 23-258-1871. — ⁽³¹⁷⁾ HOLLARD. B. Soc. Ch. (5)-34-67-1904. — ^(317 a) HOLLARD. B. Soc. Ch. (5)-29-151-1905. — ⁽³¹⁸⁾ DEBRAY. C. R. 52-985-1861. — ⁽³¹⁹⁾ EDELMEN. C. R. 33-525-1851. — ⁽³²⁰⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-24-100-1880. — ⁽³²¹⁾ VORSTER. Jahresb. 310-1861. — ⁽³²²⁾ RAMMELSBERG. Handb. der kryst. Chemie. — ⁽³²³⁾ SCHROEDER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-115-1859. — ⁽³²⁴⁾ GENTH. An. Ph. Chem. Pogg. 53-139-1845. — ⁽³²⁵⁾ WÈHLER et LIEBIG. An.

niac au-dessus de 200°⁽³²¹⁾. Il devient incandescent dans le fluor (Moissan). Cristallisé ou violemment calciné, il est beaucoup moins oxydable que le protoxyde de cobalt. Par contre, l'oxyde obtenu par réduction d'un oxyde supérieur, se transforme au contact de l'air en oxyde salin gris, lentement à froid, rapidement vers 400°. Si l'on élève la température jusqu'à 600°, la réaction inverse entre en jeu et le peroxyde revient partiellement au protoxyde.

L'oxyde de nickel dissocie l'oxyde de carbone en charbon et acide carbonique⁽³²⁶⁾ (voy. *Cobalt*³²⁷) ; il est décomposé par l'hydrogène sulfuré avec formation d'oxysulfure $2\text{NiS} \cdot \text{NiO}$, pufs de sulfure, à température plus élevée (voy. *Cobalt*³¹⁵).

Il se dissout dans les acides, rapidement s'il est amorphe, très lentement s'il est cristallisé. Avec l'acide nitrique, il s'oxyde, puis se dissout avec production de chaleur et dégagement de vapeurs nitreuses. Enfin, il déplace l'ammoniaque de ses sels (Moissan) et se dissout en violet dans l'ammoniaque concentrée.

HYDRATE DE PROTOXYDE DE NICKEL $\text{NiO} \cdot \text{H}_2\text{O} = 92,7$

PRÉPARATION. — Les sels de nickel en solution, traités par un excès d'alcalis fixes, donnent un précipité gélatineux, vert pomme, d'hydrate de protoxyde de nickel. Ce précipité retient des traces, non seulement de l'alcali, mais encore de l'acide primitif. Teichmann⁽³²⁷⁾ prétend l'obtenir pur en précipitant à froid un sel de nickel par un excès de soude décarbonatée ou en faisant bouillir une solution ammoniacale d'oxyde de nickel. Le précipité est lavé à l'eau froide, puis à l'eau ammoniacale et enfin à l'eau bouillante.

PROPRIÉTÉS (voy. *Cobalt*³¹⁹). — L'hydrate de protoxyde de nickel est une poudre verte amorphe, prenant la forme cristallisée par évaporation lente de sa dissolution ammoniacale. Il est moins oxydable à l'air que l'hydrate de protoxyde de cobalt ; en outre, si le chlore et le brome en liqueur alcaline le transforment bien en sesquioxyde hydraté, ni l'iode⁽¹⁹¹⁾, ni le peroxyde de sodium (voy. *Cobalt*^{342 b}) n'opèrent cette transformation.

Quant à l'eau oxygénée, son action est toute particulière : elle se décompose au contact de l'hydroxyde sans lui faire subir d'oxydation apparente (Thenard) ; si l'on renouvelle les additions d'eau oxygénée, l'oxyde devient seulement plus pâle, sans se peroxyder davantage⁽³³⁰⁾ ; finalement, il perd sa capacité de réaction⁽³²⁹⁾, comme tous les catalyseurs.

L'hydrate de protoxyde de nickel se dissout dans l'ammoniaque comme son anhydride ; cette liqueur possède la propriété de dissoudre la soie et non le coton⁽³⁵¹⁾.

Une solution alcaline de sulfite de soude, agitée avec cet hydrate, l'oxyde en même temps que l'air ambiant s'ozonise⁽³⁵²⁾. Chaleur de formation du protoxyde hydraté : $\text{Ni} + \text{O} + \text{eau} = \text{NiO} \cdot \text{hydr} + 61500 \text{ cal.}$ ⁽³²⁸⁾.

Ch. Ph. (2)-47-264-1851. — (326) BOUDOUARD. B. Soc. Ch. (5)-25-282-1901. — (327) TEICHMANN.

OXYDE SALIN DE NICKEL $Ni^2O^4 = 240,1$ (Ni : 75,54; O : 26,65)

Un courant d'oxygène humide, passant sur le chlorure de nickel chauffé à 440°, le transforme en quelques heures en oxyde salin cristallisé, gris métallique (Baubigny) ⁽³³³⁾.

Le sesquioxyde de nickel, chauffé à 190° dans l'hydrogène, passe à l'état d'oxyde salin gris amorphe. Cet oxyde est converti par une forte chaleur en un protoxyde de nickel qui ne peut plus repasser à l'état d'oxyde supérieur (Moissan) ⁽³³⁰⁾. Il est lentement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique.

HYDRATE D'OXYDE SALIN DE NICKEL $Ni^2O^4 \cdot 2H^2O$. — Lorsque l'on fond de l'oxyde de nickel divisé avec du peroxyde de sodium au rouge, on retrouve, après épuisement par l'eau, des cristaux lustrés, presque noirs, de ce monohydrate. Sa densité est de 5,41 à 52°; il se dissout dans les acides et se convertit au rouge en protoxyde de nickel ⁽³³⁴⁾.

SESQUIOXYDE DE NICKEL $Ni^2O^3 = 165,4$ (Ni : 70,98; O : 29,02)

La décomposition du nitrate ou du chlorate de nickel par la chaleur (voy. *Cobalt* ³⁶⁷), la fusion du chlorure avec le chlorate de potassium ⁽³³⁵⁾ donnent une poudre noire présentant sensiblement la composition du sesquioxyde de nickel. Comme le sesquioxyde de cobalt, ce corps est impur. Il contient, avec des gaz occlus ⁽³³⁷⁾, une partie des éléments de sa préparation, et une quantité d'oxygène insuffisante. Sa densité est de 4,85 ⁽³³⁶⁾. Il est converti en protoxyde par une faible calcination, réductible par l'hydrogène à partir de 190° ⁽³³⁰⁾ (voy. *Cobalt* ^{314 a}), soluble dans les oxyacides avec départ d'oxygène et dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Il oxyde l'hydrogène sulfuré avec dégagement d'eau et formation de sulfure de nickel (voy. *Cobalt* ³¹⁵) et prend feu dans le fluor (Moissan).

HYDRATES DE PEROXYDE DE NICKEL (voy. *Cobalt* ³⁴⁰⁻³⁴²). — L'oxydation de l'hydrate de protoxyde par l'eau de chlore, la précipitation d'un sel de nickel par les hypochlorites, l'oxydation électrolytique d'une liqueur neutre de sulfate de nickel donnent naissance à du sesquioxyde hydraté ou à des corps réputés tels.

L'oxyde, précipité par les hypochlorites ou le brome en liqueur alcaline, est noir et son degré d'oxydation à l'état humide correspond exactement à Ni^2O^3 (Carnot) (voy. *Cobalt* ¹⁹⁷). Mais en général, ces composés possèdent un degré d'oxydation tantôt inférieur, tantôt supérieur au sesquioxyde ⁽³³⁸⁾, et comme ils se réduisent en outre par dessiccation, leurs formules n'ont aucune certitude. Tous ces corps sont réduits à sec

An. Chem. Pharm. Lieb. **156**-17-1870. — ⁽³³⁹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. et J. prakt. Chem. (2) **14**-415-1876. — ⁽³⁴⁰⁾ SCHENBEIN. J. prakt. Chem. **93**-55-57-1864. — ⁽³³⁰⁾ BAILEY. Ph. Mag. (5) **7**-126-1879. — ⁽³³¹⁾ SCHLOSSBERGER. J. prakt. Chem. **73**-569-1858. — ⁽³³²⁾ WICKE. Jahresb. 267-1865. — ⁽³³³⁾ BAUBIGNY. C. R. **87**-1082-1878. — ⁽³³⁴⁾ DUDLEY. Am. Chem. Soc. **18**-901-1896. — ⁽³³⁵⁾ SCHULZE. J. prakt. Chem. (2) **24**-407-1880. — ⁽³³⁶⁾ CLARKE. Constants of nature, 1875. — ⁽³³⁷⁾ RICHARDS et ROGERS. Am. Chem. J. **15**-567-1895. — ⁽³³⁸⁾ SCHREDER.

par l'hydrogène, le carbone, l'oxyde de carbone, à basse température (voy. *Cobalt*³⁴⁴) et par une solution froide d'arsénite de soude (voy. *Cobalt*³⁵⁰).

Ils sont ramenés à l'état d'hydrate de protoxyde par l'eau oxygénée⁽³⁵⁰⁾, à l'état de sulfite et de dithionate de nickel par l'acide sulfureux (voy. *Cobalt*³⁴⁵); ils décomposent les hypochlorites plus rapidement encore que l'hydrate correspondant de cobalt (voy. *Cobalt*³⁴⁸).

Le sesquioxyde de nickel hydraté se dissout aisément dans les acides avec réduction et formation de sels verts. Cependant, avec l'acide acétique, on observe d'abord une coloration jaune brun qui, au bout de quelques instants, tourne au vert. D'après Popp (voy. *Cobalt*³⁴⁴) et Nag⁽³⁵⁹⁾, si l'on ajoute à un sel de nickel de l'acétate de sodium et du brome, il se fait une coloration rouge. D'autre part, Pfanhauser⁽³⁴⁰⁾ admet, pour des raisons physiques, la formation d'un sulfate nickélique à l'anode d'un bain de sulfate de nickel en électrolyse.

Mais en fait, aucun sel de sesquioxyde de nickel n'a été isolé.

Bioxyde de nickel NiO². — L'existence d'un bioxyde de nickel, très vraisemblable après les observations de divers auteurs sur les peroxydes précipités, a été mise hors de doute par la préparation du dinickelite de baryum 2NiO²BaO, obtenu par Dufau à la température du four électrique (voy. page 295)⁽³⁴¹⁾ (voy. *Cobalt*^{340 et 362}).

Oxychlorure de nickel NiCl², 8NiO. 15H²O. — En précipitant un sel de nickel par une quantité insuffisante d'ammoniaque, André a obtenu un précipité vert clair qui, lavé et séché à 100°, répondait à cette formule⁽³¹²⁾.

Chlorates de nickel NiCl²O⁶ + 4H²O et 6H²O. — Le chlorate de nickel forme deux hydrates verts cristallisés, très instables et doués des mêmes propriétés générales que les sels correspondants de cobalt (voy. *Cobalt*³⁶⁷⁻³⁶⁸). Solubilité dans l'eau à diverses températures :

t.	— 18	— 8	0°	18°	40°	48°	55°	65°	79°	5
NiCl ² O ⁶ dans 100 p. sol .	49,55	51,52	52,66	56,74	64,47	67,60	68,78	69,05	75,50	

Bromate de nickel NiBr²O⁶. 6H²O. — Ce sel cristallise en octaèdres verts, très instables, analogues au bromate de cobalt⁽³⁴²⁾. De sa dissolution dans l'ammoniaque, l'alcool précipite une combinaison ammoniacale : NiBr²O⁶. 2AzH³ (voy. *Cobalt*³⁶⁰).

IODATES DE NICKEL NiI²O⁶

L'iodate de nickel, examiné d'abord par Rammelsberg, puis par Clarke, Ditte, et tout récemment par Meusser (voy. *Cobalt*^{370 à 375}), forme d'assez nombreux hydrates: l'un d'eux, le bihydrate, existe sous deux états isomériques. Le plus stable des iodates de nickel est, au-dessus de 75°, l'iodate anhydre; au-dessous de 75°, le bihydrate β. Les uns et

Chem. Centralb. 931-I-1890. — (359) NAG. Z. anorg. Chem. 13-16-1896. — (340) PFANHAUSER. Z. Electr. 7-698-1901. — (341) CAMPBELL et TROWBRIDGE. J. Chem. Soc. 66-258-1894. — (342) MARDACH. An. Ph. Chem. Pogg. 94-414-1855. — (343) KIMMIS. J. Chem. Soc. 55-151-

les autres sont d'ailleurs décomposables par la chaleur avec départ d'iode et d'oxygène.

— $\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6$. — Un mélange de nitrate de nickel et d'acide iodique, mis en présence d'acide nitrique à 40 pour 100, se convertit à 100° en petites aiguilles microscopiques d'iodate anhydre, jaunâtres, très peu solubles dans l'eau

t	30°	50°	75°	90°
$\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6$ dans 100 p. sol . . .	1,13	1,07	1,02	0,98

— $\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6 \cdot 2\text{H}^{\text{I}}\text{O}$. — L'iodate de nickel bihydraté présente deux variétés différentes d'aspect et de solubilité.

Hydrate α . — Lorsqu'on abandonne de 25 à 30° le mélange de nitrate de nickel et d'acide iodique, il se dépose d'abord un précipité volumineux qui, après quelques jours, prend une structure cristalline rayonnée. Solubilité :

t	0°	18°	30°	50°
$\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6$ dans 100 p. sol . . .	0,55	0,68	0,86	1,78

Hydrate β . — Au contact de l'eau à 50° , l'hydrate α se convertit en petits prismes à facettes brillantes, moins solubles que la forme première :

t	8°	18°	50°	75°	80°
$\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6$ dans 100 p. sol . . .	0,52	0,55	0,81	1,05	1,12

— $\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6 \cdot 3\text{H}^{\text{I}}\text{O}$. — Un trihydrate cristallisé en prismes verts a été obtenu quelquefois par Ditte en évaporant, à température ordinaire, des solutions mélangées de nitrate de nickel et d'iodate alcalin. Meusser n'a pu reproduire ni ce sel, ni l'hexahydrate de Clarke (voy. *Cobalt*³⁷¹ à ³⁷³).

— $\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6 \cdot 4\text{H}^{\text{I}}\text{O}$. — Le tétrahydrate s'obtient par évaporation entre 0° et 10° d'un mélange d'iodate de sodium et de nitrate de nickel. C'est un sel vert, cristallisé en prismes hexagonaux, décomposables dès la température de 100° .

t	0°	18°	30°
$\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}^6$ dans 100 p. sol	0,73	1,01	1,41

PERIODATES DE NICKEL

— $2\text{NiO} \cdot \text{P}^{\text{O}}\text{O}^7$. — Précipité vert bleuâtre formé par addition de periodate de potassium à du sulfate de nickel. Séché à 100° , ce précipité devient anhydre, noir et cristallin.

— $3\text{NiO} \cdot \text{P}^{\text{O}}\text{O}^7$. — Corps amorphe jaune verdâtre, précipité par le mélange de sulfate de nickel et de periodate de sodium $\text{Na}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}}\text{O}^6$, en solutions bouillantes⁽³⁴⁵⁾.

— $7\text{NiO} \cdot 4\text{P}^{\text{O}}\text{O}^7$. — Le carbonate de nickel, traité par l'acide periodique, se dissout incomplètement et laisse un mélange de peroxyde noir, d'iodate et de periodate verts. La solution surnageante, évaporée à très douce chaleur sur l'acide sulfurique, donne des prismes quadratiques

1889. — ⁽³⁴⁵⁾ KENNIGOTT. Sitz. Akad. Wien. 10-295-1855. — ⁽³⁴⁶⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem.

vert clair, acides, incomplètement analysés. Ce sel, insoluble dans l'eau froide, est décomposé par l'eau chaude en sesquioxyde et iodate de nickel (voy. *Cobalt*³⁷⁵).

Sulfures de nickel. — La chimie des sulfures de nickel anhydres est ancienne et peu satisfaisante. Ainsi, le bisulfure de nickel est décrit depuis plus d'un demi-siècle, très sommairement d'ailleurs, alors que le sesquisulfure n'a pour ainsi dire jamais été mentionné⁽³⁴⁸⁾. En outre, l'existence du sous-sulfure Ni²S, acceptée autrefois, est aujourd'hui remise en discussion.

SOUS-SULFURE DE NICKEL Ni²S

La plus ancienne préparation de ce corps incertain consiste à réduire le sulfate de nickel par l'hydrogène ou le soufre au rouge^(349, 305). On l'obtient plus simplement en fondant le mélange calculé de nickel et de protosulfure, ou bien en dissociant le protosulfure NiS à la température de l'arc électrique (voy. *Cobalt*³⁸⁰).

En traitant le nickel par le sulfure de carbone au rouge blanc, A. Gautier et Hallopeau ont obtenu deux matières différentes : l'une, noire et friable; l'autre, dense et fondue⁽³⁵⁰⁾. La partie fondue est constituée par du sous-sulfure. H. Le Chatelier et Ziegler considèrent le produit résultant de l'action directe du métal sur le protosulfure comme un simple mélange. En examinant au microscope le culot poli, ils ont très nettement reconnu la juxtaposition du métal et du protosulfure⁽³⁵¹⁾. Il faut observer pourtant que le sulfure de Gautier et Hallopeau, obtenu par un moyen différent, n'était pas magnétique.

D'après la description de ces derniers auteurs, le sous-sulfure de nickel a une densité de 5,66. Son aspect est métallique, jaune laiton, confusément cristallin. L'eau ne le décompose pas, mais il est attaqué lentement par les acides chlorhydrique ou nitrique, aisément par l'eau régale.

PROTOSULFURE DE NICKEL NiS

Le protosulfure de nickel, dont le type naturel est la millerite, s'obtient : par combinaison directe de ses éléments⁽³⁵²⁾; en calcinant à l'abri de l'air le sulfure hydraté⁽³⁵⁾; par réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de nickel au rouge, ou sur le sulfate de nickel en solution chauffée à 80° sous pression^(351 a) (voy. *Cobalt*³⁷⁶); par double décomposition entre le chlorure de nickel et le monosulfure de potassium de 160 à 180°, sous pression (voy. *Cobalt*³⁸¹).

Le corps, préparé par le second moyen, possède une composition bien définie, tandis que la fusion d'un composé de nickel avec du soufre,

Pogg. 42-517-1857. — ⁽³⁴⁷⁾ REGNAULT. *Ann. Ch. Ph.* (2), 62-552-1836. — ⁽³⁴⁸⁾ MOND. *Chem. N.* 64-108-1801. — ⁽³⁴⁹⁾ ARFVEDSON. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* 1-65-1824. — ⁽³⁵⁰⁾ A. GAUTIER et HALLOPEAU. *C. R.* 108-1111-1889. — ⁽³⁵¹⁾ H. LE CHATELIER et ZIEGLER. *B. Soc. Enc.* 568-II-1902. — ^(351 a) FOUQUÉ et MICHEL LÉVY. *Synthèse des minéraux et des roches.* — ⁽³⁵²⁾ GIBBS.

dans un courant d'hydrogène, ne donne qu'une combinaison indécise (Carnot) (voy. *Cobalt*³⁷⁸).

Le protosulfure de nickel, obtenu par les trois premiers procédés, est cristallisé et de couleur jaune bronze. Sa densité est de 4,60⁽³⁴⁸⁾, sa chaleur spécifique 0,1248 (voy. *Cobalt*^{95 a}). Il est gris et amorphe lorsqu'il est préparé par voie humide.

L'hydrogène n'exerce aucune action sur le protosulfure de nickel au rouge; le chlore⁽³⁴⁶⁾ et la vapeur d'eau l'altèrent difficilement, mais l'oxygène le transforme à haute température en sulfate basique de nickel.

Sulfure salin de nickel Ni²S'. — Le chlorure de nickel, traité par le polysulfure de potassium en solutions chauffées à 160°, se transforme en sulfure salin, gris amorphe (de Sénarmont) (voy. *Cobalt*³⁸¹).

La solution d'acide sulfureux attaque le nickel à 200° et le convertit en cristaux rhomboédriques de même composition (voy. *Cobalt*³⁷⁹).

Bisulfure de nickel Ni S². — Le carbonate de nickel, fondu avec du soufre et du carbonate de potassium, donne, d'après Fellenberg, un bisulfure isolable par lessivage et facilement transformé par le chlore en chlorure de nickel (voy. *Cobalt*³⁸²).

SULFURES DE NICKEL HYDRATÉS

PRÉPARATION. — Les sels de nickel sont précipités complètement par les monosulfures alcalins en solution neutre et par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique, incomplètement par l'hyposulfite de soude en liqueur neutre et bouillante⁽³⁵¹⁻³⁵³⁾.

Le sulfure ferreux en excès se transpose également avec les sels de nickel et les précipite à l'état de sulfure⁽³⁵⁴⁾.

Ces observations s'appliquent aux sels de cobalt; il est même bon d'ajouter que l'hydrogène sulfuré précipite les deux métaux ensemble et non l'un après l'autre et qu'on ne saurait fonder sur l'emploi de ce réactif un moyen de séparation (Baubigny)⁽³⁵⁵⁻³⁵⁶⁾.

La précipitation de ces sulfures en liqueur alcaline est favorisée par les sels ammoniacaux, gênée par un excès d'ammoniaque libre, annulée par les acides citrique et tartrique⁽³⁵⁷⁻³⁵⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le sulfure de nickel humide est, comme le sulfure de cobalt, très facilement oxydable à l'air et se convertit alors en sulfate basique⁽³⁵⁹⁻³⁶⁰⁾. La facilité de l'oxydation varie avec le mode de préparation du sulfure; elle est minima pour le précipité obtenu en liqueur acétique chaude: le sulfure de nickel n'est donc pas toujours identique à lui-même et la différence d'aspect du précipité, volumineux en liqueur alcaline, compact en liqueur acide, le démontre à première vue.

Chem. N. 10-220-1864. — ⁽³⁵³⁾ FACTOR. Z. anal. Chem. 39-545-1900. — ⁽³⁵⁴⁾ SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 249-354-1888. — ⁽³⁵⁵⁾ DELLS. Ber. Chem. Gesell. 12-2182-1879. — ⁽³⁵⁶⁾ BAUBIGNY. C. R. 106-152-1887. — ⁽³⁵⁷⁾ FRESSENIUS. J. prakt. Chem. 82-257-1861. — ⁽³⁵⁸⁾ FIELD. Chem. N. 3-165-186. — ⁽³⁵⁹⁾ DE CLERMONT. C. R. 117-229-1893. — ⁽³⁶⁰⁾ DE CLERMONT et GUIOT. C. R. 84-714-1877. — ⁽³⁶¹⁾ HERZ. Z. anorg. Chem. 27-390-

L'action des acides en est une autre preuve. Si, d'après Herz⁽³⁶¹⁾, les sulfures de cobalt et de nickel sont lavés par décantation à l'abri de l'air, l'acide chlorhydrique étendu les dissout entièrement. Mais, lorsqu'on les jette sur filtre, la transformation partielle en sulfates s'effectue et l'acide chlorhydrique, même fort, les dissout très mal, à tel point que Villiers compare leur insolubilité à celle des sulfures de cadmium et d'étain⁽³⁶²⁾.

Conditions de formation des sulfures de nickel et de cobalt. —

Pourquoi les sulfures de nickel et de cobalt, si peu solubles dans l'acide chlorhydrique, ne précipitent-ils pas directement en liqueur légèrement acide^(361 à 364)? Cette anomalie est en grande partie résolue par les observations suivantes, dues à Baubigny⁽³⁶⁴⁾.

Les sels de nickel précipitent intégralement en liqueur acétique, à 100°, même si la quantité absolue d'acide acétique est considérable, pourvu que l'acide soit dilué.

En liqueur neutre, la précipitation s'opère jusqu'à ce que l'acidité créée par l'élimination du sulfure atteigne une certaine limite. Cette limite est fonction de nombreuses variables : nature de l'acide, température, durée de l'expérience, concentration relative de l'hydrogène sulfuré. Et si, dès le début, on ajoute, à l'état libre, seulement un quart du poids de l'acide contenu dans le sel, la réaction ne s'amorce jamais.

Le précipité intervient donc dans la réaction. En effet, si, d'une solution de sulfate de nickel primitivement neutre, on enlève, par filtration, le sulfure déposé, aucun précipité ne se forme plus par l'addition d'hydrogène sulfuré. Si l'on remet le sulfure au contact de ses eaux-mères, la précipitation se poursuit, à la condition toutefois que le sulfure n'ait pas eu le temps de prendre l'état compact. Baubigny attribue ces phénomènes particuliers à la formation intermédiaire d'un sulphydrate de sulfure et démontre l'existence d'un tel composé par deux raisons principales. D'une part, l'expérience directe montre que le précipité de sulfure, quoique exempt de soufre, contient un excès d'hydrogène sulfuré; de l'autre, si l'on ajoute à une solution de sulfate de nickel du sulfure de zinc précipité, la précipitation du nickel n'est pas rétablie; elle l'est, au contraire, par addition de sulfure de cuivre. Or, ce dernier sel forme justement un sulphydrate de sulfure, tandis que le sulfure de zinc n'en forme pas.

Solubilité du sulfure de nickel dans les sulfures alcalins⁽³⁶⁵⁻³⁶⁶⁾. — Les conditions de solubilité du sulfure de nickel dans les sulfures alcalins, examinées par de Koninck^(167 à 169) et Villiers⁽¹⁶⁸⁾, ont été reprises et précisées par Chesneau (voy. *Cobalt*³⁶⁵).

Le précipité obtenu par le monosulfure sodique est un monosulfure de nickel NiS, qui se dissout aisément dans le réactif alcalin en lui

1901; 28-545-1901. — ⁽³⁶²⁾ VILLIERS. B. Soc. Ch. (5)-13-165-1895. — ⁽³⁶⁵⁾ MORGAN et GOTTHELF. J. Am. chem. Soc. 21-494-1899. — ⁽³⁶⁴⁾ BAUBIGNY. C. R. 94-961-1183-1251-1417. 1473-1715-1882; C. R. 95-34-1882; C. R. 105-751-806-1887. — ⁽³⁶⁶⁾ STOLBA. J. prakt.

communiquant la teinte noire si souvent constatée. Le sulfure précipité par le polysulfure de sodium saturé de soufre est un persulfure de nickel répondant à la formule brute NiS^4 . Ce composé est très notablement soluble en brun noir dans le monosulfure sodique, mais fort peu soluble, au contraire, dans le polysulfure saturé de soufre.

Chaleur de formation du sulfure précipité : $\text{Ni} + \text{S} = \text{NiS}$ précipité + 19 500^{cal} (306).

Oxysulfure de nickel $2\text{NiS} \cdot \text{NiO}$. — Corps noir, observé dans l'action incomplète de l'hydrogène sulfuré sur le protoxyde de nickel au rouge (voy. *Cobalt* 315).

SULFITE DE NICKEL $\text{NiSO}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$ et $6\text{H}^2\text{O}$

La dissolution de l'hydrate de protoxyde de nickel dans l'acide sulfurique en excès précipite, par évaporation au bain-marie, une masse cristalline verte de sulfite tétrahydraté.

Si l'évaporation se fait à froid, sur l'acide sulfurique, il se dépose un hexahydrate en beaux cristaux tétraédriques.

Le sulfite de nickel se dissout difficilement dans l'eau en donnant une liqueur très oxydable; il se dissout dans l'acide sulfureux et dans l'ammoniaque (140) (voy. *Cobalt* 388-393). De cette dissolution ammoniacale, l'alcool précipite une combinaison cristalline d'un bleu clair $\text{NiSO}^3 + 5\text{AzH}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfite de nickel, précipité par addition de sulfite de soude à un sel de nickel, est transformé, à chaud, au sein de ses eaux-mères en un sel basique : $2\text{NiSO}^3 \cdot \text{NiO} \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt* 390-391).

Hyposulfite de nickel $\text{NiS}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, préparé comme l'hyposulfite de cobalt, cristallise en prismes verts, tricliniques, décomposables à 100° (voy. *Cobalt* 393-395).

Il forme deux combinaisons ammoniacales : $\text{NiS}^2\text{O}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O} + 4\text{AzH}^3$ (voy. *Cobalt* 395), et $\text{NiS}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O} + 6\text{AzH}^3$ (367).

Dithionate de nickel $\text{NiS}^2\text{O}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Le dithionate de nickel s'obtient comme le dithionate de cobalt (368) (voy. *Cobalt* 396-399). Il cristallise en longs prismes verts tricliniques et se dissout dans 0,897 partie d'eau à 12°, avec une absorption de chaleur de 2400^{cal} (305).

Sa dissolution aqueuse précipite par l'ammoniaque une poudre bleue cristalline, de formule : $\text{NiS}^2\text{O}^6 \cdot 6\text{AzH}^3$.

SULFATE DE NICKEL $\text{NiSO}^4 = 154,76$ (Ni : 57,95 ; S : 20,74 ; O : 41,35)

Le sulfate de nickel s'obtient à l'état anhydre par calcination de ses hydrates au rouge faible. Il peut cristalliser dans les mêmes conditions et sous les mêmes formes que le sulfate de cobalt (voy. *Cobalt* 311, 400-401).

C'est un sel jaune citron, de densité 5,645; sa chaleur spécifique relative est de 0,216 (309).

Chem. 99-53-1866. — (306) ANTONY et MACRI. Z. anorg. Chem. 32-125-1902. — (367) VORTMANN et PADERG. Jahresb. 574-1889. — (368) BAKER. Chem. N. 36-203-1877. — (369) PAPER.

Calciné au-dessus du rouge, il se transforme en oxyde, et, s'il est mélangé de charbon, en métal⁽³⁷⁰⁾. Il absorbe l'humidité de l'air jusqu'à fixation de six molécules d'eau⁽³⁷¹⁾; au contact direct de l'eau, il s'hydrate d'abord très lentement et se dissout ensuite. La vitesse de dissolution est accélérée par la présence de l'acide chlorhydrique.

— Avec l'ammoniac, l'hydroxylamine, l'aniline, il forme des combinaisons cristallisées: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{AzH}^3$ (voy. *Cobalt*⁴⁰³), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{AzH}^3 \cdot \text{OH}$ ⁽³⁷²⁾, $\text{NiSO}_4 (\text{C}^6\text{H}^5\text{Az})^6$ (voy. *Cobalt*⁴⁰³). Le sulfate de nickel et d'hydrazine $\text{NiSO}_4 (\text{Az}^2\text{H}^6)^2\text{SO}_4$ est un peu plus soluble dans l'eau que le sel de cobalt (1/275) (voy. *Cobalt*^{405 a}).

Hydrates de sulfate de nickel — Le sulfate de nickel forme cinq hydrates différents, dont l'un, l'hexahydrate, est dimorphe.

— $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — Corps jaune clair, résultant de la dessiccation de l'heptahydrate à 100° (voy. *Cobalt*⁴⁰⁴). Sa chaleur spécifique est de 0,237⁽³⁸⁹⁾.

— $\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — L'acide sulfurique concentré, ajouté en grand excès à une solution de sulfate de nickel, précipite un bihydrate, cristallin, vert pâle (voy. *Cobalt*⁴⁰⁰).

— $\text{NiSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. — Lorsqu'on ajoute de l'alcool bouillant à une solution de sulfate de nickel saturée et maintenue vers 100°, il se dépose un trihydrate cristallisé bleuâtre. Tandis que l'hexahydrate quadratique reste inaltérable à l'air, ce trihydrate s'effleurit dans les mêmes conditions. Cette observation, due à Wyruboff, tend à prouver que l'efflorescence est une propriété du réseau cristallin et non de la molécule chimique⁽³⁷⁵⁾.

— $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. — Le sulfate de nickel hexahydraté est dimorphe^(374 à 379) (voy. *Cobalt*⁴³⁷). Lorsqu'on évapore entre 30 et 40° une solution de sulfate de nickel bien neutre, il se dépose des cristaux d'un vert bleuâtre d'un hexahydrate *quadratique*. La même modification cristallise, entre 15 et 18°, d'une solution de sulfate additionnée d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

L'hexahydrate *clinorhombique* cristallise par évaporation d'une solution neutre entre 50 et 70°. Si, dans une solution sursaturée de sulfate, on projette un cristal de sulfates hexahydratés de cobalt ou de fer au minimum, c'est encore l'hexahydrate clinorhombique qui se dépose⁽³⁸⁰⁾. Il présente une couleur verte semblable à celle du sulfate heptahydraté. Maintenu vers 40°, il conserve son éclat et sa transparence, mais, à la température ordinaire, il devient, sans changer de poids, opaque et bleuâtre en retournant à la forme quadratique (Marignac)⁽³⁸¹⁾ (voy. *Cobalt*^{349, 409, 407}).

AN. PH. CHEM. POGG. 120-369-1865. — (370) GAY-LUSSAC. AN. CH. PH. (2.-63-451-1856. — (371) BLECHER. AN. PH. CHEM. POGG. 50-541-1840. — (372) GULENUTH. AN. CHEM. PHARM. LIEB. 307-552-1899; 314-127-1900. — (373) WYRUBOFF. B. SOC. CH. (5)-25-115-1901. — (374) PHILIPPS et COOPER. AN. PH. CHEM. POGG. 6-194-1826. — (375) MITSCHERLICH. AN. PH. CHEM. POGG. 11-526-1827. — (376) PIERRE. AN. CH. PH. (5)-16-252-1846. — (377) HUNT. JAHRESB. 757-1850. — (378) REUSCH. AN. PH. CHEM. POGG. 91-517-1854. — (379) H. KOPP. BER. CHEM. GES. 12-905-1879. — (380) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 66-497-1868. — (381) MAC

— $\text{NiSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$. — La cristallisation d'une solution neutre de sulfate de nickel, entre 15 et 20°, donne l'heptahydrate en prismes orthorhombiques verts, isomorphes avec les sulfates heptahydratés de magnésium et de zinc⁽³⁸²⁾ (voy. *Cobalt*²⁴⁹).

Ces cristaux ne sont pas décomposables à la lumière⁽³⁸³⁾, comme on l'a cru longtemps. Ils s'effleurissent à l'air jusqu'à perte d'une molécule d'eau. Leur densité est de 1,877, et leur chaleur spécifique de 0,541⁽³⁸⁰⁾.

Chauffés à 100°, ils fondent et perdent 4 molécules d'eau, puis deviennent anhydres vers 500° (voy. *Cobalt*⁴¹³). Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool méthylique (voy. *Cobalt*^{412, 417 a}).

Solubilité dans l'eau à diverses températures^(383a) (voy. *Cobalt*⁴¹⁵⁻⁴¹⁶).

t.	2	16	20	25	31	41	50	55	60	70
NiSO ⁴ dans 100 p. sol . .	30,4	37,4	39,7	41	45,3	49,1	52	54,4	57,2	61,9

Conductibilité des solutions ($\text{Hg}_0 = 1$)⁽³⁸⁴⁻³⁸⁵⁾ (voy. *Cobalt*⁴¹⁰).

NiSO ⁴ dans 100 p. sol . .	7,16	15,4	18,9
c.	2375×10^{-9}	3609×10^{-9}	4252×10^{-9}

Chaleur de formation du sulfate dissous : $\text{S} + \text{O}^4 + \text{Ni} + \text{eau} = \text{SO}^4\text{Ni diss.} + 228\,700^{\text{cal}}$ ⁽³²⁸⁾.

Chaleur de dissolution : $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 7\text{H}^2\text{O} + \text{eau}$ donne 4250^{cal}.

La solution de sulfate de nickel dissout notablement le soufre en fleurs⁽³⁸⁶⁾.

Une modification monoclinique instable du sulfate de nickel heptahydraté a été entrevue par Fedorow^(382 a).

Sulfates basiques de nickel. — $6\text{NiO} \cdot 5\text{SO}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Corps cristallin, vert clair, obtenu comme le sulfate correspondant de cobalt, mais à température un peu plus élevée (voy. *Cobalt*⁴¹⁸).

— $7\text{NiO} \cdot \text{SO}^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ et $9\text{NiO} \cdot \text{SO}^3 \cdot 16\text{H}^2\text{O}$. — Précipités verts, déposés par ébullition d'une liqueur ammoniacale diluée de sulfate de nickel^(386, 389) (voy. *Cobalt*³⁶⁶).

Sulfate de nickel ammoniacal $\text{NiSO}^4 \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Cette combinaison cristallise par refroidissement d'une solution fortement ammoniacale de sulfate de nickel en prismes quadratiques, d'un bleu foncé, décomposables par l'humidité⁽³⁸⁷⁻³⁸⁸⁾.

SÉLÉNIURES DE NICKEL⁽³⁸⁹⁻³⁹⁰⁾ (voy. *Cobalt*⁴²¹⁻⁴²²)

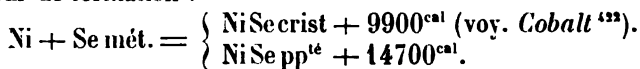
L'hydrogène sélénié réagit sur le chlorure de nickel anhydre, en donnant, suivant la température, divers séléniures définis : NiSe , Ni^3Se^4 , Ni^2Se^3 , NiSe^2 . Les trois premières combinaisons sont cristallisées; la dernière, qui s'obtient vers 500°, est friable. Les propriétés de ces corps sont identiques à celles des séléniures de cobalt. Chauffés au rouge blanc

GREGOR, Ber. Chem. Gesell. **25**-842-1892. — ⁽³⁸²⁾ VON KOBELL, J. prakt. Chem. **69**-221-1856. — ^(382 a) FEDOROW, Bull. Acad. Petersb. **18**-15-1903. — ⁽³⁸³⁾ DOBROSERDOFF, J. Soc. Ch. russe **32**-500-1900. — ^(383 a) STEELE et JOHNSON, J. Chem. Soc. **85**-115-1904. — ⁽³⁸⁴⁾ BOUTY, An. Ch. Ph. (6)-**3**-453-1884. — ⁽³⁸⁵⁾ KLEIN, An. Wiedm. **27**-151-1886. — ⁽³⁸⁶⁾ A. MARSHALL, Analyst. **24**-202-1899. — ⁽³⁸⁷⁾ ERDMANN, J. prakt. Chem. **7**-249-1856. — ⁽³⁸⁸⁾ KANE, An. Chem. Pharm. Lieb. **26**-190-

dans l'hydrogène, ils passent à l'état de sous-sélénure jaune d'or, Ni^3Se , puis de métal filiforme (Fonzes-Diacon) ⁽³⁸⁹⁾.

— Le protosélénure NiSe se présente en cristaux tétraédriques d'un gris bleuté, de densité 8,46; son hydrate a été signalé par Berzélius dans la précipitation du sulfate de nickel par un sélénure alcalin (voy. *Cobalt* ⁽⁴²¹⁾).

Chaleur de formation :



SÉLÉNITES DE NICKEL

— $\text{NiSeO}^3 + 0,5\text{H}^2\text{O}$. — La solution du carbonate de nickel dans l'acide sélénieux dépose, lorsqu'elle est chauffée à 250° en tubes scellés, des prismes orthorhombiques de sélénite neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, inaltérable à 100° (voy. *Cobalt* ⁽⁴²³⁾).

— $\text{NiSeO}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Poudre grisâtre, obtenue en précipitant le sulfate de nickel par un sélénite alcalin, puis dessiccation sur l'acide sulfurique (voy. *Cobalt* ⁽⁴³¹⁾).

— $\text{NiSeO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Globules verdâtres, observés par Nilson dans l'action de l'acide sélénieux sur le carbonate de nickel (voy. *Cobalt* ⁽⁴²⁶⁾).

— $\text{NiSe}^2\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{NiSe}^4\text{O}^9 + \text{H}^2\text{O}$. — Ces deux selsacides, obtenus par Nilson, cristallisent, l'un en prismes microscopiques probablement quadratiques, l'autre sous la forme de tables obliques, peu solubles dans l'eau froide (voy. *Cobalt* ⁽⁴²⁶⁾).

Séléniate de nickel $\text{NiSeO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Une solution neutre de carbonate de nickel dans l'acide sélénique abandonne, par évaporation spontanée, des octaèdres quadratiques verts de séléniate hydraté. Ce sel, très soluble dans l'eau, ne se déshydratè pas complètement sans décomposition ⁽³⁹¹⁻³⁹²⁾ (voy. *Cobalt* ^(419, 407, 427)).

Tellurure et tellurate de nickel. — Le premier de ces composés, NiTe , obtenu par Fabre, se présente en petits cristaux gris, préparés comme le tellurure de cobalt et possédant des propriétés analogues. Sa chaleur de formation est de 11600^{cal} (voy. *Cobalt* ⁽⁴²⁹⁾).

Quant au tellurate de nickel, c'est un corps à peu près inconnu, signalé par Berzélius dans la précipitation des sels de nickel par un tellurate alcalin (voy. *Cobalt* ⁽⁴³⁰⁾).

AZOTURE DE NICKEL

Le nickel divisé, chauffé dans un courant rapide de gaz ammoniac, augmente de poids en fonction de la température jusqu'à un certain maximum qu'on atteint vers 500° et qui correspond à la formule Ni^3Az . Au-dessus de 600° , la combinaison ne se forme plus. C'est une poudre noire, facilement décomposée au rouge par l'hydrogène et la vapeur

1858. — ⁽³⁸⁹⁾ FONZES-DIACON. C. R. **131**-556-1900. — ⁽³⁹⁰⁾ MARGOTTET. An. École normale, **8**-247-1879. — ⁽³⁹¹⁾ VON HAUER. J. prakt. Chem. **80**-217-1860. — ⁽³⁹²⁾ VON RATH. An. Ph. Chem.

d'eau, promptement soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique (voy. *Cobalt*⁴³³).

La formule Ni^2Az doit être évidemment considérée comme l'expression d'un rapport centésimal et non d'une espèce définie.

De même que le cobalt, le nickel compact, chauffé à 800° dans le gaz ammoniac, se gerce par formation et destruction alternatives d'un azoture. Par double décomposition entre l'azoture de magnésium et le chlorure de nickel anhydre, Smits a pu isoler, après une réaction assez violente, un azoture de nickel pulvérulent et impur (voy. *Cobalt*⁴³²).

Azothydrates de nickel. — $NiAz^6.H^2O$. — La dissolution de l'azothydrate basique de nickel dans l'acide azothydrique précipite, par addition d'alcool et d'éther, le sel normal, à l'état de poudre verte extrêmement explosive et soluble dans l'eau⁽³⁹⁵⁾.

— $NiAz^2OH$. — Une solution de carbonate de nickel dans l'acide azothydrique laisse déposer par évaporation un sel basique cristallin vert, décomposé avec explosion à 250°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azothydrique (voy. *Cobalt*⁴³⁴).

Nickel nitré. — Le nickel réduit s'unit au peroxyde d'azote avec beaucoup moins d'énergie que le cobalt. La combinaison qui en résulte répond approximativement à la formule Ni^4AzO^2 et présente les réactions générales du cobalt nitré (voy. *Cobalt*⁴³⁵).

Nitrites de nickel. — $NiAz^2O^4$. — Par double échange entre le nitrite de baryum et le sulfate de nickel, il se fait un nitrite cristallisable à basse température. C'est un sel anhydre, jaune rougeâtre, stable à l'air et ne se décomposant à sec qu'au-dessus de 100°. Au contraire, sa dissolution aqueuse perd de l'oxyde d'azote dès la température ordinaire (voy. *Cobalt*⁴³⁷).

— $Ni^2Az^2O^2$. — Dans la préparation précédente, Hampe n'a pas rencontré le nitrite cristallisé; il n'a pu obtenir qu'un sel basique, vert et amorphe (voy. *Cobalt*⁴³⁸).

NITRATES DE NICKEL

— $NiAz^2O^6.3H^2O$. — Le nitrate de nickel hexahydraté, fondu dans son eau de cristallisation et maintenu à 70°, abandonne le trihydrate en gros cristaux tabulaires orthorhombiques. Ce sel n'existe en solution qu'à partir de 55°; il fond à 95° avec décomposition.

Solubilité dans l'eau à diverses températures :

t.	58	60	64	70	90	95°
$NiAz^2O^6$ dans 100 p. sol.	61,61	61,99	62,76	65,95	70,16	77,42 (voy. <i>Cobalt</i> ⁴³⁹).

— $NiAz^2O^6.6H^2O$ ⁽³⁹⁵⁻³⁹⁶⁾. — La solution de carbonate de nickel dans l'acide nitrique, cristallisée par évaporation de 50 à 40°, dépose des prismes verts clinorhombiques de nitrate hexahydraté. Cristallisé par refroidis-

Pogg. 115-485-1862; 116-564-1862. — ⁽³⁹⁵⁾ CURTIUS et DARAPSKY. J. prakt. Chem. (2)-61-

sement, le sel offre la même composition, mais il se présente alors en cristaux lamellaires indéterminables. L'azotate de nickel est donc probablement dimorphe (voy. *Cobalt*⁴⁴¹).

Il est déliquescent à l'air humide, efflorescent à l'air sec avec transformation progressive en trihydrate (voy. *Cobalt*⁴⁴⁰). Sa densité est de 2,05⁽³⁹⁴⁾; il fond à 56°,7 en perdant de l'eau et de l'acide nitrique et se convertissant en sous-nitrate (voy. *Cobalt*⁴⁴⁵). Il se dissout dans l'eau avec absorption de 7500^{cal} ⁽³⁰⁵⁾ (voy. *Cobalt*⁴⁵⁰).

$t.$...	-21	-12,5	-10	-6	0	+20	+41	+56,7	(voy. <i>Cobalt</i> ⁴⁵⁰).
	NiAz ² O ⁶									
dans 100 p. sol.	39,94	41,59	42,11	43	44,52	49,06	55,22	62,76		

Poids spécifique des solutions (voy. *Cobalt*³⁶¹) :

NiAz ² O ⁶ dans 100 p. sol.	5	10	15	20	25	30	35	40
P^s	1,046	1,090	1,157	1,193	1,253	1,319	1,389	1,466

Chaleur de formation :



— NiAz²O⁶.9H²O. — L'allure de la courbe de solubilité de l'hexahydrate fait prévoir, dans la dissolution, l'existence d'un hydrate supérieur, à partir et au-dessous de — 16° (voy. *Cobalt*⁴⁵⁹).

Nitrates basiques de nickel. — 5NiO.2Az²O⁵. — En reprenant par l'acide nitrique, puis par l'eau, le produit obtenu en chauffant le nitrate de nickel jusqu'à dégagement de vapeurs nitreuses, Ditté a isolé un sous-nitrate anhydre en poudre cristalline, vert très clair (voy. *Cobalt*⁴⁴³).

— 4NiO.Az²O⁵.2,5H²O. — La dissolution de nitrate neutre de nickel, traitée par l'ammoniaque en quantité insuffisante pour la précipitation totale, dépose ce sel basique en flocons amorphes, vert clair (voy. *Cobalt*³⁶⁶).

— 5NiO.Az²O⁵.6H²O. — Le nitrate de nickel, chauffé avec de l'eau, en tube scellé à 550°, se métamorphose après deux ou trois jours en beaux cristaux verts d'un nitrate basique indécomposable par l'eau bouillante⁽³²⁷⁾.

Nitrate de nickel ammoniacal NiAz²O⁶.4AzH³ + H²O. — Une solution de nitrate de nickel dans l'ammoniaque concentrée dépose, par addition d'alcool ou par refroidissement énergique, une combinaison ammoniacale en cristaux bleus octaédriques, instables à l'air^(311, 398, 399).

PHOSPHURES DE NICKEL

— Ni³P². — Un mélange de phosphate acide de chaux, d'oxyde de nickel et de charbon en poudre, se transforme, par fusion au rouge blanc, en une masse de phosphure creusée de cavités, où l'on retrouve ce corps en longs cristaux métalliques, de densité 7,285⁽⁴⁰⁰⁾.

418-1900. — ⁽³⁹⁴⁾ CLARKE. Am. J. Sc. (5)-14-281-1877. — ⁽³⁹⁵⁾ BERZÉLIUS. J. prakt. Chem. 33-255-1844. — ⁽³⁹⁶⁾ MARIIGNAC. An. Ch. Ph. (5)-8-416-1876. — ⁽³⁹⁷⁾ ROUSSEAU et TITE. C. R. 141-1184-1892. — ⁽³⁹⁸⁾ SCHWARZ. J. prakt. Chem. 54-519-1850. — ⁽³⁹⁹⁾ LAURENT. An. Ch. Ph. (5)-36-555-1852. — ⁽⁴⁰⁰⁾ J. GARNIER, cité par Jannettaz. B. Soc. Min. 5-17-1882. — ⁽⁴⁰¹⁾ STRATVE.

Le même composé résulte de l'union directe du phosphore et du nickel, à la température de 1000° (voy. *Cobalt* ⁴⁴⁵).

— Ni^3P . — Le sous-phosphure de nickel s'obtient par réaction du nickel sur le phosphure de cuivre, à la température de l'arc électrique (voy. *Cobalt* ⁴⁴⁴), ou sur le trichlorure de phosphore au rouge (voy. *Cobalt* ⁴⁴⁵), ou enfin en réduisant le phosphate de nickel par l'hydrogène au rouge blanc ⁽⁴⁰¹⁾. C'est un corps cristallisé en aiguilles brillantes, de densité 6,3, insolubles dans l'acide nitrique concentré et chaud.

Lorsqu'on traite par le phosphore une solution limpide de chlorure de nickel additionnée d'acide tartrique et d'un excès de potasse, il précipite à chaud un phosphure noir. Ce corps, épuisé par l'acide sulfurique et séché à 100° dans un courant de gaz carbonique, répond à la formule du sous-phosphure ⁽⁴⁰²⁻⁴⁰³⁾.

— Ni^3P^2 . — L'existence de ce corps, signalé par Rose et Schrötter (voy. *Cobalt* ⁴⁴⁶⁻⁴⁴⁷) dans l'action du phosphore sur le nickel réduit, est contestée par Granger (voy. *Cobalt* ⁴⁴⁵).

— Ni^2P^2 . — Le sesquiphosphure de nickel, qui s'obtient en traitant le chlorure de nickel anhydre par le phosphore à 500° , offre exactement l'aspect et les propriétés du sesquiphosphure de cobalt (voy. *Cobalt* ⁴⁴⁵).

Hypophosphite de nickel $\text{NiP}^3\text{O}^4\text{H}^1 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, préparé comme l'hypophosphite de cobalt, cristallise en octaèdres réguliers verts. Sa dissolution aqueuse se réduit partiellement lorsqu'on l'évapore à 100° en déposant du nickel métallique; la réduction est complète quand les cristaux humectés d'eau sont brusquement chauffés à 120° ⁽⁴⁰⁴⁾ (voy. *Cobalt* ⁴⁴⁸⁻⁴⁴⁹).

Phosphite de nickel $\text{Ni}^2\text{P}^3\text{O}^7\text{H}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Le composé, obtenu en appliquant au nickel le mode de préparation de l'hypophosphite de cobalt, ne correspond pas à ce dernier sel. C'est une poudre verte, décomposable par la chaleur, à partir de 500° (voy. *Cobalt* ⁴⁵⁰⁻⁴⁵¹).

Métaphosphates de nickel. — NiP^2O^6 . — L'acide phosphorique déplace le sulfate de nickel, vers 500° , en donnant du mono-métaphosphate de nickel anhydre, jaune, insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'acide sulfurique concentré. De même que le métaphosphate de cobalt, ce sel cristallise au sein de l'acide métaphosphorique fondu (voy. *Cobalt* ⁴⁵²⁻⁴⁵³).

— $\text{Ni}^2\text{P}^6\text{O}^{18}$. — L'hexamétaphosphate de sodium précipite, dans les solutions saturées de chlorure de nickel, une masse gélatineuse d'hexamétaphosphate de nickel, vert clair, facilement soluble dans l'eau pure ⁽⁴⁰⁵⁾. Il est à noter que les polymétaphosphates de nickel et de cobalt de mêmes compositions ne portent pas des noms correspondants.

Pyrophosphate de nickel $\text{Ni}^2\text{P}^2\text{O}^7 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Par mélange de

J. prakt. Chem. 79-559-1860. — ⁽⁴⁰²⁾ SCHENCK. J. Chem. Soc. 27-214-1874. — ⁽⁴⁰³⁾ KULISCH. An. Chem. Pharm. Lieb. 234-557-1885. — ⁽⁴⁰⁴⁾ RAMMELBERG. Ber. Chem. Gesell. 5-404-1872. — ⁽⁴⁰⁵⁾ LEEDERT. Z. anorg. Chem. 5-39-1895. — ⁽⁴⁰⁶⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb.

sulfate de nickel et de pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de nickel se précipite à l'état de poudre amorphe, vert clair, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux, dans l'ammoniaque et dans un excès de pyrophosphate sodique. Il se dissout également dans l'acide sulfureux et reprécipite, par ébullition, à l'état cristallin⁽⁴⁰⁶⁾. L'eau le convertit à 500° en orthophosphate neutre précipité et en pyrophosphate acide dissous (voy. *Cobalt*⁽⁴⁵⁷⁾).

Orthophosphate de nickel $\text{Ni}^2\text{P}^2\text{O}_8 + 7\text{H}^2\text{O}$. — En précipitant un sel de nickel par le phosphate de soude, dans des circonstances variées, Rammelsberg a constamment obtenu le phosphate tribasique de nickel, blanc verdâtre, passant au jaune par calcination⁽⁴⁰⁷⁾. L'application comme matière colorante de ce sel calciné a été proposée par Salvétat⁽⁴⁰⁸⁾.

SULFOPHOSPHURES DE NICKEL

— Ni^2PS^5 . — Un mélange de phosphore et de sulfure de nickel, chauffé au rouge, se transforme en une poudre cristalline brune de sulfophosphure, composé destructible par l'eau chaude, faiblement attaqué par l'acide nitrique, complètement décomposé par l'eau régale⁽⁴⁰⁹⁾.

— $\text{Ni}^2\text{P}^2\text{S}^6$. — 1,21 partie de phosphore, 2,5 parties de soufre et 5,55 parties de sulfure de nickel se combinent par calcination prolongée en donnant un sulfophosphure différent du précédent et correspondant aux hypophosphates. C'est un corps cristallisé en lamelles brunes hexagonales, très stables à l'air humide, inattaquables par les acides, mais dissoutes par le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium⁽⁴⁰⁹⁾.

— $\text{Ni}^2\text{P}^2\text{S}^7$. — Ce thiopyrophosphate s'obtient par calcination d'un mélange de nickel, phosphore et soufre en proportions convenables (1,17 : 0,62 : 2,24). Il est cristallin, brun foncé, altérable par l'eau, décomposé par l'acide nitrique à 150°, en tube scellé⁽⁴⁰⁹⁾.

— $\text{Ni}^2\text{P}^2\text{S}^8$. — Un composé analogue au précédent, mais correspondant aux orthophosphates, a été préparé par Glatzel en traitant le chlorure de nickel par un excès de pentasulfure de phosphore au rouge. Il se présente en cristaux bruns, d'aspect métallique⁽⁴¹⁰⁾.

ARSÉNIURES DE NICKEL

Il existe trois combinaisons arsénées de nickel : Ni^2As^2 , NiAs et NiAs^2 ⁽⁴¹¹⁾. La première est artificielle et cristallisée; les deux autres se retrouvent dans la nature à l'état compact⁽⁴¹²⁻⁴¹⁴⁾. L'une d'elles, la nickeline, NiAs , a été reproduite par Durocher en faisant passer de l'hydrogène et de l'acide arsénieux sur du chlorure de nickel au rouge (voy. *Cobalt*^(457 a)).

— Ni^2As^2 ⁽⁴¹⁵⁾. — La réduction de l'arséniate de nickel ou d'un mélange 65-158-1848. — ⁽⁴⁰⁷⁾ RAMMELSBURG. *An. Ph. Chem. Pogg.* **68**-588-1846. — ⁽⁴⁰⁸⁾ SALVETAT. *C. R.* **48**-295-1859. — ⁽⁴⁰⁹⁾ FERRAND. *An. Ch. Ph.* (7)-**17**-415-1899. — ⁽⁴¹⁰⁾ GLATZEL. *Z. anorg. Chem.* **4**-186-1895. — ⁽⁴¹¹⁾ H. ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* **28**-455-1855. — ⁽⁴¹²⁾ HOFFMANN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **25**-485-1852. — ⁽⁴¹³⁾ BREITHAUPT. *An. Ph. Chem. Pogg.* **64**-184-1845.

d'arsenic et d'oxyde de nickel par le cyanure de potassium⁽⁴¹⁶⁾, l'action du trichlorure d'arsenic sur le nickel à 600°⁽⁴¹⁷⁾ donnent cette combinaison en cristaux brillants, métalliques, de densité 7,71. C'est un corps décomposable par la chaleur, soluble dans les acides, facilement attaqué par le chlore et les alcalis fondus.

Arsénites de nickel. — On ne connaît d'autre arsénite de nickel que le sel vert floconneux, obtenu en précipitant un sel de nickel par un arsénite alcalin : $5\text{NiO} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 + 4\text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt*^{459 à 461}).

ARSÉNIATES DE NICKEL

— $\text{Ni}^2\text{As}^2\text{O}^8 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. — L'arséniate triammonique précipite les sels de nickel en donnant une masse volumineuse d'un blanc verdâtre qui se contracte peu à peu en fines aiguilles clinorhombiques feutrées. Si la solution de nickel est neutre, le sel est octohydraté et correspond exactement à l'arséniate naturel ou *annabergite*. Il perd 6,5 molécules d'eau à 155°.

Lorsque la liqueur est ammoniacale, l'arséniate échange, suivant la concentration en alcali, une, deux ou trois molécules d'eau contre un nombre égal de molécules d'ammoniac, en formant ainsi les composés : $\text{Ni}^2\text{As}^2\text{O}^8 \cdot \text{AzH}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$; $\text{Ni}^2\text{As}^2\text{O}^8 \cdot 2\text{AzH}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; $\text{Ni}^2\text{As}^2\text{O}^8 \cdot 5\text{AzH}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Tous ces corps, semblables entre eux, sont insolubles dans l'eau, notablement solubles dans les liqueurs ammoniacales même faibles, très facilement solubles dans les acides (Ducru) (voy. *Cobalt*⁴⁶³).

— Le sel acide $5\text{NiO} \cdot 2\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ et le sel basique $4\text{NiO} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ s'obtiennent comme leurs homologues du cobalt (voy. *Cobalt*⁴⁶⁵).

Sulfoarséniures de nickel. — Ces composés, dont le type naturel est la *gersdorffite*, NiAsS , n'ont pas été étudiés synthétiquement.

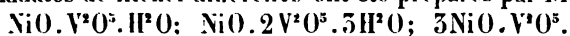
Antimoniates de nickel $\text{NiSb}^2\text{O}^6 + n\text{H}^2\text{O}$. — Précipités verts floconneux, formés par l'addition d'acide antimonique ou d'antimoniates alcalins aux solutions de sels de nickel et renfermant, suivant les cas, 2, 5, 6 ou 12 molécules d'eau (voy. *Cobalt*⁴⁶⁸⁻⁴⁶⁹).

Sulfoantimonite et sulfoantimoniate de nickel $\text{Ni}^2\text{Sb}^2\text{S}^6$ et $\text{Ni}^2\text{Sb}^2\text{S}^8$. — Précipités noirs, analogues aux sels de cobalt ainsi désignés (voy. *Cobalt*⁴⁷⁰⁻⁴⁷¹).

Bismuthosulfure de nickel. — Un échantillon de cette classe de composés nous est offert à l'état naturel par la *gruenauite*; un autre a été préparé par Werther à l'état de cristaux métalliques, dont la composition est voisine de $\text{Ni}^5\text{Bi}^{12}\text{S}^2$ ⁽⁴¹⁸⁾.

VANADATES DE NICKEL

Trois vanadates de nickel différents ont été préparés par Ditte :



— ⁽⁴¹⁶⁾ C. RAMMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 7-152-1874. — ⁽⁴¹⁸⁾ WÖHLER. An. Ch. Ph. (2)-51-298-1852. — ⁽⁴¹⁶⁾ DESCAMPS. C. R. 86-1022-1065-1878. — ⁽⁴¹⁷⁾ GRANGER et DIDIER. B. Soc. Ch.

Le premier se présente en petits prismes transparents, jaune verdâtre, solubles dans l'acide nitrique étendu, formés par ébullition d'un mélange de nitrate de nickel et de vanadate d'ammoniaque en liqueur légèrement acide. Le second, en cristaux plus volumineux, se dépose par concentration des eaux mères du précédent. Enfin, le troisième s'obtient par réaction sèche de l'acide vanadique sur le bromure double de nickel et de sodium fondu; il cristallise en aiguilles prismatiques vertes, insolubles dans l'acide nitrique et infusibles au rouge blanc ⁽⁴¹⁹⁾ (voy. *Cobalt* ⁴⁷²).

— Le fluovanadate $\text{NiF}^2 \cdot \text{VF}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ et le fluoxyvanadate $\text{NiF}^2 \cdot \text{VOF} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ sont des sels verts cristallisés, analogues aux sels de cobalt correspondants (voy. *Cobalt* ⁴⁷³⁻⁴⁷⁴).

Fluoniobates de nickel $\text{Ni}^3\text{H}^4\text{Nb}^2\text{F}^{20} + 19\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Ni}^2\text{H}^6\text{Nb}^5\text{F}^{20} + 28\text{H}^2\text{O}$. — Le premier de ces fluoniobates cristallise en aiguilles minces, de couleur verdâtre, insolubles dans l'eau froide et solubles dans l'eau bouillante. Il se forme en dissolvant équivalents égaux d'acide niobique et de carbonate de nickel dans l'acide fluorhydrique. Le second, déposé par les eaux mères du précédent, se présente en prismes d'un vert foncé, courts et aplatis (voy. *Cobalt* ⁴⁷⁶).

Borure de nickel. — Le borure de nickel NiBo , dû à Moissan, est un corps cristallisé, gris métallique, semblable par sa préparation et ses propriétés au borure de cobalt. Sa densité est de 7,59 à 18° (voy. *Cobalt* ⁴⁷⁷). Ce composé est détruit par la vapeur d'eau au rouge sombre et attaqué par les acides.

Borates de nickel. — Il a été décrit trois borates de nickel : $5\text{NiO} \cdot \text{B}^2\text{O}^3$; $\text{NiO} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; $\text{NiO} \cdot 4\text{B}^2\text{O}^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$.

Ce sont tous des sels cristallins, vert clair, obtenus de la même façon que les borates de cobalt. Les mêmes analogies s'observent entre les boracites de nickel $6\text{NiO} \cdot 8\text{B}^2\text{O}^3 \cdot \text{NiX}^2$, jaunes et cubiques, et les boracites de cobalt (voy. *Cobalt* ^{478 à 482}).

Fonte de nickel. — Les expériences de Boussingault ont montré que le nickel fixe le carbone, soit par cémentation, soit par fusion en creuset brasqué. Dans le second cas, la teneur en carbone peut s'élever à 2,4 pour 100. Malgré cette altération, le métal conserve son éclat, sa compacité et sa ductilité; il n'acquiert aucune dureté par la trempe ^(97, 420).

A la température du four électrique, le carbone se dissout, puis se dépose à l'état de graphite par refroidissement, sans qu'on puisse isoler dans aucune expérience un carbure défini (Moissan) (voy. *Cobalt* ⁴⁸³).

NICKEL CARBONYLE NiC^2O^4

Historique. — Le nickel métallique possède la remarquable propriété de dissocier complètement l'oxyde de carbone vers 550° en carbone et acide carbonique, alors que cette dissociation reste incomplète sous l'influence de la chaleur seule, à une température plus élevée. C'est en appro-

(5)-23-506-1900. — ⁽⁴¹⁸⁾ WERTHER. J. prakt. Chem. 55-227-1852. — ⁽⁴¹⁹⁾ DITTE. C. R. 96-

fondissant cette réaction que MM. Mond, Langer et Quincke firent la découverte du nickel carbonyle. Pendant le refroidissement au sein de l'oxyde de carbone, ils s'aperçurent que la flamme du gaz brûlé à l'issue de l'appareil prenait un éclat particulier, et déposait sur une soucoupe des taches de nickel, comme l'hydrogène arsénié dépose de l'arsenic dans l'appareil classique de Marsh.

Préparation. — Le nickel réduit à 400° par l'hydrogène, puis refroidi dans ce gaz et maintenu à la température de 60°, est entraîné par l'oxyde de carbone sous la forme d'un composé gazeux, condensable dans un mélange de glace et de sel^(421 et 421 a). La combinaison est favorisée par une augmentation de pression; elle est notablement gênée par la présence de traces d'air, mais non influencée par la vapeur d'eau⁽⁴²²⁾.

FORMATION. — L'oxalate d'éthyle est décomposé par le sodium avec départ d'oxyde de carbone et formation de carbonate d'éthyle. Lorsque cette réaction s'accomplit en présence de chlorure de nickel anhydre, le gaz dégagé renferme des traces de nickel carbonyle⁽⁴²³⁾.

Propriétés physiques^(424, 425, 431). — Le nickel carbonyle est un liquide incolore, mobile, bouillant à 43°,2 sous une pression de 751 mm., solidifiable à — 25° en une masse d'aiguilles cristallines. Sa densité à 0° est de 1,556. Il est soluble dans le benzène, le chloroforme, l'alcool et l'essence de térébenthine.

Sa vapeur, contenue dans un tube de Geissler sous une pression de 5 mm., ne révèle à l'examen spectral que les raies de l'oxyde de carbone. Quant à la flamme fuligineuse, produite par combustion de ce composé à l'air, elle fournit un spectre continu. Le poids moléculaire du nickel carbonyle, déterminé par cryoscopie dans le benzène, est de 176,5 (calculé 170,6).

La loi de dilatation de ce corps est celle d'un gaz normal jusqu'à la température de 30°⁽⁴²²⁾ et son coefficient moyen de dilatation, très élevé, est de 0,001855⁽⁴²²⁾. Sa température critique est voisine de 195°, sa pression critique est de 30 atmosphères (Dewar et Jones)^(425 a).

Sa dispersion est à peu près égale à celle du sulfure de carbone; son indice de réfraction, très variable avec la température, est à 10°, pour la raie D, égal à 1,4584. Il en résulte pour le nickel une réfraction atomique considérable, deux à quatre fois plus forte que la valeur calculée sur les sels et sur le métal; c'est une anomalie que Mond et Nasini attribuent aux variations de valence du nickel.

Le pouvoir rotatoire magnétique, aussi exceptionnel que l'indice de réfraction, vient immédiatement après celui du phosphore; la constante diamagnétique est à peu près égale à celle de l'éther éthylique. Enfin, le nickel carbonyle est un isolant parfait.

1030-1885. — ⁽⁴²⁰⁾ PÉBAL. An. Chem. Pharm. Lieb. **233**-160-1886. — ⁽⁴²¹⁾ MOND, LANGER et QUINCKE. J. Chem. Soc. **57**-749-1890. — ^(421 a) DEWAR. Brevet allemand, 149 559-1903. — ⁽⁴²²⁾ MITTASCH. Z. ph. Chem. **40**-1-1902 et **46**-37-1904. — ⁽⁴²³⁾ FREY. Ber. Chem. Gesell. **28**-2512. 1895. — ⁽⁴²⁴⁾ MOND. Chem. N. **64**-108-1891. — ⁽⁴²⁵⁾ MOND et NASINI. Z. ph. Chem. **8**-145-1891. — ^(425 a) J. DEWAR et JONES. Proc. Roy. Soc. **74**-427-1903. — ⁽⁴²⁶⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-**26**-

La structure atomique du nickel carbonyle et la valence du métal dans cette combinaison sont toujours discutées (⁴²⁸⁻⁴³⁰).

Propriétés chimiques (⁴²⁸). — **STABILITÉ.** — Les circonstances de formation et de décomposition du nickel carbonyle ont été examinées par Mittasch dans un travail très étendu (^{422, 428 à 430}) et d'ordre plutôt physique (⁴²²). Dewar et Jones ont poursuivi cette étude et revisé en même temps les propriétés chimiques générales de ce composé (⁴³²⁻⁴³⁵).

La formation du nickel carbonyle est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 52 200^{cal} (⁴²²). Brusquement chauffé à 60°, il se détruit avec explosion. S'il est dilué dans un gaz inerte parfaitement exempt d'oxygène, la décomposition s'opère sans détonation; elle est pratiquement complète à 155°, dans l'azote pur. Les produits de la décomposition progressive sont, d'une part, du nickel compact et miroitant, de l'autre, de l'oxyde de carbone, à peu près complètement dépourvu d'acide carbonique.

Si l'on chauffe à 200° des petits tubes scellés, remplis de nickel carbonyle au tiers de leur volume, un peu de nickel se dépose, mais disparaît à nouveau, par abandon à froid.

RÉACTIONS. — Le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène et le soufre dissous dans des liquides organiques décomposent entièrement le nickel carbonyle en sel de nickel et oxyde de carbone. Le chlore et le brome liquides décomposent le nickel carbonyle solide, mais l'iode solide est sans effet sur le nickel carbonyle liquide. Les iodures de chlore et de cyanogène réagissent en deux temps, en mettant d'abord de l'iode en liberté. Le sélénium réagit peu et le tellure pas du tout (Dewar et Jones).

L'oxygène et l'air mélangés au nickel carbonyle le brûlent après inflammation en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de nickel. A froid, avec ou sans humidité, ce corps se convertit en une masse floconneuse verte ou noire, renfermant de l'hydrate de nickel et de l'oxyde de carbone (⁴²⁷).

Les métaux sont généralement inactifs. Cependant, la manipulation de ce liquide sur le mercure est accompagnée d'un commencement de décomposition.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique gazeux n'entrent pas en réaction, l'acide iodhydrique réagit faiblement. Conservé sous une couche d'eau en présence d'air, ce corps s'oxyde très lentement. L'hydrogène sulfuré sec en précipite immédiatement du sesquisulfure noir; il présente en outre cette particularité de neutraliser l'influence nuisible exercée par la présence de l'air sur la formation du nickel carbonyle; l'hydrogène phosphoré dépose lentement du phosphore. Le gaz ammoniac pur est inactif, mais, en présence d'oxygène, il réagit avec oxydation complexe.

Avec l'acide sulfurique, il se fait peu à peu du sulfate de nickel, de 560-1892. — (⁴²⁷) LENHER et LOOS. *J. Am. chem. Soc.* **22**-114-1900. — (⁴²⁸) GLADSTONE. *Chem. N.* **67**-94-1895. — (⁴²⁹) ARMSTRONG. *Chem. N.* **67**-155-1895. — (⁴³⁰) FERREIRA DA SILVA. *B. Soc. Ch.* (3)-**15**-855-1896. — (⁴³¹) RAMSAT et SHIELDS. *J. chem. Soc.* **63**-1009-1895. — (⁴³²) DEWAR et JONES. *Proc. Roy. Soc.* **71**-427 ou 627-1905. — (⁴³³) DEWAR et JONES. *J. Chem. Soc.* **85**-212-

l'hydrogène et de l'oxyde de carbone; avec le bioxyde d'azote, en l'absence d'air, il se forme des fumées bleues qui se condensent peu à peu et qui sont détruites par l'oxygène, avec dépôt de nickel.

En général, les alcalis et les acides n'altèrent pas le nickel carbonyle, sauf lorsqu'ils possèdent des propriétés oxydantes, comme l'acide nitrique et l'eau régale. Il en est de même des sels métalliques.

Tous les essais de substitution de l'oxyde de carbone par un groupement bivalent sont restés inutiles.

Enfin ce composé est extrêmement toxique, non seulement par l'oxyde de carbone qu'il renferme, mais encore en vertu d'une action spécifique, dont le premier effet est de paralyser les fonctions de la respiration (¹⁸⁶, ^{433 a}).

Applications. — L'existence d'un tel composé explique très simplement les transports de nickel observés parfois dans la métallurgie de ce métal (⁴³⁴). Dès le début de sa découverte, le nickel carbonyle a servi de principe à deux tentatives industrielles : l'extraction du métal et le nickelage par la chaleur. Il n'est plus question du second procédé. Quant au premier, malgré la ténacité de ses auteurs, il n'a jusqu'à présent fait aucune concurrence aux vieilles méthodes sidérurgiques (voy. page 251).

CARBONATES DE NICKEL

— NiCO_3 . — Par double décomposition entre le carbonate de chaux et le chlorure de nickel, à 150° , en tube scellé, on obtient le carbonate anhydre cristallisé en rhomboédres fins, d'un blanc verdâtre, insolubles à froid dans les acides (voy. *Cobalt* ⁴⁸⁷).

— $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Le bicarbonate de soude saturé d'acide carbonique ou un excès de bicarbonate d'ammoniaque précipite le nitrate de nickel en donnant un carbonate hexahydraté généralement impur et de cristallisation incertaine (voy. *Cobalt* ⁴⁸⁸).

CARBONATES BASIQUES. — Les précipités verts, formés dans les sels de nickel par les carbonates neutres alcalins sont des carbonates basiques de composition variable et retenant fréquemment une petite quantité de l'acide ou de l'alcali des réactifs. Le seul de ces composés qui se retrouve fréquemment avec une formule assez constante est le carbonate, $5\text{NiO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (⁴³⁵⁻⁴³⁶) (voy. *Cobalt* ⁴³⁹, ⁴⁹¹).

Lorsque la précipitation se fait en présence d'hydroxylamine, une partie de cette base se retrouve en combinaison dans le précipité (⁴³⁷).

Sulfocarbonate de nickel ammoniacal $\text{NiCS}_3 \cdot 3\text{AzH}_3$. — En chauffant un mélange de sulfure de carbone, d'ammoniaque et d'hydrate de nickel, le sulfocarbonate ammoniacal précipite peu à peu en aiguilles rouge rubis, transparentes, instables et peu solubles dans l'eau (voy. *Cobalt* ⁶⁷⁰).

1904. — (^{435 a}) MITTASCH. Arch. exp. Path. u. Pharmak. 49-567-1905. — (⁴³⁴) J. GARNIER. C. R. 143-189-1891. — (⁴³⁶) BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-43-61-1820. — (⁴³⁶) LEFORT. C. R. 27-368-1848. — (⁴³⁷) GOLDSCHMIDT et SYNGROS. Z. anorg. Chem. 5-142-1895. — (⁴³³) VARET. B.

CYANURE DE NICKEL $\text{NiC}^2\text{Az}^2 + 4,5\text{H}^2\text{O}$

Les cyanures alcalins précipitent les sels de nickel en donnant un sel amorphe, blanc verdâtre, détruit par la chaleur, soluble dans l'ammoniaque, les cyanures alcalins et alcalino-terreux. Les combinaisons ainsi formées ne sont pas dissociables par dialyse et peuvent être envisagées comme dérivées d'un acide complexe, inconnu à l'état libre, l'acide nickelocyanhydrique. Cependant, l'addition d'un acide détruit ces solutions complexes et en reprécipite du cyanure de nickel ou, du moins, un corps désigné comme tel (voy. *Cobalt*⁴⁹⁴).

La chaleur de formation du cyanure de nickel précipité, à partir de ses éléments, est de 50 500^{cal} (Varet)⁽⁴³⁸⁾.

Cyanure de nickel ammoniacal $\text{NiC}^2\text{Az}^2 \cdot \text{AzH}^3 + 0,5\text{H}^2\text{O}$. — La solution ammoniacale bleue du cyanure de nickel dépose peu à peu des cristaux aiguillés, à peine attaqués par l'eau et les acides étendus, transformés en cyanure anhydre, à 250°⁽⁴³⁹⁾.

Sulfocyanure de nickel $\text{NiC}^2\text{Az}^2\text{S}^2 + 0,5\text{H}^2\text{O}$. — Poudre cristalline jaunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, produite par saturation directe de l'acide sulfocyanhydrique par l'hydrate de nickel.

La solution ammoniacale du sel précédent dépose par concentration un sel ammoniacal $\text{NiC}^2\text{Az}^2\text{S}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$, en cristaux bleus, détruits par l'humidité (voy. *Cobalt*⁵⁰⁰).

Siliciure, fluosilicate et silicates de nickel. — La préparation et les propriétés du siliciure de nickel Ni^2Si n'offrent aucune différence notable avec celles du siliciure de cobalt (Vigouroux) (voy. *Cobalt*^{495, 507}).

Le fluosilicate $\text{NiSiF}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ cristallise en prismes hexagonaux réguliers⁽⁴⁴⁰⁾ (voy. *Cobalt*^{497, 508}), et l'arséniosiliciure NiSi^2As est une masse grise et cassante formée par union directe de ses éléments (voy. *Cobalt*⁵⁰⁹).

— Un silicate anhydre Ni^2SiO^4 , en cristaux jaune verdâtre, de densité 4,85, a été préparé par Bourgeois (voy. *Cobalt*⁵¹⁰): le silicate basique amorphe, $\text{NiO} \cdot 5\text{SiO}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, précipite lorsqu'on traite un sel de nickel par le silicate de soude⁽⁴⁴¹⁾.

Stannates de nickel. — Le stannate de nickel $\text{NiO} \cdot \text{SnO}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, se présente en cristaux cubiques verts, préparés comme le stannate de cobalt (voy. *Cobalt*⁵¹¹). A ce sel correspondent le chlorostannate $\text{NiSnCl}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, cristallisé en rhomboédres verts, isomorphes avec le chlorostannate de cobalt (voy. *Cobalt*⁵¹²), et le fluostannate $\text{NiSnF}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, en cristaux hexagonaux verts, isomorphes avec le fluosilicate de nickel⁽⁴⁴⁰⁾.

Chlorures et bromures de nickel et de cæsium ou de

Soc. Ch. (2)-15-1081-1896. — ⁽⁴³⁹⁾ BERNOULLI et GREYER. Chem. Zeit. 25-456-1901. — ⁽⁴⁴⁰⁾ MARIIGNAC. An. Min. (5)-15-262-1859. — ⁽⁴⁴¹⁾ HAUSHOFFER. J. prakt. Chem. 99-242-1866.

rubidium. — Avec le cæsium, le nickel forme deux chlorures et un bromure anhydres jaunes, dissociables par l'eau : $\text{NiCl}^2 \cdot \text{CsCl}$; $\text{NiCl}^2 \cdot 2\text{CsCl}$; $\text{NiBr}^2 \cdot \text{CsBr}$ (voy. *Cobalt*⁵¹³).

Il existe, pour le rubidium, un chlorure jaune : $\text{NiCl}^2 \cdot 2\text{RbCl}$ (413).

Fluorure de nickel et de potassium. — Le fluorure hydraté $\text{NiF}^2 \cdot \text{KF} + \text{H}^2\text{O}$ se dépose en cristaux jaune soufre, lorsqu'on évapore un mélange de ses composants (voy. *Cobalt*^{517 a}).

Sulfure de nickel et de potassium. — Par fusion du sulfate de nickel avec du soufre et du carbonate de potassium, il se fait un sulfure double $\text{Ni}^2\text{S}^3 \cdot \text{K}^2\text{S}$, en feuillets cristallins (voy. *Cobalt*⁵²⁵).

Sulfate et séléniate de nickel et de potassium. — Le sulfate double $\text{NiK}^2(\text{SO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$, est vert bleuâtre, monoclinique, isomorphe avec le sulfate cobaltopotassique, mais moins soluble que lui (voy. *Cobalt*⁴¹³⁻⁴¹⁴).

l	0	10	14	20	30	56	49	55	60	75
Ni K ² S ² O ⁸ dissous par 100 p. d'eau .	5,3	8,9	10,5	15,8	18,6	20,4	27,7	52,4	55,4	45,6

Il se déshydrate par calcination en passant au jaune.

— Tout à fait analogue au sulfate est le séléniate $\text{NiK}^2\text{Se}^2\text{O}^8 + 6\text{H}^2\text{O}$ (391) (voy. *Cobalt*⁴²⁷).

Azotite de nickel et de potassium. — Un azotite de nickel et de potassium $\text{NiAz}^2\text{O}^4 \cdot 4\text{KAzO}^3$ cristallise, par évaporation dans le vide de sa dissolution, en beaux octaèdres d'un rouge brun, stables à l'air, solubles dans l'eau en donnant une liqueur verte, décomposable par ébullition. La couleur rouge, particulière à ce nitrite, montre qu'il s'éloigne des composés normaux du nickel. C'est un sel complexe, analogue sous ce rapport aux nitrites doubles de cobalt, mais différent en ce qu'il dérive du protoxyde de nickel, tandis que les nitrites de cobalt se rattachent tous au sesquioxyde (voy. *Cobalt*^{427, 428, 528}).

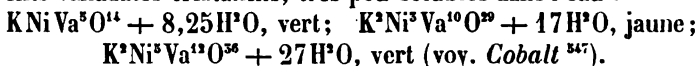
Il forme, avec les nitrites alcalino-terreux, des sels triples, peu solubles dans l'eau, dont la composition ne répond pas aux formules simples, admises autrefois par Erdmann ; ce sont probablement des mélanges isomorphes (214, 451, 452).

Phosphate de nickel et de potassium. — Le phosphate de nickel et de potassium est un sel vert cristallisé, obtenu par voie sèche $\text{Ni}^2\text{K}^6(\text{PO}^4)^4$ (voy. *Cobalt*⁵⁴⁵).

Vanadates de nickel et de potassium. — Lorsqu'on précipite le sulfate de nickel par le métavanadate de potassium, il se fait.

— ⁴⁴²; GODEFFROY. Ber. Chem. Gesell. 8-9-1875. — ⁽⁴⁴³⁾ H. ROSE. J. prakt. Chem. 55-222-1852. — ⁽⁴⁴⁴⁾ MERMET. B. Soc. Ch. (2)-24-454-1875. — ⁽⁴⁴⁵⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 90-35-1855; 38-375-1856. — ⁽⁴⁴⁶⁾ CLARKE. Jahresb. 43-1877. — ⁽⁴⁴⁷⁾ JEHN. Ar. der Pharm. 199-198-1872. — ⁽⁴⁴⁸⁾ MOORE. Chem. N. 68-295-1895; 71-81-1895. — ⁽⁴⁴⁹⁾ ADAMS et MERRICK. Chem. N. 25-187-1872. — ⁽⁴⁵⁰⁾ MITCHEL. Ar. der Pharm. 209-178-1876. — ⁽⁴⁵¹⁾ LANG. An. Ph. Chem. Pogg. 118-290-1865. — ⁽⁴⁵²⁾ PRZIBYLLA. Z. anorg. Chem. 15-455-1897; 18-458-1898-

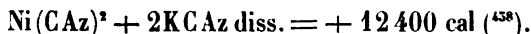
suisant que la liqueur est froide ou chaude, neutre ou acétique, différents vanadates cristallins, très peu solubles dans l'eau :



Carbonates de nickel et de potassium. — Le bicarbonate et le sesquicarbonate de potassium précipitent dans les sels de nickel, des corps amorphes qui, par digestion avec leurs eaux mères, se transforment en dépôts cristallins verts. Avec le premier réactif, on obtient le carbonate $\text{NiKHC}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$; avec le second : $\text{NiK}^2\text{C}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{NiK}^2\text{C}^3\text{O}^6 + 10\text{H}^2\text{O}$ (⁴⁴³) (voy. *Cobalt* ⁴⁸⁸).

— On sait que le sulfocarbonate de potassium communique aux sels de nickel en solution une couleur brune intense, non caractéristique, mais très sensible. En évaporant un tel mélange dans le vide, Mermet a constaté la cristallisation d'un sel double, dont il n'a pas déterminé la composition exacte (⁴⁴⁴).

Cyanure et sulfocyanate de nickel et de potassium. — Le cyanure de nickel et de potassium $\text{Ni}(\text{CAz})^4\text{K}^2 + \text{H}^2\text{O}$ se forme par concentration du mélange des sels simples. Il cristallise en prismes d'un rouge orangé, monocliniques (⁴⁴⁵), de densité 1,87 (⁴⁴⁶). L'acide chlorhydrique le détruit en reprécipitant du cyanure de nickel (⁴⁴⁷). Le zinc le ramène à l'état métallique; le chlorure stanneux, en liqueur acide ou alcaline, l'amalgame de sodium réagissent sur lui en développant une coloration rouge intense, dont la cause est mal expliquée (⁴⁴⁷⁻⁴⁴⁸) (voy. *Cobalt* ⁵³⁸).



— Le sulfocyanate de nickel et de potassium est un sel vert cristallisé (voy. *Cobalt* ⁵⁴²).

Chlorure de nickel et d'ammonium. — Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure de nickel forme un sel double $\text{NiCl}^2\text{AzH}^4\text{Cl} + 6\text{H}^2\text{O}$, en beaux cristaux verts monocliniques (⁴⁴⁹ ⁴⁵⁰) (voy. *Cobalt* ⁵⁴⁸).

Sulfite de nickel et d'ammonium. — Le sulfite $\text{Ni}^2(\text{AzH}^4)^2(\text{SO}^3)^4 + 18\text{H}^2\text{O}$ est un précipité cristallin vert, obtenu par addition de sulfite d'ammonium à un sel de nickel (voy. *Cobalt* ⁵⁹⁵).

Sulfates de nickel et d'ammonium. — Le sulfate $\text{Ni}(\text{AzH}^4)^2(\text{SO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ cristallise en prismes monocliniques, vert bleuâtre, moins solubles que le sel correspondant de cobalt (voy. *Cobalt* ⁴¹³, ⁴¹⁴, ⁵⁸⁶).

g.	5,5	10	16	20	30	40	50	59	68	85
Sel anhydre dissous par 100 p. d'eau.	4,8	5,2	5,8	5,9	8,5	11,5	14,4	16,7	18,8	28,6

Trois molécules de l'eau de cristallisation qu'il renferme sont remplaçables par trois molécules d'ammoniac, pour donner un sel bleu orthorhombique : $\text{Ni}(\text{AzH}^4)^2(\text{SO}^4)^2 + 5\text{AzH}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$ (André) (⁵¹²).

— ⁴⁴⁵ TAMMANN, J. prakt. Chem. (2) **45**-417-1892. — ⁴⁴⁶ DUPAU, C. R. **123**-495-1896. —

Un sulfate anhydre : $3(\text{NiSO}^4) \cdot 2(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$ se dépose en tétraèdres jaunes, lorsqu'on traite le sulfate de nickel par le sulfate d'ammonium fondu (voy. *Cobalt*⁵¹¹).

Dithionate de nickel et d'ammonium. — Le dithionate $2\text{NiS}^2\text{O}^6 \cdot 9(\text{AzH}^4)^2\text{S}^2\text{O}^6 + 16,5\text{H}^2\text{O}$ est isomorphe avec le sel de cobalt (voy. *Cobalt*⁵³¹), et le séléniate $\text{NiSeO}^4 \cdot (\text{AzH}^4)^2\text{SeO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ avec le sulfate (voy. *Cobalt*⁵²⁷).

Azotite de nickel et d'ammonium. — Le nitrite $\text{NiAz}^2\text{O}^4 \cdot 4\text{AzH}^4\text{AzO}^2$, rouge, monoclinique, se dépose par addition d'alcool à un mélange d'acétate de nickel et de nitrite d'ammonium en excès. Il se dissout dans l'eau, avec altération évidente, car la liqueur est verte à froid et décomposée à chaud.

Phosphate de nickel et d'ammonium. — Un phosphate cristallisé a été obtenu par Debray sous deux états d'hydratation : $\text{Ni}(\text{AzH}^4)\text{PO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ et $6\text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt*⁴⁸⁵).

Carbonate de nickel et d'ammonium. — Enfin le carbonate acide $\text{Ni}(\text{AzH}^4)\text{HC}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$, en fins cristaux vert pomme, s'obtient par digestion du nitrate de nickel avec un grand excès de bicarbonate d'ammoniaque (voy. *Cobalt*⁴⁸⁶).

Sels de nickel et de sodium. — Cette série très limitée comprend un fluorure, divers phosphates et un sulfocyanure : $\text{NiF}^2 + \text{NaF} + \text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt*⁵¹⁷); $\text{NiNa}^4(\text{PO}^4)^2$, NiNaPO^4 , $\text{Ni}^{10}\text{Na}^{16}(\text{P}^3\text{O}^7)^6$, $\text{NiNa}^3\text{P}^3\text{O}^{10} + 12\text{H}^2\text{O}$, $\text{Ni}^2\text{Na}^3\text{P}^6\text{O}^{18} + 9\text{H}^2\text{O}$ (⁴⁵³), $\text{NiNa}^4\text{P}^6\text{O}^{18} + \text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt*^{545, 536, 538, 539, 560}) et $2\text{NaSCAz} + \text{Ni}(\text{SCAz})^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt*⁵⁴²).

Chlorure de nickel et de lithium. — Le chlorure $\text{NiCl}^2\text{LiCl} + 6\text{H}^2\text{O}$ cristallise en prismes jaune d'or, déliquescents (voy. *Cobalt*⁵⁶¹).

Dinickelite de baryum $2\text{NiO}^2\text{BaO}$. — Ce composé, fort intéressant en ce qu'il représente la seule forme connue d'un bioxyde de nickel, a été préparé par Dufau en chauffant au four électrique un mélange d'oxyde de nickel et de baryte anhydre. Traitée avec ménagement par l'eau et les acides, la masse abandonne le nickelite en petits cristaux bruns brillants, de densité 4,8 à 20°. C'est un corps peu stable, altérable par l'eau, même à froid et plus encore par les acides (⁴⁵⁴).

Nickelocyanures de baryum et de strontium. $\text{BaNi}(\text{CAz})^4 + 3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SrNi}(\text{CAz})^4 + x\text{H}^2\text{O}$. — Ces composés sont de beaux sels orangés monocliniques (⁴⁵⁵⁻⁴⁵⁶).

⁴⁵⁵; HANDL. Sitz. Akad. Wien. 32-246-1858. — (⁴⁵⁶) WESELSKY. Ber. Chem. Gesell. 2-588-1869.

Azotates de nickel et de cérium, lanthane, didyme. — Parmi les terres rares, le cérium, le lanthane et le didyme forment avec le nickel des nitrates doubles, $3\text{NiAz}^2\text{O}^6 + \text{Ce}^2\text{Az}^6\text{O}^{18} + 24\text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt* ^{565 à 568}) et $3\text{NiAz}^2\text{O}^6 + 2\text{DiAz}^2\text{O}^9 + 36\text{H}^2\text{O}$ (voy. *Cobalt* ⁵⁶⁹).

Alliage de nickel et de magnésium. — Un alliage nickel-magnésium à 10 pour 100 de magnésium a été obtenu par Coehn en électrolysant une dissolution des sulfates mélangés (⁴⁶⁷).

Alliage de nickel et de zinc. — L'alliage de nickel et de zinc, chauffé à haute température, se dissocie en laissant pour résidu du nickel malléable (⁴⁶⁵⁻⁴⁶⁶).

Sulfates de nickel et de glucinium, de magnésium, de zinc. — Il existe également des sulfates doubles de nickel et glucinium, magnésium et zinc observés par Klatzo et par Etard (^{467 et 469}).

Chlorures de nickel et de cadmium. — Deux chlorures de nickel et de cadmium : $2\text{NiCl}^2.\text{CdCl}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$; $\text{NiCl}^2.2\text{CdCl}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$ ont été obtenus en gros prismes verts par von Hauer (voy. *Cobalt* ⁵⁷³).

Alliage de nickel et d'aluminium. — L'aluminium s'unit au nickel, soit en projetant sur un bain d'aluminium fondu un mélange d'oxyde de nickel et de limaille d'aluminium (Moissan) (⁴⁶¹), soit en plaçant sur ce même bain du sulfure de nickel (⁴⁶²). Au-dessus d'une teneur de 20 pour 100, l'alliage devient fragile et cristallin, par suite de la formation prépondérante de combinaisons définies. Deux de ces combinaisons ont été décrites : l'une, NiAl^2 , se présenterait en cristaux brillants, de densité 3,68, lorsqu'on reprend par l'acide chlorhydrique à 3 pour 100 le produit de la fusion de 1 partie de nickel avec 6 parties d'aluminium (⁴⁶⁵); l'autre, NiAl^3 , également isolée par l'acide chlorhydrique, s'obtient dans l'action de l'aluminium sur un mélange de chlorure de nickel et de chlorures alcalins fondus (⁴⁶⁴).

Les alliages d'aluminium et de nickel ont été préconisés en ces derniers temps, soit pour leurs qualités mécaniques, soit pour leur résistance aux acides faibles et aux lessives alcalines.

H. COPAUX,

Chef des travaux d'analyse
à l'École de Physique et Chimie.

— (⁴⁶⁷) KLATZO. *J. prakt. Chem.* **106**-239-1869. — (⁴⁶⁸) VOHL. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **94**-57-1855. — (⁴⁶⁹) IS. PIERRE. *An. Ch. Ph.* (5)-**16**-239-1846. — (⁴⁶⁰) ETARD. *C. R.* **87**-602-1878. — (⁴⁶¹) MOISSAN. *C. R.* **122**-1302-1896. — (⁴⁶²) CH. COMBES. *C. R.* **122**-1482-1896. — (⁴⁶³) BRUNCK. *Ber. Chem. Gesell.* **34**-2735-1901. — (⁴⁶⁴) MICHEL et WÆHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **115**-102-1860. — (⁴⁶⁵) GEITNER. *J. Ch. Ph. Schweiz.* **48**-141-1826. — (⁴⁶⁶) HUTINGTON. *Monit. Scient.* **25**-190-1885. — (⁴⁶⁷) COEHN. *Z. Electroch.* **8**-591-1902.

FER $\text{Fe} = 55,9$

État naturel. — Le fer est le métal le plus répandu : tandis que les autres métaux ne se trouvent qu'en filons et par petits amas, il n'existe presque pas de roche où le fer ne figure au moins comme élément accessoire. En raison même de l'abondance du métal, on ne considère comme minerai, et on n'exploite industriellement, qu'une classe très restreinte de roches : les oxydes et les carbonates. La pyrite ne devient un minerai que d'une manière secondaire comme résidu d'autres industries.

L'étude des roches ferrugineuses appartient à la géologie, celle des minerais sera développée ailleurs. Nous ne nous occuperons ici que des minéraux dans lesquels entre le fer.

Fer natif. — Il a été rencontré par Nordenskiöld⁽¹⁾ à Ovik (Groenland), en masses atteignant jusqu'à 20 tonnes, empâtées dans le basalte. Ce fer, qui a une structure cristalline, renferme du soufre, du nickel, du cobalt, du cuivre, et jusqu'à 4 à 5 pour 100 de carbone^(1^a). Dans deux variétés, Moissan⁽²⁾ a trouvé du graphite foisonnant, dans une seule du graphite ordinaire, dans aucune du diamant ; cependant le fer de Cañon Diablo (Arizona)⁽³⁻⁴⁾ renferme du diamant noir (Friedel) et même des diamants transparents bien cristallisés (Moissan)^(2^a). Le fer natif a toutes les propriétés du fer métallique artificiel. P. sp. : 7,5 à 7,8 ; Dur : 4,5 ; il est cubique.

Alliage de fer. — Le *fer nickelé* ou *Awaruite* (Ni^3Fe) a été rencontré récemment dans les sables aurifères et platinifères de la Nouvelle-Zélande.

Fers météoriques. — Ils sont constitués par l'association d'un certain nombre d'espèces minérales^(5 à 7).

1° Une masse générale de *fer nickelé*, mélange de diverses substances dans lesquelles ont été caractérisées : la *Taenite* Fe^6Ni , la *Kamacite* Fe^{14}Ni , la *Plessite* Fe^{10}Ni ⁽⁸⁻⁹⁾ et l'*Octibbehite* FeNi^3 ⁽¹⁰⁾ ; 2° du fer carburé^(11 à 13) ; 3° du sulfure de fer et de nickel ou *Troilite*⁽¹⁴⁾ ; 4° de l'oxyde salin Fe^3O^1 ⁽¹⁵⁾ ; 5° du phosphore de fer ou *Schreibersite* caractéristique des météorites⁽¹⁶⁾ ; 6° la croûte extérieure ou vernis ; 7° des silicates généralement magné-

(1) NORDENSKIÖLD. C. R. 116-677-1895. — (1^a) CL. WINKLER. Z. Kryst. 37-286-1905. — (2) H. MOISSAN. C. R. 124-483-1895. — (2^a) MOISSAN. C. R. 116-288-1895 et 139-773-1904. — (3) MALLARD. C. R. 114-812-1892. — (4) FRIEDEL. C. R. 115-1037-1892. — (5) DAUBRÉE. C. R. 64-685-1867 ; C. R. 74-1541-1872. — (5^a) DAUBRÉE et STANISLAS MEUNIER. C. R. 75-240-1872 ; 113-172-1891. — (6) STANISLAS MEUNIER. Thèse de la Faculté de Paris. Gauthier-Villars, 1869. — (7) DE REICHENBACH. An. Ph. Chem. Pogg. 114-99-250-264-477-1861. — (8) LAWRENCE SMITH. Am. J. Sc. (2)-30-240-1860. — (9) L. SMITH. Am. J. Sc. (2)-31-151-256-1861. — (10) TAYLOR. Am. J. Sc. (2)-24-293-1857. — (11) SCHEPARD. Am. J. Sc. (2)-43-22-1867. — (12) L. SMITH. Am. J. Sc. (2)-10-354-1850. — (13) BOUSSINGAULT. C. R. 74-1287-1872. — (14) G. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-29-109-1825. — (14^a) G. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-31-81-1826. — (15) TSCHERMAK. Sitz. Akad. Wien. 22 février 1872. — (16) FAYE. C. R. 57-804-

siens; 8° du carbone libre; 9° des gaz occlus, particulièrement de l'hydrogène et de l'hélium⁽¹⁷⁻¹⁸⁾; 10° exceptionnellement du fer chromé^(19,21) et du protochlorure de fer.

Aux recherches de St. Meunier sur les météorites, il convient de joindre celles de Preston⁽²²⁾, Cohen⁽²³⁾, Lockyer⁽²⁴⁾, G. Linck⁽²⁵⁾, Moissan^(25 a) et Flight. Cette importante question a été résumée dans l'ouvrage de Stanislas Meunier^(25 b) et dans celui de Cohen^(25 c).

Minerais oxydés. — On a trouvé le sesquioxyde et l'oxyde salin Fe^3O^4 , respectivement isomorphes avec l'alumine et le spinelle.

Le sesquioxyde anhydre ou *Fer oligiste* est rhomboédrique; l'*Hématite rouge*, le *Fer spéculaire* sont des variétés qui doivent leur nom à leur couleur ou à leur éclat. La *Martite* est du sesquioxyde anhydre octaédrique. Certaines variétés sont titanifères et préparent la transition vers le fer titané: le rhomboèdre de l'oligiste étant de 86° 10', celui du fer titané de 85° 40' à 86° 10'.

Le sesquioxyde hydraté constitue la *Gæthite* $\text{Fe}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$, et l'*Hématite brune* ou *Limonite* $2\text{Fe}^2\text{O}^5, 3\text{H}^2\text{O}$, ainsi que les variétés auxquelles leur forme fait donner les noms d'*oolithique* et *pisolithique*. Les *Ocres jaunes* sont des limonites terreuses.

L'oxyde salin ou *Magnétite* peut être magnéti-polaire, il constitue alors la *Pierre d'aimant*. C'est un spinelle, comme le montre sa formule, sa forme cristalline, et surtout l'existence des minéraux suivants où le fer remplace isomorphiquement le magnésium, le zinc, le manganèse (RO), ou l'aluminium, le chrome, le manganèse (R^2O^5):

La *Hercynite* $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}^2\text{O}^4$, ne renferme plus que 5 pour 100 de magnésium. Dans la *Gahnite* $(\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}^2, \text{Fe}^2)\text{O}^4$ le remplacement est double; il y a en général, pour 100, de 0 à 9 de Fe^2O^5 , et de 0 à 4 de FeO ; cependant Fe^2O^5 peut atteindre 42, et FeO , 14 pour 100.

Le *Fer chromé* $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})^2\text{O}^4$ contient de 19 à 58 pour 100 de FeO .

Enfin la *Franklinite* $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}^2\text{Mn}^2)\text{O}^4$ renferme 7,58 de protoxyde de fer et 58 à 64 pour 100 de Fe^2O^5 .

Sulfures. — Le protosulfure FeS constitue la *Troilite* des météorites. La *Pyrrhotine*, appelée aussi *Pyrite magnétique*, a une composition variable comprise entre Fe^8S^7 et $\text{Fe}^{11}\text{S}^{12}$; elle est rarement cristallisée en prismes hexagonaux. La *Pyrite jaune* FeS^2 est cubique.

La *Pyrite blanche* ou *Marcassite* FeS^2 est rhomboédrique: une macle très fréquente constitue la *Sperkise*.

Sulfures complexes. — Nous citerons la *Chalcopyrite* $\text{Cu}^2\text{Fe}^2\text{S}^4$, renfermant de 29 à 52 pour 100 de fer; l'*Erubescite* ou *Cuivre panaché* $\text{Cu}^6\text{Fe}^2\text{S}^6$; la *Beyrichite* $(\text{Ni}, \text{Fe})^5\text{S}^7$; la *Nicopyrite* Fe^2NiS^5 ; la *Sternbergite* $\text{Ag}^3\text{Fe}^4\text{S}^6$; l'*Argentopyrite* $\text{Ag}^2\text{Fe}^6\text{S}^{10}$; la *Frieséite* $\text{Ag}^2\text{Fe}^3\text{S}^8$.

1863. — (17) GRAHAM. C. R. 64-1067-1867. — (17 a) WRIGHT. Am. J. Sc. (5)-11-255-1876. — (18) RAMSAY. C. R. 120-1049-1895. — (19) DAMOUR. C. R. 55-591-1862. — (20) SHEPARD. Am. J. Sc. (2)-15-365-1855. — (21) STANISLAS MEUNIER. C. R. 60-1252-1865. — (22) PRESTON. Am. J. Sc. (4)-5-62-269-1898. — (23) COHEN. Sitz. beröuss. Akad. 24-506-1859. — (24) LOCKYER. Chem. N. 69-89-1894. — (25) G. LINCK. Z. Kryst. 20-200-1892. — (25 a) MOISSAN. C. R. 121-

Chlorures. — La *Molysite* Fe^3Cl^3 , se dégage de la lave du Vésuve; la *Kremersite* $(\text{KCl} + \text{AzH}^4\text{Cl})^2$, Fe^2Cl^6 , $5\text{H}^2\text{O}$ est en octaèdres réguliers rouges.

Arséniures. — La *Löllingite* FeAs^2 est rhombique; la *Leucopyrite* a une composition variant de Fe^2As^3 à Fe^3As^4 .

Arséniosulfures. — Le *Mispickel* ou *Fer arsenical* FeAsS , est rhombique; la *Danaïte* est une variété cobaltifère qui établit le passage du mispickel au *Glaucodite* $(\text{Co.Fe})\text{As.S}$. La *Tennantite* ou *Cuivre gris arsenical* a pour formule : $(\text{Cu}^6\text{Fe})^4\text{As}^2\text{S}^7$.

Sulfoantimoniures. — La *Panabase* renferme de 1 à 4,5 pour 100 de fer associé à de l'argent, du cuivre, du zinc, et à de l'arsenic.

Sulfates. — Les sulfates naturels sont nombreux.

Phosphates. — À côté des phosphates qui ne renferment que du fer : la *Vivianite* $\text{Fe}^2\text{P}^2\text{O}^{16}\text{H}^{16}$, la *Dufrenite* $\text{Fe}^4\text{P}^2\text{O}^{13}\text{H}^6$, il existe des phosphates complexes où le fer et le manganèse s'échangent :

La *Hureaulite* $(\text{Mn,Fe})^3\text{P}^4\text{O}^{30}\text{H}^{10}$, avec 6 à 11 pour 100 d'oxyde ferreux; la *Triphylite* $(\text{Li,Mg,Fe,Mn})^6\text{P}^6\text{O}^{14}$, qui renferme plus de fer que de manganèse; la *Triplite* $(\text{Fe,Mn})^2\text{P}^2\text{O}^8 + (\text{Fe,Mn})\text{F}^2$; la *Childrenite* $(\text{Fe,Mn})^2\text{Al}^2\text{P}^2\text{O}^{14}\text{H}^8$; la *Klaprothine* $(\text{Mg,Fe,Ca})^3\text{Al}^2\text{P}^2\text{O}^{30}\text{H}^6$, avec 1 à 10 pour 100 d'oxyde ferreux.

Arséniates. — Citons la *Scorodite* $\text{Fe}^2\text{As}^2\text{O}^{13}\text{H}^8$, rhombique; la *Pharmacosidérite* $\text{Fe}^8\text{As}^6\text{O}^{42}\text{H}^{30}$, pseudo-cubique; la *Sidérite* $\text{Fe}^4\text{As}^2\text{O}^{25}\text{H}^{24}$; l'*Arséniosidérite* $\text{Fe}^8\text{Ca}^6\text{As}^6\text{O}^{42}\text{H}^{18}$; la *Durangite*, cristaux rouges monocliniques, qui renferment de la soude, des oxydes ferreux et manganeux, et de l'alumine.

Antimoniates. — On rencontre la *Roméine* $(\text{Ca,Fe,Mn})^2\text{Sb}^3\text{O}^8$; la *Stibioferrite* $\text{Fe}^4\text{H}^6\text{Sb}^4\text{O}^{19}$, qui renferme 3,85 pour 100 de Fe^2O^3 .

Borate. — La *Jérémiéwite* a pour formule $(\text{Al,Fe})^2\text{B}^2\text{O}^6$.

Carbonates. — Citons la *Sidérose* ou *Fer spathique*, rhomboèdre de 107° ; la *Pistomésite* $\text{MgCO}^3 + \text{FeCO}^3$; la *Mésiline* $2\text{MgCO}^3 + \text{FeCO}^3$. La *Breunérite* est encore une variété intermédiaire produite par l'isomorphisme du magnésium et du fer, qui renferme de 5 à 16 pour 100 d'oxyde ferreux et 31 à 42 de magnésie.

Silicates. — Le nombre des silicates qui renferment du fer est excessivement grand. L'orthose peut contenir 1 pour 100 de fer ou de magnésium, et l'outremer de 1 à 4 pour 100 d'oxyde ferrique. Dans les micas (*Meroxène*, *Lépidomélane*), l'alumine peut être remplacée par Fe^2O^3 , de manière à atteindre 15 pour 100 dans la première variété, et dans la seconde, à donner une masse magnétique. Certains de ces silicates, comme la *Chamosite*, qui renferme 60,5 de FeO , 7,8 d'alumine et 14,3 pour 100 de silice, sont d'excellents minerais de fer. La proportion peut être encore plus considérable : dans la *Berthiérine*, on trouve 74,7 pour 100 de fer. Il y a là des remplacements isomorphiques certains,

185-1895. — ⁽²⁵⁾ b) STANISLAS MEUNIER. Météorites. Encyclopédie chim. de Fremy. 2-1884. — ⁽²⁵⁾ c) E. COHEN. Meteoritenkunde-Stuttgart, 1894. — ⁽²⁶⁾ DAUBRÉE. Les eaux souterraines. Paris,

bien qu'ils échappent le plus souvent à une formule chimique dans laquelle figure le fer.

Voici maintenant des minéraux où le fer entre de manière plus explicite.

SILICATE DES ROCHES ACIDES. — La *Cordierite* $Mg^2(Al^3, Fe^3)Si^5O^{18}$ renferme de 1 à 11 pour 100 de Fe^2O^3 ; les *Tourmalines ferrifères* $17Al^3O^5 \cdot 9FeO, 2Na^2O, 24SiO^2, 6B^2O^3, 7H^2O$ (Jannash), qui correspondent à 14 pour 100 de FeO . Dans l'*Axinite* $H^2(Ca, Fe, Mn, Mg)^8B^2Al^3Si^5O^{32}$, le fer entre sous les deux états : 2,80 de FeO et 6,78 pour 100 de Fe^2O^3 ; la *Cérite* $H^6(Ca, Fe)^2Ce^6Si^6O^{16}$; l'*Or* $H^3(Ca, Fe)(R^3)^2Si^4O^{36}$, avec $R = Al, Fe, Ce, Di, La, Y, Er$.

SILICATES DES ROCHES BASIQUES. — Le *Diopside* $Ca(Fe, Mg)Si^2O^6$, renfermant de 1 à 4,5 pour 100 de FeO , avec $\frac{Fe}{Mg} < \frac{1}{5}$. La *Malacolite*, de même

formule, mais avec $1 > \frac{Fe}{Mg} > \frac{1}{5}$. La *Diallage*, isomorphe avec le diopside, mais contenant jusqu'à 14 pour 100 de fer. L'*Hedenbergite*, renferme de 15 à 20 pour 100 de FeO , et 7 de magnésie. Ces minéraux contiennent de l'alumine, qui peut provenir de l'union isomorphique avec $MgAl^3SiO^6$; l'*Augite* peut ainsi renfermer jusqu'à 8 pour 100 d'alumine. le diopside de 0,2 à 2, le *Diallage* de 1 à 4.

PYROXÈNES SODIFÈRES. — L'*Algirine* $Na^2Fe^3Si^4O^{12}$; l'*Enstotite* $(Mg, Fe)SiO^3$, renferme de 5 à 5 pour 100 de FeO : les variétés *Bronzite* et *Hypersthène* en contiennent respectivement jusqu'à 12 et 54 pour 100.

Amphiboles $(Mg, Ca, Fe)^8Si^6O^{36}$. — La *Tremolite* renferme au plus 5 pour 100 de FeO ; l'*Actinote*, qui lui est isomorphe, en contient jusqu'à 12 à 13, avec une transition continue. Enfin certaines amphiboles, les *Hornblendes*, peuvent être très ferrifères puisqu'elles peuvent renfermer de 7 à 29 de FeO et de 0 à 10 de Fe^2O^3 ; l'*Antophyllite* $(Mg, Fe)SiO^3$; la *Gédrite*, mélange de la précédente avec $(Mg, Fe)Al^3SiO^6$. L'*Ænigmatite* $Fe^3Na^4(Al^3, Fe^3)(Si, Ti)^{12}O^{36}$ est triclinique, tandis que les autres amphiboles sont monocliniques ou rhombiques.

PERIDOTS $(Mg, Fe, Mn)^3SiO^4$. — Les variétés ferrifères sont la *Chrysolite* avec 9 pour 100 de FeO , l'*Hyalosidérite* avec 28, enfin la *Tephroïte* dans laquelle le manganèse remplace le magnésium et le fer.

SILICATES DE MÉTAMORPHISMES. — 1° Silicates d'alumines anhydres, résultant de la cristallisation d'une masse primitivement argileuse et amorphe, comme la *Staurotide* $H^4(Fe, Mg)^6(Al, Fe)^{24}Si^{14}O^{66}$.

2° Grenats — $R^3R^3Si^3O^{12}$, avec $R = Ca, Mg, Fe, Mn$ et $R' = Al, Fe, Cr$, tous cubiques. Les éléments des deux groupes peuvent se remplacer en proportions très diverses pour donner : l'*Almandin* ou *Grenat oriental* $Fe^5Al^3Si^3O^{12}$; la *Mélanite* $Ca^3Fe^2Si^3O^{12}$; l'*Idocrase* $H^6(Ca, Mg)^3(Al^3, Fe^3)^{11}Si^{15}O^{65}$, renferme de 2 à 9,55 de Fe^2O^3 ; la *Gehlénite* $Ca^5(Al, Fe)^2Si^3O^{10}$; la *Partschine*, grenat alumineux, qui renferme pour 100 : 29 de MnO ,

14 de FeO et 5 de CaO; l'*Helvine* $(\text{Mn, Gl, Fe})^7\text{Si}^3\text{O}^{12}\text{S}$; la *Humboldtite* $(\text{Ca, Mg, Na}^3)(\text{Al, Fe})^2\text{Si}^5\text{O}^{10}$, avec 4 pour 100 de FeO. Les *Humites* $\text{H}^2(\text{Mg, Fe})^{10}\text{Si}^8\text{O}^{22}\text{F}^4$.

SILICATES HYDRATÉS. — Epidotes : $\text{H}^2\text{R}^4\text{R}'^6\text{Si}^6\text{O}^{26}$, avec $\text{R} = \text{Ca, Fe}$; $\text{R}' = \text{Al, Fe, Mn, Ce}$. — L'*Epidote* proprement dite $\text{H}^2\text{Ca}^4(\text{Al}^2, \text{Fe}^2)^3\text{Si}^6\text{O}^{26}$ renferme de 5,5 à 17 pour 100 de Fe^2O^3 ; la *Piémontite* $\text{H}^2(\text{Ca, Mn})^4(\text{Mn}^2, \text{Al}^2, \text{Fe}^2)^2\text{Si}^6\text{O}^{16}$ contient jusqu'à 24 pour 100 de Mn^2O^3 ; l'*Ilvaïte* $\text{H}^2\text{Ca}^2\text{Fe}^4\text{Fe}^2\text{Si}^4\text{O}^{18}$ est magnétique; la *Ripidolite* $\text{H}^{10}(\text{Fe, Mg})^5\text{Al}^3\text{Si}^3\text{O}^{19}$ contient de 15 à 29 pour 100 de FeO; l'*Aphrosidérite*, la *Stilpnomélane*, la *Chloritoïde* renferment respectivement 44, 46 et 24 pour 100 de FeO; l'*Ottrelite* $\text{H}^2(\text{Fe, Mn, Mg})(\text{Al}^2, \text{Fe}^2)\text{Si}^2\text{O}^6$.

Minéraux des terres rares. — *Yttrotantalite* $(\text{Y, Ce, Fe, U, Ca})^5(\text{Ta, Nb})^4\text{O}^{14}$. La *Tantalite* $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})^2\text{O}^6$ peut renfermer de 13 à 16 pour 100 de FeO, et 1 à 5 de MnO. La *Fergusonite* et la *Samarskite* sont des niobates ferrifères $(\text{Y, Ce, U, Fe, Ca})^3\text{Nb}^2\text{O}^8$ et $(\text{U, Fe, Y})^5\text{Nb}^2\text{O}^{10}$.

Tungstates. — Le *Wolfram* $(\text{Mn, Fe})\text{WO}^4$; le manganèse et le fer peuvent y entrer chacun pour 5 à 20 pour 100.

L'énumération précédente des minéraux ferrifères suffit à montrer les remplacements isomorphiques du fer et des métaux voisins, manganèse, magnésium, zinc, quand il s'agit de FeO, manganèse, aluminium, chrome, quand il s'agit de Fe^2O^3 . Le manganèse et le fer en particulier sont constamment associés : certaines braunites renferment jusqu'à 10 pour 100 d'oxyde ferrique.

Eaux ferrugineuses. — Le fer se rencontre dans la plupart des eaux minérales en très faible proportion, en général à l'état de protoxyde; il est exceptionnellement indiqué à celui de sesquioxyde. Les eaux bicarbonatées sont celles où l'on constate le plus fréquemment sa présence; on admet qu'il y est à l'état de bicarbonate. D'autre part, certaines sources, celles de Cransac, de Passy, d'Auteuil, renferment des proportions notables de sulfate de fer, ordinairement associé à du sulfate d'alumine. L'eau de la Vida au Pérou contient par litre 0^{gr},9 de sulfate de protoxyde de fer.

Voici, par litre, la teneur de quelques eaux en carbonate ferreux : Orezza (Corse) : 0^{gr},128; Spa (Source du Ponhon) : 0^{gr},092; Spa (Source de Geronstère) : 0^{gr},0483.

La dissolution du fer dans ces sources est due à la présence du gaz carbonique et du carbonate de soude. Le départ de l'acide carbonique amène le dépôt du carbonate ferreux, qui, à l'air, donne du peroxyde. L'action des sources a donc aidé puissamment à la diffusion du fer à la surface du sol. Quelquefois, les dépôts ainsi produits sont assez importants pour être exploités sous le nom de minerai de prairie, minerai de lac ⁽²⁰⁾.

C. Binz, ayant examiné 12 échantillons d'eaux ferrugineuses commerciales, y a trouvé la majeure partie du fer dissous à l'état d'hydrate, ce qu'Adler explique par l'action de microbes particuliers. La plupart des

— (20) USIGLIO. An. Ch. Ph. (5)-27-92-172-1840. — (20) GÜBEL. An. Ph. Chem. Pogg. Suppl.

eaux ferrugineuses renferment en même temps de l'arsenic en quantité notable (La Malou, Hérault). Il est impossible de citer les sources ferrugineuses : Jacquot et Willm ont dressé la liste des sources françaises⁽²⁷⁾. Parmi les eaux ferrugineuses carbonatées on peut citer celles de Spa, Pyrmont, Soultzbach, les sources Lardy et des Célestins de Vichy, de Schwalbach (Nassau), d'Orezza (Corse). Parmi les eaux crénatées, celles de Porla (Suède), Forges, Bussang. Enfin les eaux sulfatées, de Cransac (Aveyron), Passy, Auteuil.

L'eau minérale par excellence, l'eau de mer, en renferme par litre : Méditerranée, 0^{gr},0028⁽²⁸⁾; mer Noire, 0^{gr},1271⁽²⁸⁻²⁹⁾.

Le fer dans les poussières atmosphériques. — G. Tissandier a trouvé et étudié des globules de fer météorique dans l'air. Il les sépare de la masse totale des poussières recueillies, avec un aimant⁽³⁰⁾.

Le fer dans les êtres vivants. — Le fer est un des douze éléments des matières vivantes : c'est le plus lourd. Sa présence dans les tissus est une conséquence de sa diffusion dans le milieu ambiant. On le rencontre engagé dans des combinaisons nombreuses mal connues : les unes, comme la *Ferrine* de Dastre, se rapprochent des matières salines ordinaires (*fer salin*) par leur action sur les réactifs (oxygène, réactif de Bunge, etc.), les autres, comme l'*hémoglobine* C⁷¹²H¹¹⁵⁰Az²¹⁴O²⁴⁵S²Fe, dans lesquelles le fer échappe à ses réactifs ordinaires, engagé qu'il est dans une combinaison organique véritable, très difficile à détruire^(31 à 34). Le fer est cependant peu abondant dans les organismes animaux, c'est par dix-millièmes qu'il se compte⁽³⁷⁾. Le corps de l'homme au total n'en contient pas plus d'une ou deux parties pour 10 000 (Loi de Bunge). Le sang, qui est le tissu ferrugineux par excellence, n'en renferme que 5 dix-millièmes⁽³⁸⁾, le foie des quantités assez mal connues⁽³⁹⁻⁴⁰⁾, malgré l'intérêt que présente la question (Voy. plus loin); la rate, si l'on déduit le sang qu'elle renferme, n'en contient qu'une quantité insignifiante, excepté dans les états pathologiques (tuberculose, mal de Bright), où il y a destruction totale des globules rouges⁽⁴¹⁾; on rencontre alors des granulations d'hydrate ferrique : 2Fe²O³, 5H²O (*Rubigine* de Lapique).

Chez les invertébrés, le foie possède une faculté de fixation élective pour le fer (Dastre) qui le rend, chez les céphalopodes par exemple, 25 fois plus riche que le reste du corps.

Le fer du jaune d'œuf est lié à une nucléine et à de l'albumine (hématogène de Bunge), et pendant l'incubation elle donne normalement naissance à de l'hémoglobine. Le fer du lait doit subir une transformation analogue.

Le fer ne s'introduit pas dans l'organisme au dépens de ses composés

1-187-1842. — ⁽³⁰⁾ FORCHAMMER. Ph. T. Roy. Soc. 155-205-1865. — ⁽³¹⁾ MALAGUTI, DUCROCHER et SARZEAU. An. Ch. Ph. (5)-28-129-1850. — ⁽³²⁾ G. TISSANDIER. Les poussières de l'air, p. 49. Gauthier-Villars, 1877. — ⁽³³⁾ MACALLUM. J. Pharm. Ch. 17-268-1894; Proc. Roy. Soc. 57-261-1895. — ⁽³⁴⁾ RICHARDS. Lancet 2-1495-1900. — ⁽³⁵⁾ MARTZ. Province médicale. Lyon 13-59-1899. — ⁽³⁷⁾ LAPIQUE. B. Soc. Biologie. 669-1880. — ⁽³⁸⁾ NOVI. Annali di Chemica. Milano 11-45-1890. — ⁽³⁹⁾ GUILLEMONAT. B. Soc. Biologie. 52-1897. — ⁽⁴⁰⁾ GUILLEMONAT et LAPIQUE. Ar.

salins qui, comme ceux de manganèse, ne sont pas assimilés : transformés dans l'estomac en chlorures, dans l'intestin en oxydes ou carbonates, ils sont finalement précipités à l'état de sulfures et rejetés. Il n'en est pas de même pour les aliments ferrugineux de nature organique.

Les nombreuses préparations martiales de la thérapeutique ne seraient pas absorbées, mais empêcheraient simplement le fer organique d'être détruit : ce dernier résistant davantage aux sulfures alcalins de l'intestin^(42 à 47).

Le fer s'élimine surtout par l'intestin à raison (par 24 h. et pour un homme sain) de 20 à 50 mgr⁽⁴⁸⁾ dont une partie provient d'une non-utilisation des matières alimentaires, et le reste de sécrétion et desquamation de la paroi intestinale.

L'urine normale n'en contient que des traces : l'élimination par cette voie correspond à environ 1 mgr par jour chez l'homme^(48 a); la bile fournit une évacuation plus complète de 5 mgr par jour^(49 à 53). Le lait contient très peu de fer, c'est donc un aliment insuffisant à ce point de vue, dans les premiers temps de la vie.

Le fer se rencontre dans les tissus végétaux, il n'entre pas dans la composition de la chlorophylle, mais n'est pas indifférent à sa production. Raulin a montré que chez les organismes inférieurs (*aspergillus niger*) l'addition du fer rend le développement incomparablement plus grand (900 fois)⁽⁵³⁻⁵⁴⁾ : c'est donc un élément nécessaire ou tout au moins utile dans la vie végétale. Le fer étant précipité des eaux (Voy. pl. haut) est diffusé dans la terre arable, il y est pris par les racines, ce qui amène fréquemment une décoloration facile à apercevoir quand on sectionne un sol argileux : les veines blanches ont toutes pour axe une racine. La décoloration continue d'ailleurs quand la racine se détruit en engendrant des acides qui entraînent l'oxyde de fer dans les eaux du sous-sol à l'état de crénate⁽⁵⁵⁾.

Le fer dans le monde sidéral. — Les météorites nous apportent la preuve de l'existence du fer en dehors de la terre. D'autre part, l'étude des spectres établit sa présence dans les étoiles. Dans les étoiles blanches, comme Sirius, on trouve déjà les raies du fer. Le spectre de la photosphère y accuse nettement la présence de ce métal par plus de 500 raies dont la coïncidence a été établie par Angström. Rayet⁽⁵⁶⁾, Secchi⁽⁵⁷⁾ ont également trouvé le fer dans le spectre des protubérances, comme aussi dans celui de la lumière réfléchie par les planètes intérieures.

Historique. — Le fer n'a été connu et utilisé que bien après les métaux natifs. Sa métallurgie suppose, en effet, la réduction de composés

de Physiologie. 8-845-1896. — (40 a) BUNGE. Z. physiol. Chem. 13-399-1880. — (41) AUSCHER et LAPICQUE. Ar. de Physiologie. 390-1896. — (42) HENDRIX. Archives méd. belges 22 467-1882. — (43) BUNGE. Z. physiol. Chem. 9-49-1885. — (44) JACQUET. Semaine médicale 21-49-1901. — (45) GUILLEMONAT et LAPICQUE. B. Soc. Biologie. 345-1897. — (46 a) FIGARONI. Rend. d. Ass. med. chir. Parma. 1-241-1900. — (46) DASTRE. Ar. de Physiologie. 156-1891. — (47) NOVI. Ar. Sc. Méd. 15-597. — (48) LAPICQUE. Thèse de la Faculté de Paris. Carré et Naud, 1897. — (48 a) WINON-GRADSKY. Bot. Zeit. 261-1888. — (49) RAULIN. Thèse de la Faculté de Paris, 1870. — (53) DAU-

très exothermiques, et, d'autre part, il est très difficile à fondre et à travailler.

Les Hébreux désignent Tubal-Cain comme travaillant le fer 5130 avant J.-C, mais il est probable que sa découverte est bien plus ancienne. 2000 ans avant notre ère, le fer était très répandu parmi les Égyptiens et les Phéniciens, et certains paléologues en font remonter la découverte à 6000 ans avant J.-C. On en a trouvé dans les ruines de Ninive. Les Grecs attribuaient sa découverte à des personnages fabuleux. Homère signale la trempe⁽⁵⁸⁾. D'après Hérodote, la propriété importante du fer de se souder à lui-même n'a été connue que 550 ans avant notre ère. Dans la Gaule, le fer était travaillé par les Venètes à l'époque de J. César; ils en faisaient des ancrs et des chaînes. A l'époque de la découverte de l'Amérique, les Mexicains et les Péruviens n'avaient aucun instrument en fer. La rouille, la pierre d'aimant ont été rapidement reconnues et la première utilisée en thérapeutique aux mêmes usages qu'aujourd'hui.

Préparation. — Le fer du commerce le mieux préparé contient toujours au moins du carbone et du silicium. Le fil qui sert à monter les fleurs artificielles renferme encore 0,4 pour 100 d'impuretés, il est cependant préférable au fil de clavecin.

Méthodes par réduction. — Depuis que Quevenne a proposé l'emploi en médecine du fer réduit, sa préparation a fait l'objet de nombreux travaux⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾. — I. On a particulièrement réduit les oxydes par l'hydrogène. De Luca⁽⁶²⁾ a mis en évidence les difficultés de l'opération eu égard à la pureté des réactifs, oxyde et hydrogène, Grüner⁽⁶³⁾ a montré la difficulté de remplacer ce gaz par l'oxyde de carbone; enfin Moissan⁽⁶⁴⁾ a fixé le rôle capital de la température: la réduction très lente à 440° (12 heures) et à 350° (36 heures) a lieu surtout entre 500° et 700°. Le métal obtenu à 440° est pyrophorique; au-dessus, il ne possède plus cette propriété⁽⁶⁵⁻⁷¹⁾. Les fers réduits du commerce renferment souvent du soufre, de l'arsenic, de la silice, du cuivre, et des sels solubles dans l'eau^(72 et 73 a). II. Péligot⁽⁷³⁾, en réduisant le protochlorure ferreux par l'hydrogène, a obtenu du fer cristallisé très pur. Poumarède⁽⁷⁴⁾ a indiqué la réduction du même sel par les vapeurs de zinc. Capitaine⁽⁷⁵⁾ réduit le chlorure dissous, à l'ébullition, par du zinc pur. Aucun de ces expérimentateurs n'a publié d'analyse. — III. On a encore proposé la réduction de

MÉE. An. Min. (4)-10-55-1846. — (56) RAYET. C. R. 67-756-1868. — (57) SECCHI. C. R. 70-905-1870. — (58) HOMÈRE. Odyssée 9-395. — (59) GAULTIER DE CLAUVERY. Bull. Soc. encour. 635. octobre 1858. — (60) DUSART. J. Pharm. Ch. (5)-39-415-1861. — (61) MATHIESSEN et SZCZEPANOWSKI. Chem. N. 20-101-501-1869. — (62) DE LUCA. C. R. 51-555-1860; 52-107-1861. — (63) GRÜNER. An. Ch. Ph. (4)-26-8-1872. — (64) MOISSAN. C. R. 86-1298-1877. — (65) THIBERGE. J. Pharm. Ch. (3)-8-132-1845. — (66) DESCHAMPS. J. Pharm. Ch. (5)-38-250-1860. — (67) SOUBEIRAN et DUBLANC. J. Pharm. Ch. (3)-4-187-1843. — (68) MATHIESSEN et SZCZEPANOWSKI. Chem. N. 18-114-1868. — (69) SIEWERT. Jahresb. 17-265-1864. — (70) WRIGHT et LUFF. J. Chem. Soc. (2)-33-504-1878; Chem. N. 38-258-1878; An. Ph. Chem. Pogg. 136-51-1869. — (71) MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. 3-81-1825; An. Ch. Ph. (2)-30-103-1825. — (72) SAVILLE PECK. Pharm. J. 61-159. — (73 a) MOISSAN. C. R. 89-176-1879. — (73) PELIGOT. C. R. 19-670-1844. — (74) POUMARÈDE. C. R. 29-518-1849. — (75) CAPITAIN. C. R. 9-737-1839;

l'azoture⁽⁷⁶⁾, puis celle de l'oxalate ou du carbonate⁽⁷⁷⁾ par l'hydrogène, enfin l'action au rouge du ferrocyanure de potassium et du carbonate de potasse sur l'oxalate ferreux; mais ces produits n'ont pas été analysés.

Méthodes par oxydation. — Troost⁽⁷⁸⁾ a utilisé la méthode indiquée en 1855 par H. Sainte-Claire Deville, en oxydant les impuretés de la fonte supposée ne renfermant que du carbone, du silicium et du soufre. L'opération s'effectue dans un creuset de chaux vive; par l'emploi du chalumeau oxyhydrique on fond d'abord la matière, puis on augmente la proportion d'oxygène; il se forme un laitier dans lequel passent les impuretés, et qui est peu à peu absorbé par la matière du creuset. En élevant ensuite la température, on fond le fer qui est ainsi d'une grande pureté. Il n'a pas été analysé.

Lenz a proposé l'oxydation de l'hydrure.

Électrolyse. — Elle peut être intéressante au point de vue de la galvanoplastie⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾ mais il faut faire remarquer que le métal auquel elle conduit n'est jamais pur: il renferme toujours des gaz, et toutes les fois qu'on électrolyse une liqueur renfermant des composés organiques, le produit contient du carbone^(82-83 b). Klein⁽⁸⁴⁾ obtient des dépôts très cohérents et qui se prêtent admirablement à la reproduction des médailles, au clichage, etc., par l'électrolyse du sulfate double de fer et d'ammoniaque en associant à l'anode soluble de fer une lame de cuivre qui maintient la neutralité du bain.

Lenz⁽⁸⁵⁾ a électrolysé un mélange de sulfates ferreux et magnésien maintenu neutre par du carbonate de magnésium; on obtient ainsi un métal gris clair très cassant et dur (dureté 5,5), qui renferme des proportions variables de gaz. Dans une expérience, il a obtenu la composition suivante:

Gaz carbonique	12
Oxyde de carbone	15
Azote	15
Eau	3
Hydrogène	45
	100,0

L'électrolyse du chlorure ferreux, additionné de sel ammoniac, donne encore un métal dur, renfermant de l'hydrogène⁽⁸⁷⁾. Si on agite la liqueur et qu'on élève la température, on peut obtenir un dépôt cohérent

AN. CH. PH. (5)-2-126-1841. — (76) WÖHLER. AN. CHEM. PHARM. LIEB. 94-125-1855; 95-192-1855. — (77) ZÄNGERLE. REP. FÜR PHARM. 6-27-1857. — (78) L. TROOST. B. SOC. CH. (2)-9-250-1868; B. SOC. ENC. (2)-15-548-1867. — (79) FEUQUIÈRES. B. SOC. ENC. (2)-14-539-1867. — (80) VARRENTRAPP. POLY. J. DINGLER 187-152-1868. — (81) STAMMER. POLY. J. DINGLER 190-116-256-1868. — (82) SMITH et MÜHR. JOURNAL OF THE ANALYTICAL CHEM. (AMÉRICAIN) 5-488; CHEM. ZEIT. 15. REP. 272-1900. — (82 a) PARODI et MACCAZZINI. GAZZET. CH. ITAL. 8-169-1878. — (82 b) WERWER et GROLL. BER. CHEM. GES. 32-806-1899. — (83) SMITH. ELECTROCHEMISCHE ANALYSE 2-92. — (83 a) AVERY et DALES. BER. CHEM. GES. 32-2353-1899; B. SOC. CH. (5)-24-447-1900. — (83 b) AVERY et DALES. BER. CHEM. GES. 32-64-1899. — (84) KLEIN. B. SOC. ENC. 15-286-1868. — (85) LENZ. B. SOC. CH. (2)-13-551-1870; MÉM. AC. PÉTERS. 14-537-1870. — (87) HICK O'SHEA. ELECTRICIAN 843-1895. — (88) MERCK. D. R. P. 126-839. — (89 a) A. SKRO-

en plaques⁽⁸⁸⁾. Skrobal aurait obtenu du fer très pur par électrolyse du sulfate ferreux acide^(89 a).

Propriétés physiques. — Le fer pur et fondu a un éclat gris bleuâtre, il a une légère odeur, ce qui peut tenir⁽⁸⁹⁾ à ce qu'il a une très faible tension de vapeur ou qu'il émet des particules odorantes; il possède une saveur faiblement métallique, ce qui tient à la facilité avec laquelle il s'altère en présence des liquides salins.

Il cristallise dans le système cubique^(89 a), le plus souvent en cubes ou en octaèdres (Péligot)⁽⁹⁰⁾; celui obtenu par Capitaine⁽⁷⁵⁾ était en dendrites. Le fer fondu cristallise par refroidissement, ce qui le rend cassant: pour éviter cet inconvénient, il faut le marteler à chaud. Les déformations produisent la cristallisation du fer à la température ordinaire. Kohn⁽⁹¹⁾ a soumis une lame de fer de Syrie à des torsions successives ne dépassant pas la limite d'élasticité, chacune d'elles était accompagnée d'un choc. 52 000 chocs n'avaient produit aucune altération sensible, mais celle-ci se manifestait après 129 000 opérations, elle devenait beaucoup plus profonde au bout de 988 005. Après 5 880 000 chocs, le métal avait l'aspect lamelleux de la fonte blanche; certains cristaux atteignaient 3 millimètres de diamètre. Les essieux de wagons, soumis à des chocs répétés, se rompent quelquefois à la suite de la cristallisation. Par le laminage, le fer s'écroutit, et pour continuer l'opération il faut le recuire. Il est rayé par le verre: sa dureté est 4,5; le fer électrolytique a une dureté plus grande, 5,5, mais on sait qu'il n'est pas pur. La chaleur enlève au fer sa dureté.

C'est un métal très tenace: un fil de fer de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 250 kilogrammes^(91 a). Sa ténacité est plus faible à 100° qu'à 0°, mais elle augmente ensuite, et à 200 elle est plus grande qu'à 0°. Il est ductile et malléable. Si l'on ajoute que le fer est comme le platine un métal qui se soude à lui-même, on comprend les raisons qui font du fer le plus précieux des métaux usuels. Cette faculté du fer de se souder à lui-même appartient à la glace qui, comme le fer, diminue de volume en prenant l'état liquide: la soudure du fer par le martelage serait un phénomène analogue au regel.

Densité. — D'après Herapath la densité du fer fondu serait 7,29, celle du métal forgé 7,79⁽⁹²⁾. D'après Roberts et Wrightson les densités du fer pur ou modifié par le martelage, ou par l'union avec le carbone seraient les suivantes⁽⁹³⁾

Fer pur	7,85 à 7,88
Fer forgé	7,79 à 7,85
Acier	7,60 à 7,80
Fonte blanche	7,68 à 7,75
Fonte grise	7,03 à 7,13
Fer fondu	6,88

BVL. Ber. Chem. Gesell. 35-3404-1902. — ⁽⁸⁸⁾ PELLAT. C. R. 123-104-1896. — ^(89 a) FUCHS. An. Chem. Pharm. Lieb. 84-257-1852. — ⁽⁹⁰⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 26-182-1832. — ⁽⁹¹⁾ KOHN. Répertoire de chimie appliquée 1-55-1858. — ^(91 a) BACDRIMONT. An. Ch. Ph. (5). 30-511-1850. — ⁽⁹²⁾ HERAPATH. An. du Bur. des Long. 426-1904. — ⁽⁹³⁾ LA NDOLT. Physik

On adopte généralement 7,86 comme densité moyenne du fer pur.

Fusion. — Les points de fusion donnés par les différents auteurs présentent la même discordance. Pouillet⁽⁹⁴⁾ indique 1550° à 1600°, Daniell⁽⁹⁵⁾ 1587°, Carnelley⁽⁹⁶⁾ 1804°, Pictet⁽⁹⁷⁾ 1600°. La fonte blanche fond beaucoup plus bas : 1056° à 1100° [Pouillet (1856), Grüner (1874)⁽⁹⁸⁾]. Ledebur (*Wied. Beibl.*, 1881) indique 1075°; la fonte grise fond un peu plus haut : 1100° à 1275° (même source), enfin l'acier de 1300° à 1400°.

A une température plus élevée, le fer se volatilise⁽⁹⁹⁾. Moissan a réalisé l'opération au four électrique, avec un courant de 550 ampères et 70 volts : après 7 minutes, on recueille sur un tube traversé par un courant d'eau froide une poudre grise présentant quelques surfaces brillantes très minces, mamelonnées, assez malléables pour se plier sous une lame de canif, mélangée à une poussière ayant la couleur du fer réduit. Cette poussière devient brillante par le brunissage et l'échantillon entier se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu en produisant un dégagement d'hydrogène.

Coefficient de dilatation. — Le fer réduit comprimé a un coefficient de dilatation linéaire égal à 0,000 011 88 à 40° avec une variation Δ de $2,05 \times 10^{-8}$ par degré; le fer doux des électro-aimants : 0,000 012 10; le fer météorique de Caille 0,000 010 95 ($\Delta = 1,75$); le nombre correspondant à la fonte grise est plus faible : 0,000 010 61. La valeur absolue des nombres indiqués pour les sortes industrielles n'a en général que peu d'intérêt parce que les variétés examinées n'ont pas été analysées. L'acier Huntsman⁽¹⁰⁰⁻¹⁰¹⁾ correspond, entre 0° et 100°, à 0,000 010 77 (Voir aussi¹⁰²⁻¹⁰³).

L'accroissement du coefficient de dilatation avait déjà été signalé par Dulong et Petit⁽¹⁰⁴⁾ qui avaient trouvé entre 0° et 100° : $\frac{1}{22700}$, et entre 0° et 500° : $\frac{1}{22700}$.

II. Le Chatelier^(104 b), par des expériences directes, a montré que le coefficient vrai augmente régulièrement jusque vers 900° où il atteint la valeur de 17 millièmes au lieu de 11,5 millièmes qu'il avait à 0°. Puis le fer éprouve une contracture considérable répartie sur un intervalle de température peu étendu et reprend ensuite sa marche ascendante. Cette température, beaucoup plus élevée que la transformation magnétique, correspond assez sensiblement au passage du fer β au fer γ .

Chaleur spécifique. — D'après Dulong et Petit elle est^(104 c) :

De 0 à 100°	0,1098
— 0 à 200°	0,1150
— 0 à 500°	0,1218
— 0 à 350°	0,1255

Chem. Tabellen. Berlin, 1885. — ⁽⁹⁴⁾ POUILLET. Traité de physique. 3-789-1856. — ⁽⁹⁵⁾ DANIELL. Ph. T. Roy. Soc. 1850. — ⁽⁹⁶⁾ CARNELLEY. Ber. Chem. Gesell. 12-441-1879. — ⁽⁹⁷⁾ PICTET. C. R. 88-1515-1879. — ⁽⁹⁸⁾ GRÜNER. An. Min. (7)-4-224-1875. — ⁽⁹⁹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. 5-11-826-1894. — ⁽¹⁰⁰⁾ FIZEAU. C. R. 68-1125-1869. — ⁽¹⁰¹⁾ FIZEAU. An. Ch. Ph. (4)-2-145-1865. — ⁽¹⁰²⁾ H. KOFF. An. Ph. Chem. Pogg. 86-156-1852. — ⁽¹⁰³⁾ GLATZEL. An. Ph. Chem. Pogg. 160-497-1877. — ⁽¹⁰⁴⁾ DULONG et PETIT. An. Ch. Ph. (2)-7-115-1818. — ^(104 c) DULONG

Regnault⁽¹⁰⁵⁾ donne le nombre 0,1138 vers 15° à 20°. Lorenz, Naccari, Bystrom ont mis en évidence l'augmentation de cette chaleur spécifique avec la température⁽¹⁰⁶⁻¹¹²⁾. Pionchon⁽¹¹³⁾ a repris ces déterminations, et à l'exemple de Bystrom, les a poursuivies à des températures élevées. Il a opéré sur du fer doux du Berry presque chimiquement pur, et ne présentant aucun phénomène de trempe, de sorte que, à une même température, les résultats obtenus étaient toujours les mêmes quels que fussent les états antérieurs par lesquels le métal était passé. Les résultats des expériences rapportés à 1 gramme peuvent se représenter :

$$\begin{aligned} \text{Entre } 0^\circ \text{ et } 660^\circ \text{ par } q_0' &= 0,11012 t + 0,0000253333 t^2 + 0,00000054666 t^3. \\ \text{De } 660^\circ \text{ à } 725^\circ & - q_0' = 0,57805 t - 0,00145598 t^2 + 0,000001195 t^3. \\ \text{De } 725^\circ \text{ à } 1000^\circ & - q_0' = 0,218 t - 59. \\ - 1000^\circ \text{ à } 1150^\circ & - q_0' = 0,1988 t - 25,44. \end{aligned}$$

Dans ce dernier intervalle la chaleur spécifique (0,218) est à peu près le double de celle obtenue à 0°, ce qui conduirait, en appliquant la loi de Dulong et Petit, à un poids atomique voisin de 28; ce phénomène est en relation avec une modification qui se produit vers 700° dans l'état du métal (voir plus loin). Le fer réduit pur donne les mêmes résultats, à la condition d'être parfaitement dépouillé d'oxygène (à cause de l'énorme différence qu'il y a entre la chaleur spécifique du métal et celle de son oxyde).

Trowbridge, par l'emploi de l'oxygène liquide, a obtenu pour la chaleur spécifique entre — 181°,4 et + 15° la valeur 0,1853, et 0,2175 entre 23° et 100°.

Chaleur de fusion. — Grüner⁽¹¹⁴⁾ estime la chaleur de fusion de la fonte blanche à 55^{Cal} et celle de la fonte grise à 23^{Cal} (par kilogramme), ce qui s'accorde avec les températures de fusion déterminée par Pouillet.

Conductibilité calorifique⁽¹¹⁶⁻¹¹⁸⁾. — Les résultats obtenus sont variables : ainsi à 0°, Berget a trouvé $K = 15,87$ ⁽¹¹⁹⁾ tandis qu'Angström⁽¹²⁰⁾ accuse 19,88, Neumann⁽¹²¹⁾ 16,38, Lorenz 16,65⁽¹²²⁾.

Conductibilité électrique. — La résistance électrique du fer est de 0^{ohm},1216 ou 12,7 si on représente celle de l'argent par 100; elle augmente avec la température, mais sa variation s'écarte beaucoup de celles des autres métaux^(123-129 bis). D'après Benoit⁽¹³⁰⁾, elle peut être calculée entre

et PETIT. Journal de l'École Polyt. 18^e cahier 2-189-1820. — ^(106 b) H. LE CHATELIER. B. Soc. Enc. 402. — ⁽¹⁰⁶⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-9-322-1843. — ⁽¹⁰⁶⁾ TOMLINSON. Proc. Roy. Soc. 37-107-1884. — ⁽¹⁰⁷⁾ KOPP. An. Ph. Chem. Pogg. 86-156-1852; An. Chem. Pharm. Lieb. 84-1-1852. — ⁽¹⁰⁸⁾ TAIT. Ph. Mag. (5)-12-147-1881. — ⁽¹⁰⁹⁾ NACCARI. Atti di Torino 23-107-1887-88. — ⁽¹¹⁰⁾ BYSTRÖM. (Efvors k. Vet. Ak. For. handl. Stockholm. 17-307-1860. — ⁽¹¹¹⁾ PETERSON et HEDELIUS. J. prakt. Chem. 24-129-293-1881. — ⁽¹¹²⁾ TILDEN. Proc. Roy. Soc. 66-244-1900. — ⁽¹¹³⁾ PIONCHON. An. Ch. Ph. (6)-11-72-1887. — ⁽¹¹⁴⁾ GRÜNER, An. Min. (7)-4-224-1873. — ⁽¹¹⁶⁾ WEBER. Jahresb. 25-99-1872. — ⁽¹¹⁷⁾ KIRCHHOFF et HENSEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-9-1-1880; (2)-13-406-1881. — ⁽¹¹⁸⁾ FORBES. Edimb. Trans. 24-73. — ⁽¹¹⁹⁾ BERGET. C. R. 107-227-1888. — ⁽¹²⁰⁾ ANGSTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 118-425-1863. — ⁽¹²¹⁾ NEUMANN. An. Ch. Ph. (5)-66-183-1862. — ⁽¹²²⁾ LORENZ. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-13-422-1881. — ⁽¹²³⁾ W. SIEMENS. An. Ph. Chem. Pogg. 110-1-1860. — ⁽¹²⁴⁾ W. KOHLRAUSCH. An. Ph. Chem. Wiedm. 33-42-1888. — ⁽¹²⁵⁾ DEWAR et FLEMING. Ph. Mag. (5)-34-326-1892. — ⁽¹²⁶⁾ TOMLINSON. Ph. Mag. (5)-29-

0° et 860° par la formule : $R_t = R_0 (1 + 0,004516t + 0,000005828t^2)$. Le Chatelier a examiné la variation jusqu'à 1060°⁽¹⁵¹⁾. Cailletet et Bouty⁽¹⁵²⁾ la représentent, entre 0° et — 92°, par la formule $R_t = R_0 (1 + 0,0049t)$. Berget⁽¹⁵³⁾ a trouvé $1,7 \times 10^5$ pour le rapport des conductibilités électriques calorifiques.

Magnétisme. — Le fer est susceptible de prendre un magnétisme temporaire, les aciers peuvent recevoir un magnétisme permanent. Cette dernière propriété appartient au fer oxydulé, qui agit immédiatement sur l'aiguille aimantée; une partie des variétés de fer oligiste est susceptible de la même action et elle s'étend à certains minerais de fer oxydé bruns ou jaunâtres; on la rencontre encore dans nombre d'autres corps où le fer n'entre que comme élément accessoire tels que les grenats⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁵⁾. Le fer arsenical, le fer sulfuré, chauffés quelques instants à la flamme d'une bougie, deviennent magnétiques; dans d'autres cas, il faut l'emploi du chalumeau.

Le fer pur n'a pas de force coercitive, qu'il vienne d'être fondu, ou bien que par des chocs on lui ait donné une texture cristalline, mais la moindre trace de carbone ou d'hydrogène lui permet d'acquérir un magnétisme permanent. Cailletet⁽¹⁵⁶⁻¹⁵⁷⁾ recommande de maintenir les feuilles de tôle destinées à la confection d'électro-aimants pendant longtemps à une haute température. La propriété magnétique du fer disparaît très brusquement vers 785°; à 770° le fer doux est au moins 10 000 fois plus magnétique qu'à 785° (Becquerel)⁽¹⁵⁸⁾ et présente un maximum entre 10° et 220° (Rowland)⁽¹⁵⁹⁾.

P. Curie⁽¹⁴⁰⁾, confirmant les vues d'Osmond, en plus du point de transformation magnétique normal à 745°, a trouvé entre 860 et 890°, une baisse très rapide et anormale des propriétés magnétiques, et à 1280° un accroissement brusque du coefficient d'aimantation qui en double presque la valeur. Entre 925° et 1280° le fer est faiblement magnétique comme l'oxygène et le palladium.

Par son union avec d'autres corps simples, le fer perd toutes ses propriétés magnétiques ou seulement une partie, mais dans ce dernier cas la combinaison possède une force coercitive plus ou moins prononcée.

Spectre. — C'est un de ceux qui sont pris le plus souvent comme terme de comparaison, à cause de l'éclat et du nombre de ses raies, et aussi de la facilité avec laquelle on l'obtient. Les raies du fer apparaissent presque toujours comme raies d'impuretés, quand l'arc électrique se produit entre des électrodes du charbon, et beaucoup de ces raies sont assez fines pour fournir de bons repères⁽¹⁶¹⁾ Lockyer.

77-1890. — (157) LENZ. An. Ph. Chem. Pogg. 45-105-1858. — (158) MATTHIJSSEN. An. Ch. Ph. 5, 54-255-1858. — (159) ARNDTSIN. An. Ch. Ph. (5) 54-440-1858. — (160) BENOÎT. C. R. 76-542-1873. — (161) LE CHATELIER. C. R. 110-285-1890. — (152) CAILLETET et BOUTY. C. R. 100-1188-1885. — (153) BERGET. C. R. 110-76-1890. — (154) HAÛY. An. Ch. Ph. (2). 7-85-1818. — (155) GREUS. An. Ph. Chem. Pogg. 98-478-1856. — (156) CAILLETET. C. R. 48-1113-1859. — (157) CAILLETET. C. R. 80-319-1875. — (158) BECQUEREL. C. R. 20-1708-1845. — (159) ROWLAND. Ph. Mag. (4) 46-110-1873; (4) 48-521-1874; Jahrb. 28-115-1875. —

Aussi le spectre du fer a-t-il été déterminé par de nombreux expérimentateurs : Thalén, Kayser et Runge, Rowland, pour la partie visible; Cornu, Hartley et Adeney, Kayser et Runge, Rowland pour l'ultra violet⁽¹⁴²⁻¹⁴⁷⁾. Plus récemment Perrot et Fabry ont repris ces déterminations⁽¹⁴⁸⁾. Voici les longueurs d'onde qu'ils ont trouvées pour les principales raies du spectre électrique du fer, nombres un peu différents de ceux de Rowland qui se rapportent au soleil, et de ceux de Kayser et Runge qui ne sont pas exacts :

475,6785	525,2954	558,6775	625,0755
485,9765	530,2521	561,5657	640,4902
500,1887	545,4525	576,5025	
508,3545	550,6785	606,5489	

L'indice du fer a été essayé, mais les résultats contradictoires obtenus montrent assez la difficulté des mesures : on a trouvé pour le rouge des valeurs qui varient entre 1,81 et 3,66⁽¹⁴⁹⁻¹⁵¹⁾.

Solubilité des gaz. — Porosité. — Le fer peut absorber des gaz : il peut en renfermer jusqu'à 12 fois son volume, qu'il perd peu à peu quand on le chauffe au rouge dans le vide; il peut ensuite réabsorber environ 1/2 volume d'hydrogène et plus de 4 volumes d'oxyde de carbone (Graham), et d'avantage en opérant sous pression. H. Sainte-Claire Deville, Troost et Hautefeuille, Muller, Cailletet⁽¹⁵²⁻¹⁵⁹⁾ ont examiné la question pour la fonte et l'acier; enfin les fers météoriques renferment de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'hélium : on peut, après épuisement, leur faire réabsorber de l'hydrogène⁽¹⁶⁰⁻¹⁶¹⁾. Cette dissolution de l'hydrogène est d'ailleurs liée à l'existence d'une combinaison probable (Voy. plus loin), qui permet d'expliquer dans une certaine mesure la porosité du métal pour les gaz⁽¹⁶²⁻¹⁶³⁾.

H. Sainte-Claire Deville et Troost ont multiplié les expériences qui établissent la porosité du fer pour les gaz, la suivante est la plus démonstrative : 1 tube de fer doux complètement exempt de carbone, et de 3 à 4 millimètres d'épaisseur, était placé dans un tube de porcelaine d'un bon fourneau à réverbère; il était en relation par une de ses extrémités avec un appareil à hydrogène pur, et le gaz sortait par l'autre extrémité à travers le mercure d'un vase placé à 1 mètre environ en contre-

⁽¹⁴⁰⁾ CURIE. An. Ch. Ph. (7)-5-405-1895. — ⁽¹⁴¹⁾ LOCKYER. Proc. Roy. Soc. 54-559-1894. — ⁽¹⁴²⁾ THALÉN. An. Ch. Ph. (4)-18-226-245-1869. — ⁽¹⁴³⁾ CORNU. An. de l'École normale supérieure (2)-9-21-106-1880; J. de Phys. (1)-10-425-1895. — ⁽¹⁴⁴⁾ HARTLEY et ADENEY. Ph. T. Roy. Soc. 175-65-159-1884. — ⁽¹⁴⁵⁾ KAYSER et RUNGE. Akad. Berlin Anh. 3-59-1888. — ⁽¹⁴⁶⁾ ROWLAND. Ph. Mag. (5)-36-49-1895. — ⁽¹⁴⁷⁾ MASCART. An. de l'École normale supérieure (1)-4-7-1867. — ⁽¹⁴⁸⁾ PERROT et FABRY. An. Ch. Ph. (7)-25-98-1902. — ⁽¹⁴⁹⁾ HACGTON. Ph. T. Roy. Soc. 153-81-1865. — ^(150 a) VOIGHT. An. Ph. Chem. Wiedm. 23-104-1884. — ⁽¹⁵⁰⁾ PFLÜGER. An. Ph. Chem. Wiedm. 58-405-1896. — ⁽¹⁵¹⁾ KUNDT. An. Ph. Chem. Wiedm. 34-477-1888; 36-824-1889. — ⁽¹⁵²⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. C. R. 66-85-1868. — ⁽¹⁵³⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 76-562-1875; 80-788-1875. — ⁽¹⁵⁴⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-7-155-1876. — ⁽¹⁵⁵⁾ CAILLETET. C. R. 61-850-1865. — ⁽¹⁵⁶⁾ GRAHAM. C. R. 64-1067-1867. — ⁽¹⁵⁷⁾ GRAHAM. An. Ch. Ph. (4)-14-515-1868. — ⁽¹⁵⁸⁾ CAILLETET. C. R. 66-847-1868. — ⁽¹⁵⁹⁾ MÜLLER. Ber. Chem. Gesell. 12-95-1879. — ⁽¹⁶⁰⁾ GRAHAM. An. Ph. Chem. Pogg. 131-151-1867. — ⁽¹⁶¹⁾ ODLING. Chem. N. 16-52-65-1867; Jahresb. 20-89-1867. — ⁽¹⁶²⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. C. R. 57-965-1865. — ⁽¹⁶³⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R.

bas, cette distance étant rachetée par un tube vertical de verre. Par une chauffe préalable de 8 à 10 heures, le courant d'hydrogène débarrasse l'intérieur du tube de toute trace d'oxygène et de vapeur d'eau; si alors on interrompt brusquement le passage du gaz, le vide se fait dans le tube de fer, et le mercure monte à 740 millimètres environ⁽¹⁶⁴⁾.

Cailletet a rapproché de ce phénomène de dissolution et de perméabilité la formation des soufflures que présentent parfois l'acier au sortir des caisses de cémentation, ou les pièces de forge de grandes dimensions quand elles sont extraites des fours à souder. Si, en effet, ayant appliqué 2 lames de fer de 5 à 10 millimètres d'épaisseur l'une contre l'autre, on les soude sur la périphérie de manière à constituer un sac aplati et qu'on jette celui-ci dans un four à réchauffer, on constate, surtout si on introduit dans le four de la vapeur d'eau que la haute température décompose, que les 2 lames se séparent : le sac se gonfle de manière à constituer une lentille qui est remplie de gaz sous pression, gaz qu'on peut extraire en perçant les lames sur l'eau.

Sainte-Claire Deville et Troost⁽¹⁶⁵⁾ ont montré le danger des fourneaux de fonte, celle-ci étant capable au rouge de se laisser traverser par l'oxyde de carbone.

Graham explique le passage des gaz à travers les métaux, en assimilant ces derniers à des parois colloïdales, capables de dissoudre les gaz à la température de l'expérience, et de les laisser échapper ensuite par voie de diffusion.

Cailletet⁽¹⁶⁵⁾ a montré que le fer était perméable même à froid pour l'hydrogène : il constitue un sac aplati, avec 2 lames de tôle de grande surface ($1^m \times 0^m,20$) et de $\frac{1}{10}$ à $\frac{4}{100}$ de millimètre d'épaisseur; un tube fin de cuivre met en relation l'intérieur du sac avec l'extérieur. Si on plonge alors le sac dans de l'eau acidulée et tiède, on recueille de l'hydrogène par le tube de dégagement, alors même qu'on oblige le gaz à traverser une colonne de mercure de $0^m,55$. Le phénomène tient à la pression considérable que l'hydrogène acquiert à l'intérieur du métal, dans lequel l'attaque détermine bientôt des intervalles capillaires; ceux-ci opposent une résistance considérable au dégagement du gaz du côté humide, et beaucoup moindre du côté de la paroi sèche. L'expérience ne réussit pas avec des sacs en zinc. A froid et à sec, une lame de tôle de $\frac{1}{35}$ de millimètre d'épaisseur ne laisse pas passer l'hydrogène.

Propriétés chimiques. — Le fer possède les propriétés chimiques générales qui caractérisent la famille naturelle (Co, Ni, Fe, Mn, Cr) à laquelle il appartient; c'est surtout du manganèse qu'il convient de le rapprocher. Il est facilement oxydable, mais ses oxydes sont moins exothermiques que ceux du manganèse; l'acide ferrique est

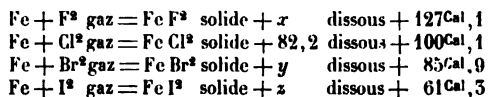
58-328-1864. — ⁽¹⁶⁴⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 59-102-1864. — ⁽¹⁶⁵⁾ CAILLETET. C. R.

instable comme l'acide manganique et leurs sels sont des oxydants énergiques; enfin on ne connaît aucun composé de fer analogue à l'acide permanganique. Le cyanure de fer est facilement décomposable, si bien qu'il n'a jamais été obtenu à l'état de pureté, mais il est susceptible de former, avec les cyanures alcalins, des sels très stables cyano ou cyanisels qui sont les types de ces genres de composés. Le protoxyde et ses sels sont facilement oxydables, la forme stable étant le peroxyde, contrairement à ce qui arrive pour le manganèse: de même on ne connaît pas de bioxyde mais un bisulfure très répandu.

Valence. — On connaît deux chlorures de fer dont les formules moléculaires sont FeCl^2 et Fe^2Cl^2 . La première implique pour le fer une capacité de saturation égale à 2 : il y a toute une classe de composés du même ordre dans lesquels le fer est divalent : on donne à celui-ci le nom de *ferrosium*. La seconde formule exige une valence plus élevée : si on admet que la pyrite FeS^2 renferme du fer tétravalent, on comprend la constitution du perchlorure, en admettant que les 2 atomes de fer qui le constituent sont aussi tétravalents, et échangent entre eux deux valences. Le groupement Fe^2 devient hexavalent et prend le nom de *ferricum*. Il existe donc au moins 2 capacités de saturation différentes, bien qu'on ait put combiner un atome de fer à 4 éléments monoatomiques⁽¹⁶⁶⁾.

Action sur les corps simples. — Il paraît exister une combinaison hydrogénée du fer, bien qu'on n'en connaisse pas la formule.

Le fluor attaque lentement le fer *compact* à la température ordinaire ; s'il est légèrement chauffé, le métal brûle en donnant des étincelles; au rouge l'absorption du fluor est rapide, avec un dégagement considérable de chaleur. Avec le fer *porphyrisé*, au-dessous du rouge, il se produit une violente incandescence; enfin le fer *réduit* par l'hydrogène se combine à froid avec une très grande énergie (Moissan)⁽¹⁶⁷⁾. Le chlore, le brome n'attaquent pas le fer massif à la température ordinaire, quand ils sont très secs, ce qui permet de conserver le chlore liquéfié dans des réservoirs en acier, mais l'attaque se produit à chaud avec incandescence. Avec l'iode en présence de l'eau, il y a formation plus ou moins facile d'iodure ferreux suivant la nature du fer employé. L'énergie de ces différentes réactions est mesurée par les nombres suivants (Berthelot)⁽¹⁶⁸⁾.



L'oxygène et l'air secs sont sans action sur le fer à la température ordinaire, mais l'oxydation a lieu au rouge sombre, et, au rouge vif, le métal brûle en lançant de brillantes étincelles d'oxyde Fe^2O^4 . La fixation d'un atome d'oxygène sur le fer dégage $67\text{Cal}, 7$, et comme avec le fluor, il est possible de produire la combinaison à la température ordinaire à la con-

58-527-1057-1864; C. R. 60-544-1865. — ⁽¹⁶⁶⁾ WURTZ. Leçons de philosophie chimique. Paris, 1864. — ⁽¹⁶⁷⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-12-524-1887 et 24-246-1891. — ⁽¹⁶⁸⁾ BERTHELOT. Ther-

dition de prendre le fer sous une forme convenable : Moissan a montré que le fer réduit par l'hydrogène à 440° est pyrophorique ⁽¹⁶⁹⁾, c'est-à-dire s'enflamme spontanément à l'air à la température ordinaire. La décomposition de l'amalgame donne un métal qui jouit de la même propriété ⁽¹⁷⁰⁾. La formation de la rouille est un phénomène complexe dans lequel interviennent la vapeur d'eau, l'acide carbonique; il y a d'ailleurs des actions secondaires (formation d'ammoniaque); d'autre part, il existe un couple voltaïque au contact du fer métallique et de l'oxyde formé.

Le fer brûle dans la vapeur de soufre ou de sélénium. En présence de l'eau la sulfuration a lieu à la température ordinaire (volcan de Léméri). L'azote ne se combine pas directement au fer, bien qu'il existe plusieurs azotures le phosphore et l'arsenic agissent à une température convenable. Le niobium se combine au fer à sa température de fusion ⁽¹⁷¹⁾. Le bore chauffé avec du fer entre 1100° et 1200° (Moissan) produit un véritable phénomène de cémentation, et, bien avant la température de fusion du métal, il se produit une fonte borée. On obtient au four électrique le borure BFe ⁽¹⁷²⁻¹⁷³⁾.

Le carbone donne un carbure bien défini CFe³ qui est endothermique et qu'on rencontre dans presque tous les fers carburés ⁽¹⁷⁴⁾. W. Hempel a comparé l'action des diverses variétés de carbone sur le fer doux dans une atmosphère d'azote : c'est le diamant qui se montre le plus actif; il agit à partir de 1160°; le charbon de sucre et le graphite n'agissent qu'à 1585 et 1400° ^(175 a). Moissan a combiné le silicium avec le fer à la température de ramollissement de la porcelaine ⁽¹⁷⁶⁾.

Action des acides. — Hydracides. — Le fer décompose les hydrogènes sulfuré, sélénié, telluré, secs, en donnant des composés cristallisés; en présence de l'eau l'attaque s'arrête très vite. Le gaz chlorhydrique est décomposé par le fer au rouge, avec formation de chlorure ferreux, l'acide dissous se comporte de même ⁽¹⁷⁷⁾. L'action d'un champ magnétique modifie à peine la chaleur de dissolution (Hemptinne) ^(177 c).

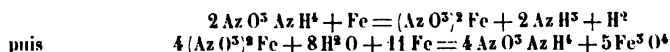
Les acides bromhydrique et iodhydrique agissent à une température plus basse. Avec l'acide fluorhydrique anhydre l'attaque est faible, le fluorure ferreux ne se volatilise que vers 1100° (Poulenc).

Acides oxygénés. — Le fer réagissant sur l'eau à une température peu élevée, la décompose bien plus facilement en présence des acides étendus, grâce à l'énergie supplémentaire dégagée dans l'union de l'oxyde et de l'acide. Avec l'acide sulfureux il y a, *même à froid*, formation de sulfure, puis de soufre; à chaud la réaction est bien plus vive, et il peut se produire de l'hydrogène sulfuré. A 200°, en tube scellé, une dissolution d'acide

mochimie. Paris, Gauthier-Villars 2-287-289-1897. — ⁽¹⁶⁹⁾ MOISSAN. Thèse de la Faculté de Paris. Gauthier-Villars, 1880. — ⁽¹⁷⁰⁾ JOULE. J. Chem. Soc. 1-121-1847. — ⁽¹⁷¹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-27-432-1902. — ⁽¹⁷²⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-13-956-1895. — ⁽¹⁷³⁾ WARREN. B. Soc. Ch. (3)-18-1288-1897. — ⁽¹⁷⁴⁾ TROOST et HAUTEPEUILLE. C. R. 80-964-1875. — ⁽¹⁷⁵⁾ W. HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 18-998-1885. — ^(175 a) F. OSMOND. C. R. 112-578-1891. — ⁽¹⁷⁶⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-15-126-1296-1896. — ⁽¹⁷⁷⁾ CONROY. J. Chem. Soc. Ind. 20-316-1901. — ^(177 a) HEMPTINNE. B. Soc. Ch. (3)-28-2-1902; Z. ph. Chem. 34-669-682-1900. — ⁽¹⁷⁸⁾ DITTE.

sulfureux donne du sulfite, de l'hyposulfite ferreux, et des cristaux jaunes de pyrite. L'acide sulfurique, concentré et froid, attaque lentement le fer en donnant de l'hydrogène; si on chauffe, on a, suivant la température, du gaz sulfureux, puis de l'acide sulfhydrique et du soufre. Avec un acide plus étendu que $\text{SO}^2 + 4,5\text{H}^2\text{O}$, et quelle que soit la température, on n'obtient que de l'hydrogène; cependant un acide très étendu et froid donne des traces d'hydrogène sulfuré, et le fer noircit par suite de la formation de sulfure⁽¹⁷⁸⁾. L'acide iodique même étendu attaque le fer, en donnant un dépôt d'iodate de protoxyde, qui, à l'ébullition, se transforme en iodate ferrique, avec mise en liberté d'iode.

Fer passif. — L'acide azotique agit de façon très différente suivant sa concentration. L'acide monohydraté semble ne pas l'attaquer, tandis qu'avec l'acide ordinaire l'action est très vive; de plus, le séjour du fer dans le premier, semble lui communiquer une immunité vis-à-vis du second: on dit que le fer est devenu *passif*. Varenne⁽¹⁷⁹⁾ explique la passivité par la formation sur le métal d'une gaine protectrice d'oxyde azotique; il a donné une grande force à son explication, en faisant la synthèse du fer passif, c'est-à-dire en fixant, sous une pression de 25 atmosphères, le gaz sur le solide: le métal ainsi modifié ne s'attaque plus dans l'acide étendu. Mousson, et après lui Ramann, attribuent la passivité à un dépôt solide d'oxyde ferroso-ferrique, dépôt qui serait provoqué par un courant. L'azotate d'argent ammoniacal, l'azotate d'ammonium, les azotates de fer rendent le métal passif. Ramann⁽¹⁸⁰⁾ représente par des équations la production d'oxyde salin dans chaque cas. Ainsi avec l'azotate d'ammonium on aurait successivement:



Quant à l'hydrogène, il ne se dégage pas et réduit l'azotate ammoniacal. Hittorf prétend que la formation d'oxyde salin est impossible⁽¹⁸¹⁾ et Higley⁽¹⁸²⁾ avec de l'acide de densité 1,4 a obtenu du peroxyde d'azote à peu près pur.

Toutes les causes qui peuvent briser la couche protectrice font cesser la passivité: ébranlement, frottement, vide, courant gazeux, dépolarisation produite par des couples dont le fer constitue un des pôles. Le phénomène dépend non seulement de la concentration de l'acide azotique, mais de l'état du fer et de la température. Cette dernière a une grande influence; plus l'acide contient d'eau plus il faut abaisser la température pour produire le phénomène⁽¹⁸³⁾: l'attaque est lente à la température ordinaire pour tout acide de densité supérieure à 1,21; on n'obtient la passivité à 60° qu'avec un acide dont la densité est au moins 1,58.

Senderens⁽¹⁸⁴⁾ a montré que le fer écroui ne se comporte pas comme

An. Ch. Ph. (6)-19-68-1890. — (179) VARENNE. C. R. 89-785-1879. — (180) RAMANN. Ber. chem. Gesell. 14-1450-1881; B. Soc. Ch. (2)-37-117-1882. — (181) HITTORF. Z. ph. Chem. 34-583-402-1900; B. Soc. Ch. (5)-28-2-1902. — (182) HIGLEY. Am. Chem. J. 21-577-592-1899; B. Soc. Ch. (5)-22-804-1899. — (183) RENAUD. C. R. 79-159-508-1874. — (184) SENDRENS. B.

celui qui est recuit. Dans le dernier cas, l'acide azotique ordinaire est sans action sur le métal, et le rend passif pour un acide plus étendu.

La passivité n'est d'ailleurs qu'une apparence⁽¹⁸⁵⁾. Gautier et Charpy ont en effet constaté qu'à la température ordinaire, avec un acide de densité 1,21, le fer bien décapé et exempt d'oxyde qui paraît ne pas s'attaquer, se dissout en réalité puisqu'il diminue de poids; il n'y a pas dégagement de gaz, mais la liqueur neutralisée par la potasse précipite toujours de l'oxyde de fer; il se forme de l'azotate de fer, des traces d'ammoniaque et de l'oxyde azotique qui reste en dissolution.

Schœnn^(185 a) et de Regnon⁽¹⁸⁶⁾ ont attribué un rôle, qui paraît certain, au courant électrique qui se produit dans ces expériences : un courant entrant par le fer dans l'acide azotique rend le métal passif en même temps qu'il se dégage de l'oxygène, le courant inverse fait cesser la passivité. Un frottement sous l'eau du fer, passif avec un autre fer passif ou avec une baguette de verre, ne fait pas cesser la passivité. Les corps oxydants sont sans influence sur la passivité du fer; les corps désoxydants la détruisent, le phénomène serait donc dû à un transport d'oxygène polarisant la surface; la passivité cesse sous l'action d'un courant inverse, ou par une absorption de l'oxygène polarisé. Or précisément la force électromotrice d'un couple (fer, platine, acide azotique) diminue brusquement quand on passe d'un acide de densité 1,25 à un acide de densité plus grande (Heathcote)⁽¹⁸⁷⁾.

Il semble résulter de tous ces faits que, dans l'acide azotique, le fer est attaqué⁽¹⁸⁸⁾ d'une manière continue, mais suivant deux modes différents : l'un, rapide, accompagné d'un dégagement de gaz, l'autre lent et sans dégagement gazeux; la passivité correspond à ce dernier mode, et non à l'absence de dissolution du métal.

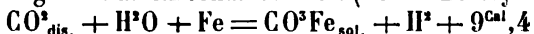
Avec de l'acide plus étendu, on obtient des résultats différents avec la concentration. Dans l'acide de densité 1,034, il ne se forme que de l'azotate de protoxyde mélangé d'azotate d'ammoniaque; avec une densité 1,075 on voit apparaître un peu d'azotate ferrique que l'on obtient seul avec un acide de densité supérieure à 1,225.

L'attaque de l'acier dans l'acide étendu s'arrête après une vingtaine de secondes, et ne continue pas même dans l'acide bouillant (Saint-Edme).

Acide carbonique. — Une spirale de fer, rougie par un courant électrique, transforme partiellement le gaz carbonique en oxyde de carbone, avec formation de protoxyde non attirable à l'aimant :



A froid, le fer porphyrisé décompose l'acide carbonique humide en donnant de l'hydrogène et du carbonate ferreux (Golfier-Besseyres, de Hauer) :



c'est en réalité une décomposition de l'eau. Cette attaque diminue quand

Soc. Ch. (3)-15-661-1896. — ⁽¹⁸⁵⁾ GAUTIER et CHARPY. C. R. 112-1451-1891. — ^(185 a) SCHÖNN. An. Ph. Chem. Pogg. Suppl. 5-519-1871. — ⁽¹⁸⁶⁾ DE REGNON. C. R. 79-299-1874. — ⁽¹⁸⁷⁾ HEATHCOTE. Z. ph. Chem. 37-568-575-1901; B. Soc. Ch. (5)-28-5-1902. — ⁽¹⁸⁸⁾ A. FIS-

la température s'élève : à 15°, un litre d'eau saturée de gaz carbonique dissout ainsi 1^{er},390 de carbonate ferreux; à 20°, 1^{er},142 et à 24° seulement 0^{er},598. L'oxygène de l'air transforme ces dissolutions en oxyde ferrique; la présence des chlorures et des sulfates augmente leur stabilité; les carbonates alcalins, en s'emparant de l'acide carbonique, hâtent au contraire la précipitation (J. Ville) ⁽¹⁸⁹⁾.

Oxydes métalliques. — Le fer décompose facilement les oxydes moins exothermiques que les siens : $2\text{Fe} + 3\text{PbO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Pb} + 43^{\text{Cal}}, 2$.

D'après Moissan ⁽¹⁹⁰⁾, le fer est rapidement attaqué par la chaux en fusion, et avant que la réaction soit terminée, le métal restant a pris sur certaines parties un aspect cristallin très net; le fer est oxydé, et la chaux prend une teinte foncée. La soude attaque le fer vers 150° ⁽¹⁹¹⁾, l'action augmente avec la température et la pression ⁽¹⁹²⁻¹⁹³⁾.

Action de l'eau. — Le fer ne s'altère pas à froid dans de l'eau parfaitement privée d'air et d'acide carbonique, mais l'attaque commence déjà à 100° [Deville, Ramann, Müller ⁽¹⁹⁴⁻¹⁹⁶⁾]; 10 grammes de fer réduit ont fourni à Ramann, après quelques heures d'ébullition, 12 cm³ d'hydrogène.

Les réactions : $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2 + 10^{\text{Cal}}, 4$

$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 + 36^{\text{Cal}}, 2$

sont limitées par les réactions inverses. Les équilibres qui se produisent ont été examinés par H. Deville entre 150° et 1600°; ils dépendent, comme dans tous les cas de systèmes partiellement homogènes, de la température, de la pression et de la composition du mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau. À l'état statique et à une température quelconque il y a toujours en présence les quatre substances, si l'on rompt l'équilibre en entraînant l'un des deux produits gazeux, l'une ou l'autre des deux réactions inverses, réduction de l'oxyde ou oxydation du fer, prédomine. Debray ⁽¹⁹⁷⁾ a déterminé quels étaient les mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau qui donnaient du protoxyde, et quels étaient ceux qui au contraire réduisaient l'oxyde.

À la température ordinaire, le fer s'oxyde dans l'air humide ou dans l'eau aérée : il y a toujours formation d'une petite quantité d'ammoniaque. Si la couche d'eau est profonde, c'est-à-dire si l'oxygène n'arrive que lentement, il se forme un oxyde salin noir; à l'air, c'est du sesquioxyde qui prend naissance. L'acide carbonique joue certainement un rôle dans cette oxydation; celle-ci ayant lieu deux fois plus vite dans l'eau distillée qui en est chargée. Une quantité limitée de gaz carbonique peut d'ailleurs favoriser l'oxydation d'une quantité illimitée de fer comme le montrent les deux réactions exothermiques (Petit) ⁽¹⁹⁸⁾

$\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{O} + \text{eau} = \text{CO}_2\text{Fe}_{\text{hydraté}} + 84^{\text{Cal}}, 5$

$2\text{CO}_2\text{Fe}_{\text{hydraté}} + \text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{hydraté}} + 24^{\text{Cal}}, 1$.

Le fer ne s'altère pas dans l'eau alcaline ou dans l'eau de chaux qui dissolvent autant d'oxygène que l'eau pure, mais qui ne peuvent renfer-

KELSTEIN. Z. ph. Chem. 39-91-1902. — ⁽¹⁸⁹⁾ J. VILLE. C. R. 93-445-1881. — ⁽¹⁹⁰⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-27-665-1902. — ⁽¹⁹¹⁾ HABER. Z. Elektr. 7-215-1901. — ⁽¹⁹²⁾ SCHEURER-KESTNER.

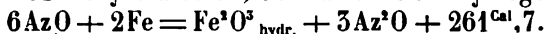
mer d'acide carbonique libre. Les chlorures alcalins ou alcalino-terreux et celui du magnésium activent la formation de la rouille (A. Wagner)⁽¹⁹⁹⁾; les corps gras retardent l'oxydation. L'eau oxygénée donne, avec le fer pur, des bulles de gaz et de l'hydrate ferrique⁽²⁰⁰⁾. Dunstan attribue à la formation de traces d'eau oxygénée une grande importance dans la production de la rouille^(200 a). Lindet^(200 b) vient de démontrer que la benzine accélère la formation de la rouille.

Gaz ammoniac. — Au rouge sombre dans l'ammoniac le fer augmente de poids de manière très sensible au rouge vif, après 12 heures de chauffe, il y aurait fixation de 0,5 pour 100 d'azote sans modification apparente des propriétés⁽²⁰¹⁾.

Action des corps neutres. — *Oxyde de carbone.* — Il s'unit au fer pour donner du fer carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})^5$ (Voy. plus loin).

Peroxyde d'azote. — Il oxyde le fer réduit à la température ordinaire avec incandescence, en produisant l'oxyde Fe^2O^3 . Si on dilue le gaz oxydant avec de l'azote, il y a absorption, mais dès que celle-ci est devenue un peu notable, il se produit une déflagration aux dépens du gaz emmagasiné⁽²⁰²⁾.

Oxyde azotique. — Il oxyde superficiellement le fer massif; avec le fer réduit par l'hydrogène, ce phénomène se produit dès 200° avec une vive incandescence, en donnant du protoxyde gris noir. L'oxydation peut avoir lieu à froid en présence de l'eau, mais elle est très lente : après 48 jours il reste encore quelques centièmes d'oxyde azotique, mais la destruction est complète après 78 jours. Le gaz restant se compose alors, pour cent, de 61 d'oxyde azoteux, 36 d'azote et 3 d'hydrogène.



La petite quantité d'hydrogène qui se forme doit être attribuée à l'action du fer sur l'eau au contact du mercure (Lavoisier et Guébart).

Oxyde azoteux. — Le fer réduit brûle dans ce gaz au-dessous de 170° en donnant du sesquioxyde; si le fer est en limaille, il agit lentement à froid en présence de l'eau, et noircit en se recouvrant d'oxyde magnétique hydraté; la liqueur devient ammoniacale, il se produit de l'azote, et des traces seulement d'hydrogène (Sabatier et Senderens).

Acétylène. — Moissan et Moureu⁽²⁰³⁾ ont montré que le fer, réduit à basse température, devient incandescent dans l'acétylène en excès, en produisant des fumées abondantes. Si le métal n'a pas été produit à assez basse température, la même réaction se produit, mais il faut l'amorcer en chauffant en un point; l'expérience est très brillante : il y a production de charbon divisé qui ne tarde pas à obstruer le tube, et le métal est dis-

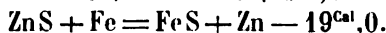
B. Soc. Ch. (3)-15-1250-1896. — (195) W. PICK. Z. Elektr. 7-713-1901. — (194) DEVILLE. C. R. 70-1105 et 1201-1870; B. Soc. Ch. 14-368-1870. — (196) MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 144-609-1871. — (198) RAMANN. Ber. Chem. Gesell. 14-1433-1881. — (197) DEBRAY. C. R. 45-1018-1857. — (198) PETIT. C. R. 123-1278-1896. — (199) A. WAGNER. Polyt. J. Dingler 218-70-1875. — (200) WELTZIEN. B. Soc. Ch. 5-262-1866. — (200 a) W. R. DUNSTAN. Proceedings chemical Soc. 19-150-1903. — (200 b) LINDET. C. R. 139-859-1904. — (201) WARREN. Chem. N. 55-155-1887. — (202) SABATIER et SENDERENS. B. Soc. Ch. (3)-9-669-1893; C. R. 115-237-1892. — (203) MOISSAN et MOUREU. B. Soc. Ch. (3)-15-1296-1896; C. R. 122-1240-1896. — (204) LORIN.

séminé dans le charbon; quant au gaz qui se dégage, c'est de d'hydrogène pur; une partie de l'acétylène donne les produits de condensation ordinaires (Berthelot). Dans un mélange d'hydrogène et d'acétylène, le fer réduit obtenu à 400° ne donne lieu à aucune attaque à froid, mais vers 180° commence une hydrogénation régulière, avec formation de carbures éthyléniques; une faible proportion de charbon carbure le fer, ou se dépose sur lui à l'état d'enduit noir solide. Ces réactions de l'acétylène sur le métal réduit doivent être attribuées à ce que, étant poreux, il absorbe énergiquement le gaz en dégageant une quantité notable de chaleur qui provoque la polymérisation et finalement la destruction du gaz: l'incandescence est due au dégagement de chaleur qui accompagne cette destruction.

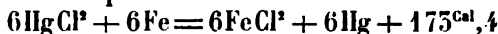
Éthylène. — Il n'agit pas sur le fer réduit. Avec un mélange d'hydrogène et d'éthylène il n'y a pas non plus action à froid, mais seulement à 400°, et l'action devient d'autant plus lente que le métal est plus carburé.

Sulfure de carbone. — Sa vapeur donne le sulfure Fe^4S^2 (Frémy).

Sels. — Le fer décompose les sulfures d'antimoine, de plomb et même de zinc :



Le chlorure mercurique est ramené à l'état de mercure ou de calomel.



réactions utilisées dans l'analyse des carbures ou siliciures de fer.

L'iodure mercurique donne des réactions analogues.

Le fer décompose également les sels ammoniacaux dissous, en dégageant de l'hydrogène, et en s'unissant au radical électro-négatif du sel⁽²⁰⁴⁾.

Propriétés physiologiques^(204 a). — Le rôle fondamental du fer dans l'organisme tient à la propriété chimique qu'il possède d'être un agent d'oxydation pour les matières organiques. Une trace d'oxyde de fer déposée sur un linge suffit à détruire complètement la fibre végétale. Le fer, comme on dit vulgairement, *brûle* le linge, ce qui est exact. L'oxydation du fer étant une opération facile à la température ordinaire en présence de l'oxygène de l'air et de l'eau, puisqu'elle est fortement exothermique, conduit au peroxyde hydraté $\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. L'oxygène ainsi fixé par le fer peut être ensuite cédé partiellement à des matières organiques, car si la réaction $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 2\text{FeO} + \text{O} - 55^{\text{cal}},5$ est endothermique, il ne faut pas oublier que la combustion de la cellulose, par exemple, rapportée à 162^{sr} ($\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$) exige 12 atomes d'oxygène et dégage 680^{cal},4, de sorte que la réaction totale de combustion est encore exothermique par 16^{cal},8. L'oxyde ferrique peut donc céder son oxygène et revenir à l'état d'oxyde ferreux, que l'oxygène transforme de nouveau en oxyde ferrique surtout en présence de l'acide carbonique (Voy. plus haut)

et, d'une manière générale, en présence des acides qui donnent avec l'oxyde ferreux des sels très stables, ce qui est juste le contraire de ce qui se produit avec le peroxyde. Le fer opère donc la combustion des matières organiques par *catalyse*, à la manière d'un véritable *transporteur d'oxygène*.

Dastre et Floresco⁽²⁰⁵⁻²⁰⁶⁾ ont montré que le fer existe dans le foie à l'état de combinaisons analogues aux sels ferreux et ferriques, et que l'oxygène charrié par le sang y produit le jeu de bascule entre les premiers et les seconds : ils ont donné à cette fonction comburante du foie, le nom de *fonction martiale*. D'autre part, toujours dans le foie, le fer joue un second rôle, il a une *fonction hématique* (Quincke, 1880) par laquelle il sert à la reconstitution de l'hémoglobine dans laquelle le fer entre sous une forme organique compliquée, susceptible de transporter l'oxygène, mais par un mécanisme tout différent de celui de la fonction martiale^(206 a).

Les préparations ferrugineuses ont été préconisées de tous temps : on admet aujourd'hui que le fer minéral ingéré n'est pas assimilé, mais qu'il empêche l'élimination du fer organique des aliments.

Le fer est un métal dont les sels sont toxiques à une dose qui serait, d'après Bouchard et Tapret, de 0^{gr},70 par kilogramme d'animal.

États allotropiques. — Le fer, comme tous les métaux, est susceptible de présenter vis-à-vis des réactifs des modes d'action très différents en raison des aspects différents qu'il peut présenter. Le fer massif, par exemple, demeure inaltéré dans l'air sec. Quand il est obtenu par réduction de son oxyde à 440°, ou qu'il a été séparé de son amalgame à 550°, il est pyrophorique ; il cesse de l'être si la réduction de son oxyde se fait entre 600 et 700°. De même le fer réduit à diverses températures agit de manières très différentes sur l'acétylène (Moissan et Moureu) ; le fer réduit décompose l'eau chaude, le fer massif donne un résultat presque nul. Suivant que le fer a été fondu, martelé ou simplement soumis à des déformations successives, il se modifie, sa densité varie et avec elle un certain nombre d'autres propriétés.

À côté de ces variations continues, il y a des variations brusques, correspondant à de véritables variétés isomériques dont l'existence a été surtout mise en évidence par les travaux d'Osmond, et par ceux de Pionchon, Le Chatelier, Charpy, etc....

Gore⁽²⁰⁷⁾ avait remarqué qu'un fil de fer abandonné au refroidissement à partir du rouge clair, n'éprouvait pas un retrait régulier, et que vers le rouge sombre, ce retrait était brusquement interrompu par un allongement momentané. Barrett, qui a vérifié ce fait⁽²⁰⁸⁾, a constaté en outre, en chauffant un fil, le phénomène inverse : un raccourcissement se produisant à peu près à la même température que l'allongement anormal de

— ⁽²⁰⁵⁾ DASTRE. C. R. 126-576-1898. — ⁽²⁰⁶⁾ FLORESCO. Thèse de la Faculté de Paris. Steinheil, 1898. — ^(206 a) LAPICQUE. C. R. 124-1044-1897. — ⁽²⁰⁷⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 17-200-1860. — ⁽²⁰⁸⁾ BARRETT. Ph. Mag. (3), 46-472-1875. — ⁽²⁰⁹⁾ OSMOND. C. R. 103-744-1886:

Gore ; en répétant l'expérience de celui-ci dans l'obscurité, il a vu le fil remonter du rouge sombre au rouge clair. Baretz a donné à ce phénomène le nom de *recalescence* ⁽²⁰⁹⁾.

Les mesures thermiques de Pionchon ⁽²¹⁰⁾ ont donné l'explication de ces anomalies ; la détermination systématique de la chaleur spécifique du fer jusqu'à 1500° lui a permis de constater deux absorptions anormales de chaleur, l'une entre 660° et 720°, l'autre entre 1000° et 1050°. Le premier changement absorbe 0^{cal},28 (pour Fe = 56), le second 0^{cal},34. Osmond, d'autre part, a observé de son côté, en laissant refroidir du fer pur électrolytique (renfermant 0,08 pour 100 de carbone), un arrêt brusque vers 855°, avec une station prolongée à cette température ; le thermomètre reprend ensuite brusquement sa marche descendante. Un ralentissement progressif se manifeste à partir de 750° et présente un premier maximum entre 737° et 720°, et un deuxième maximum entre 708° et 702°, et prend fin vers 690° ⁽²¹¹⁾.

Ces arrêts dans le refroidissement qui se produisent à certaines températures (*points critiques*) sont dus à un dégagement de chaleur et correspondent à d'autres phénomènes concomitants. L'apparition du magnétisme par exemple commence avec le point critique inférieur (740°-700°). D'autre part, Le Chatelier ⁽¹³³⁾ a trouvé vers le point critique supérieur (830°) un changement brusque dans la dilatation du fer doux.

L'étude de la conductibilité électrique a conduit le même auteur à des constatations du même ordre, en permettant de relever deux points de transformation à 855° et 820°. L'application de ce dernier mode de recherche exige qu'on maintienne le métal à une température constante pendant un temps notable, ce qui permet bien l'établissement de l'équilibre moléculaire, aussi ne faut-il pas être surpris qu'Hopkinson par la même méthode ait été conduit à 855° et 815° ⁽²¹²⁾.

Il y a donc une véritable transformation moléculaire qui conduit à considérer 2 états du fer : l'un α au-dessous du point critique inférieur, l'autre β au-dessus du point critique supérieur. La première variété est celle du fer électrolytique au-dessous de 720° : elle est malléable ; cette variété domine dans les aciers refroidis lentement à partir du rouge, et d'autant plus qu'ils se rapprochent davantage du fer pur. La seconde est dure et cassante, elle s'obtient en chauffant du fer électrolytique au-dessus de 855° et en le refroidissant brusquement, ou bien en soumettant le fer à froid à une pression mécanique capable de produire une déformation permanente. Charpy ⁽²¹³⁾ a montré qu'en soumettant une barre de fer à l'essai de traction, et en construisant la courbe qui représente les allongements en fonction des efforts, cette courbe indique au moment de la transformation un allongement notable sous charge constante.

Entre 720° et 855° le métal contient un mélange des deux variétés

BRINELL. *Ierkontorets*. Ann. Janvier 1885. — ⁽²¹⁰⁾ PIONCHON. C. R. 103-1123-1886 ; C. R. 102-1454-1886. — ⁽²¹¹⁾ OSMOND. C. R. 103-745 et 1135-1886. — ⁽²¹²⁾ HOPKINSON. Proc. R. Soc. 47-138-1889-90. — ⁽²¹³⁾ CHARPY. C. R. 117-850-1893 ; C. R. 118-418 et 1258-1894.

α et β ; les propriétés d'un échantillon dépendent de leurs proportions relatives.

Osmond a constaté d'autre part que, pour une teneur convenable en carbone, il se produit dans le refroidissement deux phénomènes distincts : le premier est dû à la transformation moléculaire du fer, et le second, qui correspond à la recalescence de Barrett, à un changement dans les relations entre le fer et le carbone, ce dernier passant de l'état de carbone de trempe à l'état de carbone de recuit. Dans les aciers, le carbone dissous retarde d'autant plus la modification du fer qu'il est présent en plus grande quantité.

Osmond⁽²¹⁴⁾ a étudié l'influence générale des matières associées au fer sur la position des points critiques : les corps étrangers à faible volume atomique tendent à faire prendre ou conserver au fer celle de ses formes moléculaires sous laquelle il possède le moindre volume atomique, et les corps à grand volume atomique produisent l'effet inverse.

Caractères et analyse. — Le fer donne naissance à deux oxydes basifiables formant deux catégories de sels dont les caractères sont différents. D'autre part, le fer entre dans la constitution de quantité de matières où il échappe aux caractères ordinaires des matières ferrugineuses; cette seconde catégorie de substance se divise à son tour en deux classes : ce sont d'abord des matières organiques complexes comme l'hémoglobine et, dans un second groupe, des matières plus simples (cyanures complexes), plus nombreuses et mieux connues que pour aucun autre métal.

Les matières organiques qui renferment du fer sont généralement insolubles; la première chose à faire pour y caractériser le métal est de les détruire par combustion. Les cyanures complexes à base de fer sont au contraire de belles matières cristallisées et *solubles*. Il est cependant aussi indispensable que dans le premier cas de détruire la combinaison avec le cyanogène; on y parvient par exemple en attaquant par de l'acide sulfurique concentré en excès, excès dont on se débarrasse finalement par évaporation. Le résidu repris par l'eau, ou au besoin par l'acide chlorhydrique étendu, permet d'obtenir une liqueur où il est alors possible de caractériser le fer.

En général, les sels de protoxyde de fer sont blancs quand ils sont anhydres et *verts* à l'état hydraté, tandis que les sels de sesquioxyde, également blancs quand ils sont anhydres, sont *jaunes* quand ils sont hydratés; cette règle est loin d'être absolue : il existe des substances qui ne renferment que du sesquioxyde et qui sont *verts*.

Sels ferreux. — L'union du protoxyde de fer avec les acides dégage des quantités de chaleur voisines de celles produites par l'oxyde de manganèse avec les mêmes acides : ce sont des sels stables en dissolution, mais la réaction : $2\text{FeO}_{\text{hydr.}} + \text{O} = \text{Fe}^2\text{O}^3_{\text{hydr.}} + 155^{\text{Cal.}}$, 2 montre qu'en

— (214) OSMOND. C. R. 110-346-1890. — (215) BORICKY. Archiv der naturw. Landesdurchfor-

présence de l'oxygène et des oxydants, ils se transforment facilement en sels de sesquioxyde, d'où la nécessité d'éliminer l'action de l'air quand il s'agit de caractériser un sel de protoxyde.

Les sels ferreux ont une saveur astringente et métallique.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas leurs solutions acides, excepté dans le cas des acides faibles.

Le *sulfure d'ammonium*, dans les dissolutions neutres, donne du monosulfure, insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins. Si le sel est étendu, il y a d'abord une coloration verte, puis très lentement dépôt de sulfure.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* donnent un précipité volumineux d'oxyde hydraté, qui n'est blanc qu'avec des précautions spéciales éliminant toute trace d'oxygène dissous, et devient rapidement, à l'air, vert sale, brun, puis rouille. Les sels ammoniacaux empêchent partiellement la précipitation par la potasse et complètement celle par l'ammoniaque. Les acides organiques fixes, le sucre, etc., empêchent ou contrarient également la réaction.

Le *cyanure jaune* donne un précipité blanc bleuâtre de ferrocyanure double de potassium et de fer $K^2Fe^3(FeCy^6)^2$, qui bleuit en absorbant de l'oxygène; l'acide azotique et le chlore hâtent la transformation. La réaction réussit en présence de l'ammoniaque et de l'acide tartrique.

Le *ferricyanure de potassium* produit un précipité bleu de ferricyanure de fer $Fe^3Fe^3Cy^{12}$ (bleu de Turnbull), décomposable par la potasse, mais insoluble dans l'acide chlorhydrique; avec les dissolutions très étendues, il y a seulement une coloration vert-bleu.

Le *sulfocyanure de potassium* est sans action, si on parvient à se mettre à l'abri de toute trace d'oxygène.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc qui verdit à l'air.

L'*acide oxalique* produit un précipité jaune d'oxalate ferreux, qui se forme lentement, et se dissout dans l'acide chlorhydrique.

Le *succinate* et le *benzoate d'ammoniaque* ne forment pas de précipité non plus que le *tanin*.

Les sels ferreux se comportent comme des *réducteurs*, l'oxyde azotique, l'acide azotique les colorent en brun; ils réduisent le chlorure d'or.

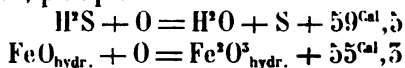
Sels ferriques. — L'union du sesquioxyde de fer avec les acides dégage peu de chaleur, aussi les sels correspondants sont-ils décomposables par l'eau, et ont-ils toujours une réaction acide. Avec le temps, grâce à la polymérisation de l'oxyde, celui-ci se sépare complètement de la liqueur (Berthelot).

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* en excès donnent un précipité gélatineux d'hydrate ferrique, rouge brun. Les sels ammoniacaux n'empêchent pas cette précipitation, qui n'a pas lieu en présence de certaines matières organiques (acide tartrique).

schung v. Böhmen. Praguc. 3-22-1877. — (216) SCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 27-236-1894.

Les *carbonates et bicarbonates alcalins* donnent le même précipité, avec dégagement d'acide carbonique.

L'*hydrogène sulfuré* réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux avec dépôt de soufre, puisque :



et que les sels ferreux sont bien plus stables que les sels ferriques.

Le *sulfure d'ammonium*, surtout en présence des sels ammoniacaux, agit comme sur les sels ferreux.

Le *cyanure jaune*, même dans les dissolutions très peu étendues, donne un précipité de bleu de Prusse $\text{Fe}(\text{FeCy}^6)^2$, un peu soluble dans un excès de cyanure jaune, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, et décomposé par la potasse avec formation d'hydrate ferrique; la réaction n'est pas sensible en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique ou de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le *ferricyanure de potassium* ne donne pas de précipité, mais colore la liqueur en rouge plus foncé.

Le *sulfocyanure de potassium* est un des réactifs les plus sensibles de ces sels. Il produit, en effet, une coloration rouge sang très intense par suite de la formation de sulfocyanure de fer et de potassium soluble. On pousse à l'extrême la sensibilité de la méthode, en rassemblant le produit obtenu avec de l'éther. En présence de l'acétate de soude, des acides oxalique, tartrique, citrique, malique, iodique, phosphorique, arsénique et fluorhydrique, la coloration ne se forme qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

Le *carbonate de baryte* précipite à froid tout le peroxyde de fer.

Les sels ferriques font passer au vert la couleur bleue obtenue quand on déshydrate par l'acide chlorhydrique concentré du chlorure de cobalt.

Le *tanin* fournit un précipité noir.

Réactions au chalumeau. — Le borax et le sel de phosphore donnent une perle, rouge foncé à chaud, jaune à froid.

Dans la flamme réductrice, le borax produit une perle verte, qui devient plus pâle par le refroidissement; avec le sel de phosphore, on obtient, dans les mêmes conditions, une perle rouge.

Réactions microchimiques ⁽²¹⁵⁾. — *Sels ferreux.* — Leurs solutions, traitées par l'acide oxalique, fournissent, même en présence de l'acide chlorhydrique, de l'oxalate ferreux (solubilité $\frac{1}{5800}$), petits prismes vert-jaunâtre pâle, rhombiques, tables allongées à arêtes courbes, qui polarisent vivement et éteignent en long.

Sels ferriques. — Les cristaux de fluorure de fer et d'ammonium $\text{Fe}^2\text{F}^6, 6\text{AzH}^4\text{F}$ sont de beaux cristaux octaédriques incolores que l'ammoniaque colore en jaune brun. On peut encore former un oxalate de baryum

— ⁽²¹⁷⁾ Rose. An. Ph. Chem. Pogg. 110-126-1860. — ⁽²¹⁸⁾ MARGERITTE. An. Ch. Ph. [5]-18-

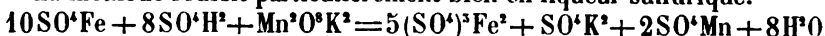
et de fer, qui constitue des cristaux courbés réunis en faisceau et colorés en brun clair.

Dosage en poids. — Le fer est ordinairement évalué à l'état de sesquioxyde, quelquefois à l'état de sulfure (²¹⁶⁻²¹⁷) ou de succinate.

La précipitation à l'état de peroxyde (après oxydation préalable si on a affaire à un sel de protoxyde) est le procédé le plus usité, elle s'effectue par l'ammoniaque ; bien surveiller le lavage, et calciner.

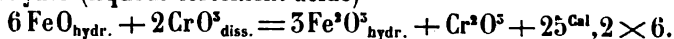
Méthodes volumétriques. — *a*) Si l'on est en présence d'un sel de protoxyde, on dose celui-ci par le permanganate (Margueritte) (²¹⁸⁻²²⁰).

La méthode réussit particulièrement bien en liqueur sulfurique.

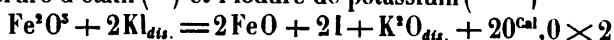


On fixe le titre avec le sel de Mohr ou par l'acide oxalique (Hempel (²²¹)). On applique cette méthode aux sels de peroxyde, après une réduction préalable au moyen de zinc exempt de fer (²²¹⁻²²³), quelquefois par le protochlorure d'étain (²²⁴⁻²²⁷), l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux ou les sulfites (²²⁸). La présence de l'acide chlorhydrique doit être évitée, car elle complique inutilement le dosage (²²⁹⁻²³³).

b) Un sel de protoxyde étant donné, on peut aussi chercher la quantité d'une liqueur titrée de bichromate de potassium nécessaire pour le peroxyder (liqueur fortement acide)



L'essai se fait à la touche, avec du prussiate rouge qui ne donne plus de coloration bleue quand l'opération est terminée (²³⁴). Si l'on a un sel de peroxyde, on peut le réduire par une quantité connue et en excès de réducteur : on titre ensuite cet excès ; les réducteurs employés sont le protochlorure d'étain (²³⁷) et l'iodure de potassium (²³⁸⁻²⁴²)



Dosage électrolytique (²⁴³⁻²⁵⁶). — La méthode proposée par Parodi et

- 244-1846. — (²¹⁹) GRUTZNER. *Ar. der Pharm.* **240-69-74-1902**; *B. Soc. Ch.* (5)-**28-255-1902**. — (²²⁰) RENHARD. *Z. Chem.* **13-523-1889**. — (²²¹) B. PARROLLECK. *Ber. Chem. Gesell.* **16-3008-1883**. — (²²²) MITSCHERLICH. *Z. anal. Chem.* **2-72-1863**. — (²²³) ERDMANN. *J. prakt. Chem.* **76-175-1859**. — (²²⁴) WALLACE. *Polyt. J. Dingler* **149-440-1858**. — (²²⁵) ZENGELIS. *B. Soc. Ch.* (5)-**26-1059-1901**. — (²²⁶) MAHON. *B. Soc. Ch.* (3)-**10-1099-1893**. — (²²⁷) MEXIR et DUBOIS. *Am. Ch. Soc.* **205-1895**; *B. Soc. Ch.* (3)-**14-925-1895**. — (²²⁸) AUSTEN et GEO. B. HURFF. *Am. J.* **4-282**. — (²²⁹) LEWENTHAL et LENSSEN. *Z. anal. Chem.* **1-529-1862**. — (²³⁰) FRESÉNIUS. *Z. anal. Chem.* **1-561-1862**. — (²³¹) KESSLER. *Ber. Chem. Gesell.* **15-2755-1882**; *Z. anal. Chem.* **21-381-1882**. — (²³²) ZIMMERMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **14-779-1881**. — (²³³) CADY et RUEDIGER. *J. Am. Chem. Soc.* **19-575-581-1897**; *B. Soc. Ch.* (5)-**18-1197-1897**. — (²³⁴) WILEY THOMAS. *Am. J.* **4-359-1883**. — (²³⁵) KRUTWIG et COCHETEUX. *Ber. Chem. Gesell.* **16-1554-1883**. — (²³⁶) NAMIAS. *Gazzet. ch. ital.* **21-473-1891**. — (²³⁷) FRESÉNIUS. *Z. anal. Chem.* **1-26-1862**. — (²³⁸) C. MOHR. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **105-53-1858**. — (²³⁹) C. D. BRAUN. *Z. anal. Chem.* **3-452-1864**; *J. prakt. Chem.* **81-423-1860**. — (²⁴⁰) F. MOHR. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **113-257-1860**; *Z. anal. Chem.* **2-243-1863**. — (²⁴¹) STOCK. *C. R.* **130-175-1900**; *B. Soc. Ch.* (5)-**23-192-1900**. — (²⁴²) CRISMER. *Ber. Chem. Gesell.* **17-646-1884**; *B. Soc. Ch.* (2)-**44-518-1885**. — (²⁴³) WIELAND. *Ber. Chem. Gesell.* **17-1611 et 2931-1884**. — (²⁴⁴) CLASSEN. *Ber. Chem. Gesell.* **17-2351-2467-1884**; **18-168-1885**. — (²⁴⁵) CLASSEN et REISS. *Ber. Chem. Gesell.* **14-1621-1881**. — (²⁴⁶) SMITH. *Am. J. Sc.* **13-214-1877**; *Ber. Chem. Gesell.* **22-1019-1889**; *B. Soc. Ch.* (5)-**10-1206-1895**. — (²⁴⁷) NICHOLSON et AVERY. *J. Am. Chem. Soc.* **19-654-1897**; *B. Soc. Ch.* (5)-**16-1761-1896**. — (²⁴⁸) AVERY et DALES. *Ber. Chem. Gesell.* **32-64 et 2233-1890**; *B. Soc. Ch.* (5)-**22-441-**

Mascazzini en 1878 ⁽²¹⁴⁾ a été rendue pratique par Classen et de Reiss ; elle consiste à électrolyser les oxalates doubles de potasse ou d'ammoniaque, et de fer, qu'on forme facilement en ajoutant un sel ferreux ou ferrique à un excès d'oxalate alcalin. L'électrolyse se fait bien entre 20° et 40°, avec un courant de 0,5 à 1 ampère (pour 100^{cc}) et un voltage de 5,6 à 4,3 volts. Le dépôt de fer obtenu, d'une couleur gris d'acier, est compact, bien adhérent, et surtout, peut être conservé à l'air pendant plusieurs jours sans altération.

Dosage colorimétrique ⁽²⁵⁷⁻²⁶¹⁾. — On utilise, pour les faibles teneurs, la coloration du sulfocyanate de potassium.

Poids atomique. — Dans une lettre de Berzélius à Laurent, en 1844 ⁽²⁶⁵⁾, celui-là admettait que le poids équivalent du fer était sensiblement un multiple de 12,50 ; on emploie aujourd'hui comme poids atomique le nombre 55,9.

Les méthodes qu'on a successivement utilisées sont peu variées :

1° On a cherché le poids du fer correspondant à un poids connu d'oxyde réduit par l'hydrogène (Berzélius, Rivot, Richard et Baxter) ;

2° L'opération inverse a été réalisée par Berzélius ;

3° Maumené pesait l'oxyde obtenu par dissolution du fer et précipitation ;

4° Dumas a dosé le chlore des deux chlorures de fer.

Les difficultés de la réduction sont multiples : l'opération est de longue durée, et doit être effectuée à température élevée pour éviter le métal pyrophorique (Moissan) ; il faut aussi de l'hydrogène absolument pur, car on ne peut employer l'oxyde de carbone. Avec les chlorures, la moindre trace d'humidité est à craindre ; le protochlorure, d'autre part, s'obtient difficilement exempt de fer ou de perchlorure.

Les divers nombres obtenus sont résumés dans le tableau suivant ⁽²⁶⁶⁻²⁶⁷⁾ :

NOMBRES OBTENUS	AUTEURS	DATES	NATURE DE LA DÉTERMINATION
54,26	Berzélius.	1800	
51,56	Capitaine.	1841	
56,005	Erdmann et Marchand . .	1844	Réduction.
56,03	Berzélius.	1846	
55,86	Maumené.	1846	Dissolution et précipitation.
54,12	Rivot	1850	Réduction de Fe ² O ³ par H.
56,00	Maumené.	1850	
55,95	Svanberg et Norlin . . .	1854	Réduction de Fe ² O ³ par H.
55,86	Erdmann et Marchand. .	»	Id.
55,84	Dumas.	1850	Réduction de Fe Cl ³ .
56,18	Dumas.	1850	— Fe ² Cl ⁶ .
55,88	Meyer et Seubert	1883	(O = 15,96).
56,00	Ostwald-Landolt, Seubert.	1898	(O = 16).
55,86	F. W. Clarke.	1898	
55,883	Richard's et Baxter . . .	1900	Réduction hydrog. électrolytiq. à 900°.

1899. — ⁽²⁶⁶⁾ MOORE. Chem. N. 53-209-1886. — ⁽²⁶⁷⁾ E. SMITH. Electrochemical analyse

Applications. — Il est aussi difficile de dénombrer les applications du fer que d'écrire avec certitude son histoire. On se bornera à rappeler que son point de fusion élevé rend son travail difficile dans certaines circonstances; d'autre part, sa facile altération oblige souvent à le protéger par de minces couches de métaux étrangers (étain, zinc, plomb), moins altérables. Tant que la couche ainsi disposée est continue, la protection est efficace, mais, dès qu'apparaît une partie du métal sous-jacent, les phénomènes électriques ont tôt fait d'amener une destruction rapide.

Le fer *pur* est utilisé dans la construction d'appareils scientifiques où rien ne peut le remplacer, puisqu'on y utilise ses propriétés magnétiques.

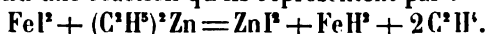
Allié à de faibles proportions de carbone ou avec du silicium, du nickel, du chrome, de l'aluminium, du manganèse, etc., il constitue les sortes connues sous les noms de *fontes* et *d'aciers*, dans lesquelles ses merveilleuses propriétés de résistance : ténacité, dureté, malléabilité, s'exagèrent; ses défauts : infusibilité, solubilité des gaz, altérabilité, s'atténuent ou disparaissent, non seulement avec la proportion des matières introduites, mais aussi avec le mode de travail employé. L'emploi judicieux *des Fers* est une des questions les plus délicates de l'art de l'ingénieur.

Dans l'industrie chimique proprement dite, le fer sert à la préparation de quantité de matières salines très employées (cyanures, sulfates, etc.).

HYDRURE DE FER

On ne sait encore si l'hydrogène et le fer se combinent, et Cailletet⁽²⁷³⁾ dénomme très justement le métal hydrogéné qu'on connaît du nom d'*association*.

Wanklyn et Carius⁽²⁷⁹⁾ en faisant agir de l'iode ferreux sur du zinc éthylique ont obtenu une réaction qu'ils représentent par :



- (2^e édit. anglaise) 92. — (231) VORTMANN. B. Soc. Ch. (5)-12-520-1894. — (252) E. SMITH et MUHR. Chem. Zeit. 15 Rep. 272-1900; Journal of the analytical chemistry (american) 5-288. — (253) HEIDENREICH. Ber. Chem. Gesell. 29-1585-1896. — (254) KÜSTER. Z. Elektr. 7-688-1901. — (255) KÜSTER et STEINWEHR. Z. Elektr. 7-257. — (256) KÜSTER et TOPFERER. Chem. Centr. Bl. 2-525-1900. — (257) KRÉSS et MORAHT. An. Chem. Pharm. Lieb. 260-195-1890; B. Soc. Ch. (5)-3-159-1890. — (258) LAPICQUE. B. Soc. Ch. (5)-7-115-1892. — (259) MANGNANI. Atti Ac. Lincei 1-106-1891. — (260) RIBAN. B. Soc. Ch. (5)-6-916-1891. — (261) KRÉSS et MORAHT. Z. anorg. Chem. 1-599-1892. — (262) TATLOCK. Chem. Ind. 6-276-1883. — (263) HERM. WERNER. Z. anal. Chem. 22-44-1885. — (264) RIBAN. B. Soc. Ch. (5)-7-113-1892. — (265) BERZÉLIUS. C. R. 19-552-1844. — (266) MEYER et SEUBERT. Die atomgewichte der Elemente. Leipzig. 1883. — (267) OSTWALD, LANDOLT et SEUBERT. Ber. Chem. Gesell. 313-2762-1898. — (268) E. W. CLARKE. Am. Chem. J. 19-354-1897. — (269) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-55-157-1850. — (270) CAPITAINE. An. Ch. Ph. (5)-2-126-1841. — (271) MAUMENÉ. An. Ch. Ph. (5)-30-580-1850; An. Chem. Pharm. Lieb. 76-220-1850; J. prakt. Chem. 51-350-1850. — (272) SVANBERG et NORLIN. An. Chem. Pharm. Lieb. 50-452-1844; An. Ph. Chem. Pogg. 62-270-1844. — (273) RIVOT. An. Ch. Ph. (5)-30-192-1850; An. Chem. Pharm. Lieb. 78-214-1851. — (274) ERDMANN et MARCHAND. An. Chem. Pharm. Lieb. 52-212-1844. — (275) RICHARDS et BAXTER. Z. anorg. Chem. 23-245-1900. — (276) BERZÉLIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 50-452-1844; An. Ph. Chem. Pogg. 8-185-1826. — (277) SVANBERG et NORLIN. An. Ph. Chem. Pogg. 62-270-1844. — (278) CAILLETET. C. R. 80-519-1875. — (279) WANKLYN et CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-

L'iodure ferreux avait été préparé par l'action du fer sur l'iode au rouge ; on le plaçait sous une couche d'éther, dans lequel on versait du zinc éthylo additionné de son volume du même liquide. Il se manifeste une réaction vive qu'il convient de modérer en refroidissant le mélange, et il se dégage un gaz qui renferme de 65 à 90 pour 100 d'éthylène, de l'hydrure d'éthyle et de l'hydrogène. La matière solide qui reste dans le tube, lavée à l'éther, constitue une poudre noire, qui dégage de l'hydrogène pur quand on la chauffe légèrement. Elle se conserve sans altération dans l'air sec, mais l'humidité la détruit, car, en présence de l'eau, le dégagement de l'hydrogène est immédiat et il se forme de l'oxyde ferreux. Au contact de l'acide chlorhydrique, la même réaction se produit, et le gaz formé représente celui qui était associé au fer, augmenté de celui qui prend normalement naissance par l'action du métal. La composition exacte de cette substance n'a pas été déterminée.

Cailletet, en électrolysant une solution de chlorure de fer neutre additionnée de sel ammoniac, a obtenu au pôle négatif une matière mamelonnée, brillante, fragile, assez dure pour rayer le verre, qui, après avoir été lavée, dégage sous l'eau de l'hydrogène pur. A l'air libre, cette substance ne perd qu'une partie de l'hydrogène qu'elle renferme : un échantillon, conservé 15 jours en tube ouvert, dégageait encore par la chaleur plus de la moitié du gaz primitivement renfermé qui était de 40^{cc} par gramme. Le volume du gaz extrait à chaud dans le vide est constant quand on fait varier les conditions du dépôt (concentration de l'électrolyte, force électromotrice) : il est en moyenne de 241 fois le volume du métal.

Quand on approche le fer hydrogéné d'une flamme, l'hydrogène dégagé brûle, entourant le métal d'une flamme légère. Si, après avoir éliminé tout l'hydrogène, on se sert du métal comme électrode négative d'un voltamètre, il ne reprend pas d'hydrogène.

Le fer hydrogéné a une force coercitive considérable qui, évaluée par la méthode des oscillations, donne les résultats suivants :

Fer hydrogéné non aimanté.	1,000
— aimanté.	2,600
Fer dépouillé d'hydrogène et aimanté.	1,614

Le fer électrolytique ne peut donc pas servir à la fabrication des électro-aimants.

La densité du fer déshydrogéné était de 7.502. Quant à la substance primitive, les analyses lui assignent la formule Fe^{13}H^2 ⁽²⁶⁰⁾.

Dupasquier⁽²⁶¹⁾ avait cru trouver la preuve d'une combinaison gazeuse du fer et de l'hydrogène, dans ce fait, que le gaz qui se dégage dans l'attaque du métal par l'acide chlorhydrique brûle avec une flamme jaune, qui, écrasée sur une soucoupe, y produit une tache de rouille. Frésenius et Schlossberger⁽²⁶²⁾ ont montré que ces taches, qui sont volatiles, ne ren-

69-1861. — ⁽²⁶⁰⁾ E. HEYN. *Stahl und Eisen* 20-827. — ⁽²⁶¹⁾ DUPASQUIER. *C. R.* 44-511-1842. — ⁽²⁶²⁾ FRÉSENIUS et SCHLOSSBERGER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 51-413-1844. — ⁽²⁶³⁾ SCHREURER-

ferment pas de fer ; en faisant barboter préalablement le gaz dans du mercure, il perd la propriété observée par Dupasquier, en formant un précipité jaunâtre qui renferme du mercure, du chlore, du soufre, mais pas trace de fer.

Combinaison du fer avec les halogènes. — Il existe dans chaque cas deux combinaisons FeM^2 et Fe^2M^2 ; les premières s'obtiennent toujours par l'action des hydracides correspondants secs ou gazeux, les secondes par l'action des halogènes en excès.

Combinaisons du fer avec le fluor. — Elles ont été signalées par Scheele et préparées par Gay-Lussac et Thénard, mais Scheurer-Kestner⁽²⁶³⁾ a montré que les produits ainsi obtenus étaient hydratés. Leur étude complète a été faite par C. Poulenc qui, le premier, les a obtenus anhydres⁽²⁶⁴⁾.

FLUORURE FERREUX $\text{FeF}_2 = 95,9$ (F: 40,47; Fe: 59,53)

Préparation. — C. Poulenc l'a obtenu anhydre et cristallisé par l'action du gaz fluorhydrique sur le métal ou sur le chlorure ferreux anhydre. Avec le fer réduit, l'action n'a lieu qu'au rouge ; le fluorure obtenu fond en une masse blanche et cristalline, puis se volatilise vers 1100° : sa vapeur se condense alors sous la forme de petits prismes blancs ramifiés, mais la moindre trace d'humidité fournit un produit coloré en brun par de l'oxyde ferrique ou de l'oxyfluorure. Avec le chlorure ferreux la réaction se produit à froid : elle donne du fluorure amorphe.

Propriétés. — Cristaux clinorhombiques ; $D = 4,09$. Il est réduit par l'hydrogène à partir du rouge sombre, et la séparation du métal est complète à plus haute température.

Calciné à l'air, il forme du sesquioxyde de fer. Dissous lentement par l'eau, sa solution s'altère en s'oxydant et précipitant de l'hydrate ferrique.

Il est insoluble dans la benzine et l'essence de térébenthine. La vapeur d'eau le transforme en sesquioxyde, l'hydrogène sulfuré en sulfure, le gaz chlorhydrique en chlorure, cette dernière réaction est inverse de celle qui peut lui donner naissance. Il n'est dissous que partiellement par les acides chlorhydrique et fluorhydrique. L'acide azotique, l'acide sulfurique, l'oxydant avec formation de sels ferriques.

Les carbonates alcalins l'attaquent facilement.

FLUORURE FERREUX HYDRATÉ $\text{FeF}_2, 4\text{H}^2\text{O} = 165,98$

(F: 22,89; Fe: 53,68; H^2O : 45,45)

Préparation. — Il s'obtient en attaquant du fer à la température ordinaire par l'acide fluorhydrique.

Propriétés. — Il est plus soluble dans l'acide fluorhydrique que dans l'eau. L'oxygène le transforme en oxyde ferrique : sa solution s'altère donc à l'air, elle décolore le permanganate de potasse. Il s'altère dans l'hydro-

KESTNER. *Ann. Ch. Ph.* (3)-68-490-1863. — (264) POULENC. Thèse de la Faculté de Paris. Gau-

gène dès 80°. Il disparaît dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique, et, avec les carbonates alcalins, donne du sesquioxyde de fer.

SESQUIFLUORURE DE FER $\text{Fe}^2\text{F}^6 = 225,8$ (F : 50,48; Fe : 49,52)

Historique. — H. Deville, en chauffant son hydrate à très haute température, avait obtenu quelques cristaux anhydres et incolores.

Préparation. — C. Poulenc l'a préparé amorphe, en traitant le chlorure ferrique par le fluorure d'ammonium, et décomposant le fluorure double ammoniacal par la chaleur, dans un gaz inerte.

On l'obtient cristallisé : 1° Par l'action du gaz fluorhydrique sur le chlorure correspondant; l'action commence à froid; à 1000° le produit se volatilise et cristallise; 2° en remplaçant dans l'opération précédente le chlorure par l'oxyde ferrique; 3° en chauffant dans une atmosphère de gaz fluorhydrique le sel hydraté. Dans les deux derniers cas, il se forme toujours de l'oxyfluorure.

Propriétés. — Poudre verdâtre formée de cristaux microscopiques, cubiques (Deville) ⁽²⁸⁵⁾ ou tricliniques (Poulenc) ⁽²⁸⁴⁾. $D = 3,18$.

Calciné dans l'air ou la vapeur d'eau, il donne du sesquioxyde de fer. Il est réduit dès le rouge sombre par l'hydrogène. L'hydrogène sulfuré, le gaz chlorhydrique l'attaquent au rouge en donnant du sulfure ou du chlorure ferrique. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool; les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique, ne l'attaquent que faiblement, même à l'ébullition.

SESQUIFLUORURE DE FER HYDRATÉ $\text{Fe}^2\text{F}^6, 9\text{H}^2\text{O} = 587,98$

(F : 29,59; Fe : 28,81; H²O : 41,70)

Préparation. — Il s'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique dans de l'acide fluorhydrique. La masse s'échauffe et fournit une dissolution incolore. L'oxydation du fluorure ferreux par l'acide azotique en présence d'acide fluorhydrique conduit au même résultat.

Propriétés. — L'évaporation de ces liqueurs donne des cristaux renfermant $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 9\text{H}^2\text{O}$, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. A 100° ils perdent $3\text{H}^2\text{O}$; si on les chauffe plus fort, ils se décomposent et laissent un résidu d'oxyde ferrique.

Les alcalis ne le décomposent pas complètement; l'ammoniaque produit dans sa solution un précipité jaune de fluorure basique, auquel la potasse n'enlève pas tout son fluor, même à l'ébullition; ce composé a une composition constante $\text{Fe}^2\text{H}^2\text{F}^4$. Si on le dessèche, il se produit une poudre jaune rouge qui finalement se transforme en oxyde ferrique ⁽²⁸⁶⁻²⁸⁷⁾.

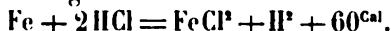
Combinaisons du fer avec le chlore. — On connaît 2 chlorures de fer correspondant aux 2 oxydes salifiables FeCl^2 et Fe^2Cl^6 . Peut-être existe-t-il un chlorure salin $\text{FeCl}^2\text{Fe}^2\text{Cl}^6 = \text{Fe}^2\text{Cl}^8$.

thier-Villars, 1895; C. R. 115-941-1892. — ⁽²⁸⁶⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-44-85-1855. — ⁽²⁸⁶⁾ SPERANSKI. J. Soc. Ph. Ch. Russe, 24-304-1892. — ⁽²⁸⁷⁾ WEINLAND et

CHLORURE FERREUX $\text{FeCl}^2 = 126,8$ (Cl : 55,92 ; Fe : 44,08)

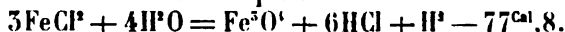
État naturel. — Il a été rencontré dans quelques météorites⁽²⁸⁸⁾.

Préparation. — 1° L'attaque du fer par le gaz fluorhydrique sec s'effectue facilement au rouge sombre :



(On peut remplacer le gaz chlorhydrique par du sel ammoniac⁽²⁸⁹⁾.)

2° Le chlorure hydraté peut être desséché à température peu élevée dans un courant d'hydrogène bien sec, l'action de l'eau sur le chlore ferreux étant fortement endothermique :



3° Le chlore dirigé sur une longue colonne de tournure de fer, ou le perchlorure de fer traité par un excès de métal, donnent un produit qu'il est plus difficile d'avoir bien pur :



4° Wöhler⁽²⁹⁰⁾ indique de traiter le perchlorure sublimé par un courant d'hydrogène : $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 + \text{H}^2 = 2\text{HCl} + 2\text{FeCl}^2 + 16^{\text{Cal.}}$, mais il ne faut pas dépasser une certaine température, car le chlorure ferreux serait réduit à son tour en donnant du fer métallique sous forme de petits cristaux cubiques (Peligot)⁽²⁹¹⁾.

Propriétés. — Masse blanche formée de petites écailles brillantes⁽²⁹²⁾ ; préparé avec le sel ammoniac il a l'aspect de grandes lames^(293-295 a). D'après de Sénarmont il appartient au système hexagonal⁽²⁹⁵⁾, tandis que Berzélius annonce qu'il est cubique ; $D = 2,528$. Sa densité de vapeur entre 1300° et 1400° a été trouvée de 4,54 à 4,28 : la formule FeCl^2 correspond à 4,575⁽²⁹⁶⁾. V. Meyer⁽²⁹⁷⁾ en opérant dans une atmosphère de gaz chlorhydrique a trouvé 6,67 et 6,58, nombres intermédiaires entre celui qu'exigent les formules FeCl^2 et Fe^2Cl^4 (8,78), ce qui tend à montrer qu'à basse température la molécule est Fe^2Cl^4 , et FeCl^2 à haute température⁽²⁹⁸⁾.

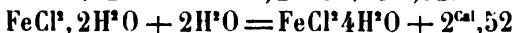
Il est réductible par l'hydrogène au rouge blanc. L'oxygène et les oxydants le transforment à chaud en sesquioxyde avec mise en liberté de chlore. Chauffé à l'air, il se transforme en un mélange de sesquioxyde et de chlorure ferrique.

Il absorbe le gaz ammoniac en formant $\text{FeCl}^2, 6\text{AzH}^3$ ⁽²⁹⁹⁾ : poudre blanche perdant de l'ammoniac par la chaleur et s'oxydant en partie à l'air ; au rouge il se produit du sel ammoniac et de l'azoture de fer Fe^3Az^2 ⁽³⁰⁰⁻³⁰¹⁾.

KÖPPEN. Z. anorg. Chem. **22**-266-1900. — ⁽²⁸⁸⁾ SMITH. Jahresh. **40**-1025-1885 ; **27**-1544-1874. — ⁽²⁸⁹⁾ GEUTHER et FORSBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **120**-275-1861. — ⁽²⁹⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. **4**-255-1865-66. — ⁽²⁹¹⁾ PÉLIGOT. C. R. **19**-670-1844. — ⁽²⁹²⁾ WÖHLER et LIERIG. An. Ph. Chem. Pogg. **21**-582-1851. — ⁽²⁹³⁾ ROGSTADIUS. J. prakt. Chem. **86**-300-1862. — ^(295 a) PAGENSTECHEK. N. Trommsd. (5)-1-399. — ⁽²⁹⁶⁾ RAMMELSBURG. Jahresh. **10**-224-1857. — ⁽²⁹⁷⁾ NILSON et PETERSON. C. R. **107**-529-1888. — ⁽²⁹⁸⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. **17**-1555-1884. — ⁽²⁹⁹⁾ LADENBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. **8**-55-1872. — ⁽³⁰⁰⁾ MILLER. Am. Chem. J. **17**-570-1895. — ⁽³⁰¹⁾ FOWLER. Chem. N. **82**-245-1900. —

L'acide sulfurique le décompose, même à froid. La vapeur d'eau, seulement au rouge, en oxyde magnétique et acide chlorhydrique ⁽³⁰²⁾.

Hydrates. — Le chlorure ferreux est soluble dans l'eau, et, par refroidissement, la liqueur laisse déposer $\text{FeCl}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. Lescœur, dans les mêmes conditions, a obtenu $\text{FeCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ ^(305 à 308). Ces produits sont transparents, bleuâtres et clinorhombiques; ils s'effleurissent dans le vide en perdant $2\text{H}^2\text{O}$; on produit la même déshydratation, en faisant arriver un courant de gaz chlorhydrique dans une solution saturée de chlorure; il se sépare de fines aiguilles transparentes $\text{FeCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. On obtient encore le même sel en dissolvant du chlorure anhydre dans de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Sabatier ⁽³⁰⁹⁾ a trouvé :



Le chlorure ferreux *sec* absorbe l'oxyde azotique en donnant un produit rougeâtre dont la composition varie entre $5\text{Fe}^2\text{Cl}^4, \text{AzO}$ et $6\text{Fe}^2\text{Cl}^4, \text{AzO}$. Cette substance se conserve sans altération à l'air sec et ne perd rien dans le vide. Tandis que le chlorure ferreux absorbe des quantités assez grandes de peroxyde d'azote, le chlorure nitrosé n'en fixe pas. En présence de l'eau, celui-ci ne perd qu'une quantité négligeable d'oxyde azotique en donnant une solution plus ou moins rouge. Les dissolvants neutres, éther, alcool, etc., le détruisent en donnant des produits complexes ⁽³¹⁰⁾. On obtient le même composé dans l'action de l'oxyde azotique sur le chlorure ferrique, il se produit en même temps que $\text{Fe}^3\text{Cl}^4, \text{AzO}$ (voir plus loin). Si l'on prend le chlorure ferrique en solution aqueuse, il absorbe également l'oxyde azotique, mais la quantité absorbée ne paraît pas correspondre à une formule définie (Gay) ⁽³¹¹⁾. Dans l'alcool on obtient une absorption qui conduit à la formule de Graham ⁽³¹²⁾ $\text{Fe}^3\text{Cl}^4, 2\text{AzO}$. On obtient une autre combinaison cristallisée renfermant $\text{Fe}^3\text{Cl}^4, 2\text{AzO}, 2\text{H}^2\text{O}$, en saturant d'oxyde azotique une solution étherée de chlorure ferrique, puis évaporant dans le vide. Il se sépare ainsi des aiguilles noires qui à 60° se transforment en cristaux jaunes de la combinaison anhydre ⁽³¹³⁾.

Le peroxyde d'azote bien sec est absorbé par le chlorure ferreux solide, en formant $2\text{Fe}^2\text{Cl}^4, \text{AzO}^2$; c'est une matière noire. Avec le sel ferreux dissous, l'absorption est beaucoup plus facile.

L'éthylène chauffé vers $140-150^\circ$ en tube scellé, avec une dissolution étherée de chlorure ferreux, produit une matière formée de petites aiguilles légères, presque incolores, facilement solubles dans l'eau : $\text{C}^2\text{H}^4, \text{FeCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁴⁾; la réaction est plus rapide en présence du phosphore

⁽³⁰²⁾ FRÉMY. C. R. 52-321-1861. — ⁽³⁰³⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 22-423-224-1825. — ⁽³⁰⁵⁾ SABATIER. B. Soc. Ch. (5)-11-546-1894; 13-508-1895. — ⁽³⁰⁴⁾ LESCŒUR. B. Soc. Ch. (5)-11-856-1894; An. Ch. Ph. (7)-2-78-1894. — ⁽³⁰⁶⁾ BONDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 34-80-1854. — ⁽³⁰⁶⁾ SCHABES. Sitz. Akad. Wien. 4-457-1850. — ⁽³⁰⁷⁾ JONAS. An. Ph. Chem. Pogg. 37-36-1856. — ⁽³⁰⁸⁾ SCACCHI. An. Ph. Chem. Pogg. 109-365-1860. — ⁽³⁰⁹⁾ SABATIER. B. Soc. Ch. (2)-36-197-1881; C. R. 93-56-1881. — ⁽³¹⁰⁾ THOMAS. B. Soc. Ch. (3)-13-220-1895; 13-385-947-1895. — ⁽³¹¹⁾ GAY. Thèse de la Faculté de Paris. Gauthier-Villars, 1885. — ⁽³¹²⁾ GRAHAM. Ph. Mag. A. 4-265-531-1828. — ⁽³¹³⁾ THOMAS. C. R. 120-447-1895. — ⁽³¹⁴⁾ KACHLER. J. prakt. Chem. 106-254-1869. — ⁽³¹⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-4-180-

et du sulfure de carbone, mais elle n'a pas lieu avec l'éther anhydre.
Thermochimie (³¹⁵⁻³¹⁶) $\text{Fe} + \text{Cl}^2 = \text{FeCl}^2_{\text{sol.}} + 82^{\text{Cal}}, 2_{\text{dissous}} + 100^{\text{Cal}}$.

CHLORURE FERRIQUE $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 = 324,5$ (Cl: 65,55; Fe: 54,45)

Etat naturel. — On l'a rencontré dans le cratère de quelques volcans où il accompagne l'acide chlorhydrique : il constitue 2 minéraux rares, la *Molysite* et la *Kremersite*.

Préparation. — On l'obtient anhydre : 1° En faisant passer un excès de chlore sur du chlorure ferreux ou sur le métal; dans ce dernier cas il y a incandescence.

2° En calcinant poids égaux de sulfate ferreux et de chlorure de calcium, puis en distillant (³¹⁷).

Propriétés. — C'est un solide volatil formé de lames violettes qui, produites lentement, constituent des hexagones rouge grenat à reflets verts. PE = 280°-285°. Sa densité de vapeur est 11,59 vers 440° (³¹⁸), elle diminue quand la température augmente (³¹⁹⁻³²⁰), par suite d'une dissociation.

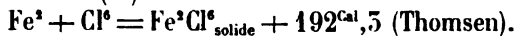
Grünwald et V. Meyer (³²¹) ont trouvé dans une atmosphère d'azote les résultats suivants :

TEMPÉRATURE	DENSITÉ	DISSOCIATION
448°	10,487	Pas de dissociation.
518° (P ^a S ^e)	9,560	1/10 est converti en Fe Cl ² .
606° (Sn Cl ^a)	8,585	1/8 —
725°-778° (four Perrot)	5,530	1/3 —
Vers 1050°	5,307 à 4,915	Décomposition variable.
— 1300°	5,019 à 5,061	

Au-dessous de 440°, dans une atmosphère de chlore, on trouve la densité théorique 11,25; elle s'abaisse brusquement entre 600° et 750°. Biltz a confirmé ces résultats (³²²) : à 518° il a trouvé 9,21 à 9,66.

Les déterminations ébullioscopiques, effectuées sur les solutions alcooliques ou étherées, ont conduit à la formule moléculaire FeCl² (³²³).

Thermochimie (³²⁴) :



On en conclut que la fixation d'un atome de chlore sur le chlorure ferreux dégage moins de 14^{Cal}, ce qui explique l'action dissociante de la chaleur sur le chlorure ferrique. L'hydrogène facilite cette dissociation, il agit ensuite sur le chlorure ferreux.

1875. — (³¹⁶) THOMSEN. Thermochem. Unters. 3-288. — (³¹⁷) DEVILLE et TROOST. C. R. 52-920-1861. — (³¹⁸) DEVILLE et TROOST. C. R. 45-821-1857. — (³¹⁹) V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 14-2253-1878. — (³²⁰) FRIEDEL et CRAFTS. C. R. 107-301-1888. — (³²¹) GRÜNWARD et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 24-687-1888. — (³²²) BILTZ. Z. ph. Chem. 40-185-211-1902; B. Soc. Ch. (5)-28-687-1902. — (³²³) MÜLLER. C. R. 118-644-1894. — (³²⁴) THOMSEN. Ther-

De la même manière, l'oxygène le décompose au rouge sombre en donnant de l'oxyde ferrique et du chlore : c'est en réalité sur le protochlorure qu'agit l'oxygène. Avec l'ammoniaque, il se produit une masse rouge $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{AzH}^3$, assez facilement décomposable par la chaleur, soluble dans l'eau.

Le chlorure ferrique anhydre absorbe à froid le peroxyde d'azote bien sec en donnant une poudre jaune brun, très déliquescente $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 2\text{AzO}^2$, stable dans l'air sec et dans le vide, insoluble dans CS^2 et CHCl^3 , décomposable par la chaleur, détruit par l'eau avec formation d'acide azoteux ⁽³²⁸⁾.

Avec l'oxyde azotique, il se forme, à froid, une poudre brune $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, \text{AzO}$; à 50° le produit est rouge et correspond à $2\text{Fe}^3\text{Cl}^6, \text{AzO}$ ⁽³¹⁵⁾. Si on chauffe davantage, il distille d'abondantes vapeurs qui se condensent en un produit jaunâtre $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, \text{AzO}$: il y a réduction avec production de chlorure de nitrosyle : $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 + 2\text{AzO} = \text{Fe}^2\text{Cl}^4 + 2\text{AzOCl}$.

Action de l'eau. — Le chlorure ferrique est très déliquescent. Il est décomposé au rouge par la vapeur d'eau, en donnant du peroxyde spéculaire semblable à celui des volcans. De Sénarmont a utilisé cette réaction en vase clos pour faire cristalliser Fe^3O^3 ⁽³²⁶⁻³³³⁾.

Le chlorure dissous s'obtient : 1° Par l'action de l'eau sur le chlorure anhydre; 2° en traitant par le chlore une solution de chlorure ferreux, jusqu'à ce qu'elle ne donne plus de précipité avec le ferricyanure de potassium; 3° en dissolvant l'oxyde ferrique dans l'acide chlorhydrique, oxydant par l'acide nitrique, et évaporant jusqu'à consistance de sirop; la liqueur laisse déposer des cristaux rouges (Berzélius).

Les solutions aqueuses sont jaunes et ont une réaction acide. Voici, d'après Goble, les densités de quelques-unes d'entre elles :

Fe^3Cl^6 pour 100	53,8	54,6	21,5	16,5
Densité	1,45	1,26	1,16	1,11
Aréomètre Baumé	45°	39°	20°	15°

Le tableau suivant de Frantz ⁽³³³⁾ correspond à la température de $17^\circ,5$.

Densités des solutions de perchlorure de fer.

QUANTITÉS de perchlorure pour 100	DENSITÉS	QUANTITÉS de perchlorure pour 100	DENSITÉS	QUANTITÉS de perchlorure pour 100	DENSITÉS	QUANTITÉS de perchlorure pour 100	DENSITÉS
2	1,0146	18	1,1378	34	1,2988	50	1,4867
4	1,0292	20	1,1542	36	1,3199	52	1,5163
6	1,0439	22	1,1746	38	1,3411	54	1,5459
8	1,0587	24	1,1950	40	1,3622	56	1,5729
10	1,0734	26	1,2155	42	1,3870	58	1,6023
12	1,0894	28	1,2365	44	1,4118	60	1,6317
14	1,1054	30	1,2568	46	1,4367		
16	1,1251	32	1,2778	48	1,4617		

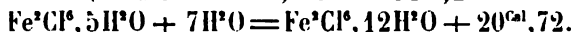
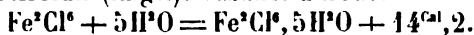
mochem. Unters. 2-467. — ⁽³²⁸⁾ THOMAS. B. Soc. Ch. (3)-15-1001-1896. — ⁽³²⁶⁾ ERLKENMEYER.

[R. METSNER.]

La dissolution est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, et il y a formation de plusieurs hydrates renfermant 5, 6, 12 molécules d'eau (³³⁴⁻³³⁹).

— $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en rognons cristallisés, durs et déliquescents, jaune citron, ou en tables rhombiques opaques, quand on évapore lentement à froid une solution concentrée obtenue en liquéfiant par un courant de gaz chlorhydrique le chlorure en plaques du commerce. Le liquide obtenu, placé sous une cloche en présence de potasse caustique, perd peu à peu de l'acide chlorhydrique et abandonne l'hydrate (Engel) (³¹⁰). Dans le vide, cet hydrate se liquéfie d'abord, en perdant de l'eau, puis le liquide cristallise de nouveau en donnant des cristaux déliquescents d'un rouge foncé $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 5\text{H}^2\text{O}$: l'hydrate liquéfié dans le vide donne donc des cristaux par addition ou soustraction d'eau (Sabatier) (³⁰⁹).

— $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 5\text{H}^2\text{O}$. — On peut obtenir cet hydrate en chauffant pendant quelques heures à 100° le liquide qui donne le premier hydrate, puis en laissant refroidir (Engel). Sabatier a trouvé :



La chaleur d'hydratation paraît donc constante.

L'hydrate à $12\text{H}^2\text{O}$ fond à 57° , celui à $5\text{H}^2\text{O}$ à 56° (Roozeboom) (³⁴⁴). Il existe, d'après Roozeboom, un hydrate à $7\text{H}^2\text{O}$, en cristaux jaune brun fondant à $52^\circ, 5$, et un autre à $4\text{H}^2\text{O}$ fondant à $75^\circ, 5$. Enfin, en présence du sel ammoniac, il se formerait des cristaux mixtes à $8\text{H}^2\text{O}$ (Würtz).

Les cristaux à $5\text{H}^2\text{O}$, en absorbant du gaz chlorhydrique, se transforment en un liquide jaune verdâtre, qui, refroidi, dépose des lamelles translucides rectangulaires, brun jaunâtre, extrêmement déliquescentes $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 4\text{H}^2\text{O}$ (Sabatier et Engel) (³⁴³).

Dissociation. — Le chlorure ferrique est dissocié par les dissolvants eau (^{315 à 317}), alcool, éther. Cette dissociation est activée par l'action de la chaleur ou de la lumière, et elle est fonction de la dilution; elle se produit lentement dès la température ordinaire.

Une solution, assez étendue pour paraître incolore, se teinte à partir de 27° , et se décolore de nouveau par le refroidissement (³⁴⁸), avec des solutions moyennement concentrées, la coloration persiste. Elle n'est pas

N. Jahrb. Pharm. 5-5. — (³³⁷) GEISSLER. Ar. der Pharm. (2)-88-150-1856. — (³³⁸) GOBLEY. J. Pharm. Ch. (5)-5-301-1844; 25-259-1854. — (³³⁹) BURIN DE BUSSON. C. R. 38-89-1854. — (³⁴⁰) SANDROCK. Ar. der Pharm. (2)-74-289-1853. — (³⁴¹) WITTSSTEIN. Rep. für Pharm. (2)-36-30-1881. — (³⁴²) ATTFIELD. Pharm. J. (2)-6-596. — (³⁴³) FRANTZ. J. prakt. Chem. (2)-5-274. — (³⁴⁴) OUDWAY. Am. J. Sc. (2)-40-529-1865. — (³⁴⁵) FRITSCHÉ et STEIN. Rep. für Pharm. 13-264. — (³⁴⁶) MOHR. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-173-1859. — (³⁴⁷) WINCKLER. Rep. für Pharm. 67-150-1859. — (³⁴⁸) FRITSCHÉ. J. prakt. Chem. 18-479-1859. — (³⁴⁹) LESGEUR. An. Ch. Ph. (7)-2-78-1894. — (³⁵⁰) ENGEL. C. R. 104-1708-1887. — (³⁵¹) BARRUIS et ROOZEBOOM. Z. ph. Chem. 10-477-1892. — (³⁵²) SABATIER. B. Soc. Ch. (2)-36-197-1881; C. R. 104-1849-1887. — (³⁵³) SPRING. B. Ac. Belg. (5)-34-250. — (³⁵⁴) H. DITZ. Chem. Zeit. 25-109. — (³⁵⁵) VOGEL. Jahresb. 22-268-1869. — (³⁵⁶) FRESÉUS. Z. anal. Chem. 6-92-1867. — (³⁵⁷) TICHBORNE. Proceedings of the royal Irish. Academy, 1871. — (³⁵⁸) KRECKE. J. prakt. Chem.

due à une perte d'acide chlorhydrique, car elle se produit en tube scellé ; d'autre part, la liqueur est profondément modifiée : au lieu d'un précipité de bleu de Prusse avec le cyanure jaune, elle ne donne plus qu'un précipité bleuâtre ; avec le sel marin, elle fournit un précipité d'oxyde de fer modifié soluble. La dialyse en sépare de l'hydrate colloïdal⁽³⁴⁹⁻³⁵⁰⁾. Debray⁽³⁵¹⁾ a expliqué ces phénomènes, en admettant que les solutions ferriques se transforment par la chaleur en dissolution chlorhydrique d'oxyde de fer modifié. Si on opère à 100°, c'est l'oxyde ferrique insoluble qui se forme, plus haut, comme dans les expériences de de Sénarmont (250°-300°), on obtient l'oxyde anhydre⁽³⁵²⁾.

La dissociation est augmentée par la dilution ; une solution à 1 pour 100 renferme environ, à 20°, 10 pour 100 de fer à l'état colloïdal, celles qui sont très étendues ne donnent que de l'oxyde amorphe, celles qui renferment plus de 4 pour 100 de chlorure ne se dissocient pas avant 100°, elles donnent d'abord de l'oxyde, puis un oxychlorure amorphe qui se décompose à son tour à température plus élevée ; une solution à 52 pour 100 fournit l'oxychlorure à 120°, et de l'oxyde brun à 140° ; avec des liqueurs concentrées renfermant au plus 80 pour 100 de perchlore, la dissociation n'est notable qu'à partir de 60°. En opérant entre 160° et 180°, on obtient des cristaux d'oxychlorure facilement solubles dans l'acide chlorhydrique, de sorte que la séparation de cet oxychlorure est limitée par l'action inverse⁽³⁴⁸⁾.

D'après Krecke, une liqueur renfermant moins de 1/16 pour 100 de chlorure se décompose à la lumière, même à 5° ou 6°, tandis qu'une solution à 1/8 pour 100 se conserverait sans altération à la température ordinaire.

L'étude de la proportion dissociée a été tentée par plusieurs méthodes : celle de la densité n'a rien donné à Krecke ; Wiedemann a utilisé le magnétisme en le comparant à celui du perchlore non décomposé et à celui de l'oxyde colloïdal qui en est seulement les 16 centièmes⁽³⁵³⁾ ; enfin Foussereau⁽³⁵⁴⁾ a mesuré la variation de la résistance électrique. Le coefficient d'altération tend vers une limite déterminée, variable avec la température, la dilution et la présence d'acide libre. A 100°, l'altération est très rapide et la résistance électrique va en diminuant, l'hydrate ferrique et l'acide chlorhydrique étant plus conducteurs que le chlorure ferrique d'où ils proviennent. Après le refroidissement, la liqueur revient très lentement vers son état initial. Les solutions froides et étendues manifestent d'ailleurs par ce procédé leur altération. La modification est d'autant plus lente que la concentration est plus faible.

La dilution des solutions concentrées a donné les dégagements de chaleurs anormales suivants (Lemoine)⁽³⁵⁵⁾ :

2-3-286-1871. — ⁽³⁴⁹⁾ KOSSEL. Z. physiol. Chem. 2-158-1879. — ⁽³⁵⁰⁾ GRAHAM. *Ad. Ch. Ph.* 5-65-177-1862. — ⁽³⁵¹⁾ DEBRAY. C. R. 68-915-1869. — ⁽³⁵²⁾ DE SÉNARMONT. C. R. 32-762-1851. — ⁽³⁵³⁾ WIEDEMANN. *Ad. Ph. Chem. Pogg.* (2)-5-45-1878. — ⁽³⁵⁴⁾ FOUSSEREAU. C. R. 103-12-1886. — ⁽³⁵⁵⁾ LEMOINE. C. R. 116-880-1895. — ^(355 a) A. CARNOT. *Ad. Mii.* (9)-8-557 et

1/2 Fe ³ Cl ⁶ dans 1/4 litre d'eau + 1/4 litre d'eau dégage.	6Cal, 0
— — — + 2/3 —	5Cal, 2
— 1 — + 1 —	1Cal, 5
— 1 — + 5 litres d'eau dégageant.	2Cal, 4
— 2 — + 2 —	1Cal, 0

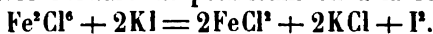
avec 1/2 Fe³Cl⁶ dans 1 litre on a encore 2^{Cal}, 4; cette dilution correspond à Fe³Cl⁶ + 108H²O, c'est-à-dire qu'on est très loin de l'hydrate à 12H²O.

La colorimétrie, en montrant d'ailleurs que la teinte ne varie pas proportionnellement à l'épaisseur pour des dissolutions de concentrations différentes, accuse encore sous une autre forme la dissociation.

Les dissolutions dans l'alcool et l'éther, même étendus, ne seraient que faiblement dissociées; en présence de la lumière elles s'altèrent assez rapidement. Une solution aqueuse de chlorure ferrique agitée avec de l'éther cède le chlorure à celui-ci. On utilise cette propriété en analyse (Rothe), pour isoler les métaux associés au fer dans les sortes industrielles (^{355 a}).

Le chlorure ferrique n'est pas entraîné par la vapeur d'eau pendant l'évaporation ou l'ébullition de ses dissolutions aqueuses ou chlorhydriques, qu'il y ait ou non des sels ammoniacaux en présence; le résidu peut être séché à 130° sans perte. Il en est autrement en présence de l'eau régale (^{356-356 a}).

Le chlorure ferrique est ramené à l'état de chlorure ferreux par la plupart des réducteurs, hydrogène naissant, fer, zinc (³⁵⁷⁻³⁵⁹); il attaque le platine (³⁶⁰⁻³⁶¹). Avec l'iode de potassium on a la réaction (³⁶²):



Les sulfures amènent aussi la réduction en général, avec dépôt de soufre (³⁶³).

L'acide oxalique déplace en grande partie l'acide chlorhydrique (³⁶⁴⁻³⁶⁵).

L'oxydation de l'acide oxalique en acide carbonique a lieu sous l'influence de la lumière et de la chaleur; à l'obscurité, elle ne commence qu'à 50° et augmente jusqu'à 100°.

Usages. — Hémostatique à l'intérieur et à l'extérieur.

Chlorure ferroso-ferrique Fe³Cl⁶ = FeCl³, Fe³Cl⁶. — D'après Lefort (^{365 a}), on obtient ce composé combiné à 18H²O en évaporant, en présence d'acide sulfurique et de chaux, la dissolution de l'oxyde Fe³O⁴ dans l'acide chlorhydrique.

Chlorure intermédiaire. — Hensgen aurait obtenu des aiguilles vert clair Fe³Cl⁴, 5H²O en dissolvant du sulfate ferreux dans de l'acide chlorhydrique saturé, et précipitant par du gaz chlorhydrique au contact de l'air.

181-1895. — (³⁵⁶) TALBOT. Am. Chem. J. **19**-59-1897; B. Soc. Ch. (3)-**18**-531-1897. — (^{356 a}) VOGEL. Rep. für Pharm. **18**-157-1869. — (³⁵⁷) BERZÉLIUS. Berz. J. **12**-154. — (³⁵⁸) BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. (5)-**122**-155-1864. — (³⁵⁹) JAMES NAPIER. Ph. Mag. (7)-**24**-365-1844. — (³⁶⁰) SAINT-PIERRE. C. R. **54**-1077-1862. — (³⁶¹) BÉCHAMP et SAINT-PIERRE. C. R. **52**-757-1861. — (³⁶²) CARNEGIE. Chem. N. **60**-87-1889. — (³⁶³) CAMMERER. Berg. Hütt. Zeit. **203**-261-1891. — (³⁶⁴) EDER. Monatsh. Chem. **1**-755-1880; B. Soc. Ch. (2)-**34**-615-1880. — (³⁶⁵) LEMOINE. B. Soc. Ch. (2)-**46**-280-1886. — (^{365 a}) LEFORT. J. Pharm.

Chlorures de fer ammoniacaux — $\text{Fe}^2\text{Cl}^4, 12\text{AzH}^3$. — C'est une poudre blanche obtenue par action directe; à une douce chaleur, elle se décompose en donnant une substance cristallisée $3\text{Fe}^2\text{Cl}^4, 4\text{AzH}^3$ ⁽⁶⁹⁰⁾.

— $\text{Fe}^2\text{Cl}^4, 2\text{AzH}^3$. — Le chlorure ferrique et l'ammoniaque ne réagissent pas à froid, mais en chauffant doucement, il se produit une combinaison qui se sublime, en se décomposant partiellement en chlorure ferreux et sel ammoniac. C'est une matière hygroscopique, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur ^(691 et 676).

BROMURE FERREUX $\text{Fe Br}^2 = 215,82$ (Br: 74,4; Fe: 25,90)

Préparation. — En traitant le brome par du fer en excès, l'attaque ne se produit pas à froid, mais se poursuit vers le rouge ⁽⁵⁶⁷⁻⁵⁶⁹⁾. On peut remplacer le brome par le bromure d'ammonium. On l'obtient en solution en attaquant le fer par le brome ou l'acide bromhydrique.

Propriétés. — Masse jaunâtre, très fusible, cristalline et lamelleuse après fusion et refroidissement; l'oxygène la décompose en perbromure et oxyde ferrique, ou en sesquioxyde et brome. Il se combine à l'éthylène ($\text{C}^2\text{H}^4, \text{Fe Br}^2, 2\text{H}^2\text{O}$) ⁽³⁷⁰⁾, à l'ammoniaque. Sa dissolution laisse déposer par évaporation et refroidissement des cristaux $\text{Fe Br}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁷¹⁾: ce sel reste facilement en sursaturation jusqu'à -50° . A 50° , 2 molécules d'eau sont éliminées. Le nouvel hydrate $\text{Fe Br}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ est en petits cristaux vert clair. Si l'on chauffe plus fort, le sel continue à se déshydrater. A 200° il n'est pas encore fondu.

Le bromure ferreux absorbe l'oxyde azotique en donnant :

Au-dessous de 10° : $6\text{Fe Br}^2, 4\text{AzO}$

Au-dessus de 10° : $2\text{Fe Br}^2, \text{AzO}$ ⁽³⁷²⁾.

Thermochimie. $\text{Fe} + \text{Br}^2_{\text{gaz}} + \text{eau} = \text{Fe Br}^2_{\text{dissous}} + 85^{\text{Cal}},9$.

BROMURE FERRIQUE $\text{Fe}^3\text{Br}^6 = 591,56$ (Br: 81,41; Fe: 18,89)

Préparation. — On traite du fer par un excès de brome, ou bien on chauffe de 170° à 200° le bromure ferreux avec deux fois son poids de brome.

Propriétés. — Sublimé formé de tables hexagonales d'un rouge foncé, très déliquescent. Sous l'action de la chaleur, il se dédouble et donne du brome, c'est donc un bromurant ⁽⁵⁶⁹⁾. Sa dissolution dans l'eau est rouge; on peut l'obtenir directement en attaquant du fer par le brome et l'eau; il est également soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa dissolution aqueuse est partiellement décomposée (Spring): si on la concentre elle laisse déposer un oxybromure et dégage de l'acide bromhydrique. Il existe un hydrate $\text{Fe Br}^3, 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁷⁴⁾ qu'on obtient en évaporant

Ch. (4)-10-81-1860. — ⁽⁵⁶⁷⁾ BERTHEMOT. An. Ch. Ph. (2)-44-591-1850; J. Pharm. Ch. (5)-16-257-1887. — ⁽³⁶⁸⁾ LIEBIG. J. Chem. Ph. Schweig. 48-107-1826. — ⁽⁵⁶⁹⁾ SCHEUFELN. An. Chem. Pharm. Lieb. 231-152-1885. — ⁽⁵⁷⁰⁾ CHOPNACKI. Z. f. Chem. 6-419-1863. — ⁽³⁷¹⁾ VOLEMANN. J. Soc. Ph. Ch. Russe. 1-259-1894. — ⁽³⁷²⁾ THOMAS. C. R. 123-943-1896. — ⁽³⁷⁴⁾ BOLSCHNEKOFF. J. russe Ch. Ph. Ges. 30-380-1898. — ⁽³⁷⁵⁾ L. L. DE KONINCK. Z. angew.

à très basse température, sur l'acide sulfurique, la dissolution renfermant un excès de brome : agrégat d'aiguilles vertes, fusibles sans décomposition à $+27^{\circ}$, solubles dans l'alcool et dans l'éther. A l'ébullition, sa solution serait dédoublée en brome et bromure ferreux ⁽³⁷⁸⁻³⁷⁸⁾.

Thermochimie : $\text{Fe}^2 + \text{Br}_{\text{gaz}}^2 + \text{eau} = \text{Fe}^2\text{Br}_{\text{dissous}}^2 + 212^{\text{Cal}},1$ (Berthelot).

CHLOROBROMURE FERRIQUE $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$

Préparation. — Lenormand l'obtient ⁽³⁷⁷⁾ en chauffant pendant 2 jours, en tube scellé, 2 grammes de chlorure ferreux et 10 cc. de brome, il se sublime des tables hexagonales à reflets verts, extrêmement déliquescentes, insolubles dans le brome, mais solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, insolubles dans le sulfure de carbone.

La chaleur le décompose facilement ; cependant on peut le distiller dans la vapeur de brome.

On peut l'obtenir dissous, en faisant agir du brome sur la dissolution de chlorure ferreux. La liqueur est jaune quand elle est étendue, rouge foncé quand elle est concentrée.

IODURE FERREUX $\text{Fe I}^2 = 309,6$ (I: 81,94 ; Fe: 18,05)

Préparation. — On l'obtient anhydre en chauffant rapidement au rouge sombre de la limaille de fer sur laquelle on projette de l'iode. On chauffe jusqu'à cessation de dégagement des vapeurs d'iode, puis on laisse refroidir, ce qui amène, à un moment donné, un dégagement brusque de vapeurs d'iode ⁽³⁷⁹⁾.

On l'obtient en dissolution, en ajoutant peu à peu de l'iode à de la limaille de fer en excès placée dans de l'eau légèrement chauffée.

Propriétés. — C'est une masse lamelleuse, blanche ou un peu grise, que la vapeur d'eau rend verdâtre. Chauffé à l'air, il perd de l'iode, et laisse un résidu fortement magnétique ⁽³⁷⁸⁾. Il est déliquescent ; sa dissolution concentrée est d'un vert clair, elle est très oxydable, et on ne peut l'évaporer que dans un gaz inerte (Berzélius). Elle dissout l'iode en donnant une liqueur brune qui, traitée par du carbonate de potasse, laisse précipiter de l'hydrate d'oxyde salin, ce qui peut faire admettre l'existence d'un iodure ferroso-ferrique.

On connaît de nombreux hydrates d'iodure ferreux ⁽³⁷⁹⁻³⁸⁰⁾ : 1° Sa solution dans 10 molécules d'eau abandonne, surtout vers 0° , des tables hexagonales très déliquescentes et oxydables : $\text{FeI}^2, 4\text{H}^2\text{O}$; ces cristaux deviennent noirs vers 50° , pour reprendre leur couleur à froid. PF : $90-98^{\circ}$.

Une solution dans $8^{\text{mol}},5$ d'eau, refroidie à -16° donne l'hydrate à $6\text{H}^2\text{O}$, déliquescent, fusible à 8° en donnant le tétrahydrate ⁽³⁸¹⁾.

Chem. 6-149-1889. — ⁽³⁷⁶⁾ NICKLÈS. An. Ch. Ph. (4)-10-318-1867. — ⁽³⁷⁷⁾ C. LENORMAND. C. R. 116-820-1895. — ⁽³⁷⁸⁾ DE LUCA et FAVILLI. C. R. 55-615-1862. — ⁽³⁷⁹⁾ SMITH. Ph. Mag. (3)-7-156-1835. — ⁽³⁸⁰⁾ KERNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-183-1839. — ⁽³⁸¹⁾ JACK-

Enfin il existe un autre hydrate à $9\text{H}^2\text{O}$ fusible entre 0° et $2^\circ,5$ ⁽³⁸²⁾. Lescœur signale deux hydrates à une et à deux molécules d'eau ⁽³³⁹⁾.

Thermochimie ⁽³⁸³⁾. $\text{Fe} + \text{I}^2 + \text{eau} = \text{FeI}^{\text{dissous}} + 61^{\text{Cal}},3$.

Usages. — Il sert à préparer les iodures alcalins, et en médecine.

Iodure ferrique. — Son existence probable repose sur les faits suivants ⁽³⁸⁴⁻³⁸⁷⁾ : 1° Dans la préparation de l'iodure ferreux par la méthode de Carius, il se dégage de l'iode pendant le refroidissement; 2° L'hydrate ferrique se dissout dans l'acide iodhydrique en donnant une solution brune.

Iodure ammoniacal $\text{FeI}^3, 6\text{AzH}^3$. — Poudre blanche et amorphe qui perd son ammoniacque dans un gaz inerte. Elle se dissout dans l'eau tiède; elle absorbe jusqu'à 74 pour 100 de brome en donnant $\text{AzH}^4\text{Br}, \text{I}^{\text{Br}}, \text{FeBr}^3$, etc. ⁽³⁹⁵⁾.

Combinaisons du fer avec l'oxygène. — Il existe 5 oxydes de fer bien connus : un protoxyde FeO , un sesquioxyde Fe^2O^3 , et un oxyde salin Fe^3O^4 , mais ce ne sont pas là certainement les seuls degrés d'oxydation du métal. On a signalé un oxyde inférieur, puis plusieurs oxydes salins secondaires, enfin, bien qu'on n'ait pas isolé l'anhydride, ni même l'acide correspondant, l'existence d'un composé FeO^3 n'est pas douteuse.

Sous-oxydes de fer. — Les matières qu'on a désignées sous ce nom ne paraissent pas avoir d'existence certaine ⁽³⁸⁸⁻³⁹⁰⁾.

PROTOXYDE DE FER $\text{FeO} = 71,9$ (Fe: 77.75; O: 22.25)

État naturel. — Il ne se rencontre jamais à l'état libre; ses combinaisons naturelles sont nombreuses, il entre en particulier dans la constitution des spinelles (fer chromé, pierre d'aimant, hercynite, franklinite, etc.).

Préparation. — 1° Debray l'a préparé ⁽³⁹⁰⁾, en faisant passer sur du peroxyde chauffé au rouge, un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

2° Moissan l'a obtenu bien pur, en réduisant, à 500° , l'oxyde ferrique par l'oxyde de carbone pur et sec ⁽³⁹¹⁾.

3° La réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène ne doit pas être recommandée : il est assez difficile de préparer un produit exempt de fer ou d'oxyde magnétique ⁽³⁹²⁾, cependant Moissan a réalisé l'opération, en chauffant l'oxyde ferrique pendant 20 minutes à la température de 500° .

4° On obtient encore un bon résultat par la calcination de l'oxalate

SOX et DEBRAY. Am. Chem. J. 24-15-51-1900; B. Soc. Ch. (5)-24-863-1900. — ⁽³⁸²⁾ VOLKMAN. J. Soc. Ph. Ch. Russe 1-239-1894. — ⁽³⁸³⁾ BERTHELOT. Thermochimie 2-288. — ⁽³⁸⁴⁾ KERNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 30-117-1859. — ⁽³⁸⁵⁾ SQUIRE. Ph. Mag. (3)-9-79-1836. — ⁽³⁸⁶⁾ LASAIGNE. J. Ch. Méd. 5-353. — ⁽³⁸⁷⁾ OBERDORFFER. N. Br. Ar. 22-296. — ⁽³⁸⁸⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. 18-184-1859. — ⁽³⁸⁹⁾ DUSART. Répertoire de chimie appliquée 3-357. — ⁽³⁹⁰⁾ DEBRAY. C. R. 45-1018-1857. — ⁽³⁹¹⁾ MOISSAN. C. R. 84-1296-1877. — ⁽³⁹²⁾ WACKENRODER et STRO-

[R. MESTNER.]

ferreux⁽³⁹⁵⁾ et laissant refroidir le produit dans l'oxyde de carbone sec (Moissan).

5° G. Tissandier⁽³⁹⁴⁾ oxyde le fer par le gaz carbonique vers 1000°.

6° L'oxydation lente de l'amalgame de fer exposé à l'air sec donne aussi de l'oxyde ferreux (Férée)⁽³⁹⁵⁾.

7° Mills⁽³⁹⁶⁾ a proposé d'utiliser la réaction : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$.

Propriétés. — Moissan⁽³⁹⁷⁾ a montré qu'il existe deux variétés allotropiques de protoxyde de fer.

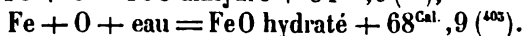
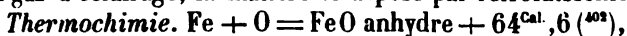
a) Obtenu vers 600° par réduction ou par calcination de l'oxalate, c'est un corps pulvérulent noir d'ivoire. Il a une grande affinité pour l'oxygène ($3\text{FeO} + \text{O} = \text{Fe}^2\text{O}^3 + 35^{\text{cal}}, 55$) ; la combinaison a lieu spontanément avec incandescence, il se forme du sesquioxyle qui, en raison de la température élevée de la réaction, est partiellement ramené à l'état d'oxyde magnétique sous forme de petites masses fondues analogues aux globules que l'on trouve dans l'air⁽³⁸⁾. Il décompose l'eau, lentement, à la température ordinaire, plus rapidement à 100°. Cet oxyde *pyrophorique* devient incandescent au contact de l'acide nitrique. Il suffit de chauffer légèrement pour produire le même phénomène aux dépens des oxydes azoteux et azotique. Il déplace rapidement l'ammoniaque de ses combinaisons ; les acides étendus le dissolvent facilement (Moissan).

b) Si l'on calcine vers 1000° l'oxyde précédent, on obtient un produit identique à celui préparé par Debray. Il n'est plus pyrophorique, il ne décompose pas l'eau ; avec l'acide nitrique, il dégage des vapeurs nitreuses ; il donne par sa combustion de l'oxyde magnétique. Il n'est plus soluble dans l'acide acétique étendu. Enfin les deux variétés diffèrent encore par les oxydes magnétiques auxquelles elles conduisent (Voy. plus loin).

Protoxyde de fer hydraté $\text{Fe}(\text{OH})^2$. — On l'obtient en précipitant par une base un sel de protoxyde parfaitement exempt de sesquioxyle, on lave dans une atmosphère d'azote, on sèche dans l'éther qu'on élimine ensuite en chauffant légèrement dans l'hydrogène⁽³⁹⁸⁾. Précipité amorphe, blanc, quand il est parfaitement pur, non magnétique, s'oxydant rapidement au contact de l'air, en donnant de l'oxyde salin avec un dégagement de chaleur qui porte parfois la masse au rouge. C'est un réducteur, il agit comme tel sur l'acide iodique, sur les sels de platine et de mercure. Il décompose l'eau à la longue en donnant de l'oxyde salin, la réaction est surtout rapide à l'ébullition (Liebig et Wöhler)⁽³⁹⁹⁾. En présence de l'ammoniaque qui le dissout facilement, l'oxydation très rapide conduit à l'hydrate ferrique. La potasse à l'ébullition produit un dégagement d'hydrogène. L'eau en dissout 1/150 000 : la solution a une saveur ferrugineuse très pro-

MEYER. Ar. der Pharm. 35-279 ; 36-22-1843. — ⁽³⁹⁵⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-116-1855. — ⁽³⁹⁴⁾ G. TISSANDIER. C. R. 74-531-1872. — ⁽³⁹⁵⁾ FÉRÉE. B. Soc. Ch. (3)-25-615-1900. — ⁽³⁹⁶⁾ MILLS. Patentblatt 17-362. — ⁽³⁹⁷⁾ MOISSAN. Thèse de la Faculté des sciences de Paris. Gauthier-Villars, n° 448, 1880. — ⁽³⁹⁸⁾ SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 36-101-1840. — ⁽³⁹⁹⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 21-582-1831. — ⁽⁴⁰⁰⁾ BINEAU. C. R. 41-509-

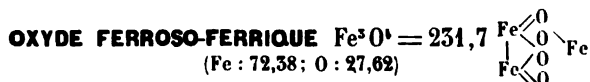
noncée et une réaction alcaline, elle se trouble rapidement à l'air⁽⁴⁰⁰⁾. Il se dissout dans la potasse et surtout dans la soude; de Schulten a utilisé cette propriété pour préparer l'hydrate cristallisé (hexagonal)⁽⁴⁰¹⁾ : il suffit de dissoudre du chlorure ferreux dans de la soude chauffée dans du gaz d'éclairage, la matière se dépose par refroidissement.



Sels ferreux. — L'oxyde ferreux donne avec les acides des sels nombreux et importants. La saturation dégage les quantités de chaleur suivantes :

H Cl	C ² H ⁴ O ²	1/2 S O ⁴ H ²	1/2 C O ²	1/2 H ² S
10 ^{Cal.} ,7	9 ^{Cal.} ,9	12 ^{Cal.} ,5	5 ^{Cal.} ,0	7 ^{Cal.} ,5

Les sels ferreux sont, en général, altérés par l'oxygène atmosphérique, même à froid, et transformés en sels basiques de sesquioxyde.



Historique. — Berzélius⁽⁴⁰⁴⁾ n'admettait que deux oxydes de fer; c'est Gay-Lussac qui a découvert l'oxyde intermédiaire, dans l'action de la vapeur d'eau sur le métal⁽⁴⁰⁵⁾.

État naturel. — Il constitue la *Pierre d'aimant*, quelquefois cristallisée en octaèdres ou en dodécaèdres rhomboïdaux; on en trouve aussi dans les fers météoriques et dans les poussières atmosphériques. De Lannay l'a reproduit en réduisant du fer oligiste par le pétrole à 250° ^(406a).

Préparation. — Il existe sous deux variétés isomériques correspondant aux protoxydes qui s'obtiennent dans les circonstances suivantes :

- 1^{re} *variété.* — a) Combustion du fer dans l'oxygène;
- b) Action de la vapeur d'eau sur le fer au rouge (Gay-Lussac);
- c) Calcination de l'oxyde ferrique au rouge vif (Sidot) ⁽⁴⁰⁶⁾.

2^e *variété.* — 1° En réduisant Fe^3O^3 par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone à 500° (Moissan);

2° En chauffant au rouge sombre du fer réduit ou du sesquioxyde de fer, dans une atmosphère d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 90°;

3° Par la calcination modérée du carbonate ferreux (Moissan);

4° Par action au rouge sombre de gaz carbonique sur le même carbonate (Moissan);

5° En maintenant du fer réduit dans du gaz carbonique à 440° (Moissan).

L'oxyde cristallisé a été obtenu par Sidot (Voy. plus loin), puis par Deville⁽⁴⁰⁷⁾, dans l'action du gaz chlorhydrique sur du protoxyde de fer,

1855. — ⁽⁴⁰¹⁾ DE SCHULTEN. C. R. 109-266-1889. — ⁽⁴⁰²⁾ LE CHATELIER. C. R. 120-624-1895. — ⁽⁴⁰³⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 3-286. — ⁽⁴⁰⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. 78-228-1871. — ⁽⁴⁰⁵⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph.; (2)-33-1816, (1)-80-163-1811. — ^(406a) DE LANNAY. C. R. 135-406-1905. — ⁽⁴⁰⁶⁾ SIDOT. C. R. 69-201-1869. — ⁽⁴⁰⁷⁾ DEVILLE. C. R. 53-199-1861. —

par Deville et Caron⁽⁴⁰⁸⁾, dans l'action du fluorure ferreux sur l'anhydride borique, par Debray, en faisant agir du phosphate de fer sur du sulfate de potasse fondu pur. La calcination d'un mélange de carbonate de soude et de protochlorure de fer en a également fourni à Liebig et Wöhler^(397, 409 à 411).

Propriétés. — Il appartient au groupe des spinelles et cristallise comme eux sous la forme d'octaèdres cubiques non modifiés⁽⁴⁰⁷⁾.

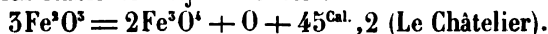
Les deux variétés allotropiques ont été caractérisées par Moissan. La première est noire, magnétique, inattaquable par l'acide azotique concentré et bouillant, inoxydable par calcination à l'air; $D = 5$ à $5,09$.

La deuxième variété est noire, très magnétique, attaquable par l'acide azotique; la calcination à l'air l'amène à l'état d'oxyde ferrique: $D = 4,86$.

La seconde variété se transforme d'ailleurs en la première, quand on la chauffe au rouge blanc dans un courant d'azote. D'autre part, si l'on prend du protoxyde pyrophorique et qu'on le chauffe au rouge sombre dans un courant de gaz carbonique, il donne naissance à de l'oxyde magnétique de la seconde variété, ce qui établit la correspondance entre le protoxyde et l'oxyde salin obtenus à basse température. Le magnétisme disparaît après calcination à température élevée.

Au chalumeau, l'oxyde salin prend une teinte brune, mais ne fond pas. Moissan l'a fondu au four électrique en un liquide qui cristallise partiellement par refroidissement.

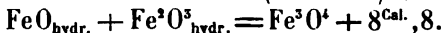
C'est le plus stable des oxydes du fer :



Il est réductible par l'hydrogène et l'oxyde de carbone (Voy. réduction de l'oxyde ferrique)^(412 à 415). Chauffé avec du soufre, il fournit du gaz sulfureux et du protoxyde de fer.

L'acide chlorhydrique étendu, employé en quantité insuffisante, donne du protochlorure et du sesquioxyde de fer.

Thermochimie. — $\text{Fe}^3 + \text{O}^4 = \text{Fe}^3\text{O}^4$ (2^e variété) + $67^{\text{Cal.}}, 7 \times 4$.



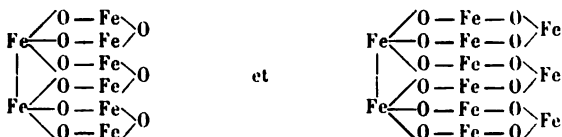
Oxydes des battitures. — A côté de la combinaison équimoléculaire des oxydes ferreux et ferrique^(416 à 419), on en a signalé d'autres qu'on obtient par combustion du fer rouge, et qui se détachent de celui-ci par le marteau.

Berthier a signalé le composé 4FeO , Fe^2O^3 ⁽⁴²⁰⁻⁴²¹⁾, Mosander⁽⁴²²⁾

⁽⁴⁰⁸⁾ DEVILLE et CARON. C. R. **46**-764-1858 — ⁽⁴⁰⁹⁾ HAUER. Sitz. Akad. Wien. **13**-546-456-1854. — ⁽⁴¹⁰⁾ DEBRAY. C. R. **52**-985-1861. — ⁽⁴¹¹⁾ EBELMEN. C. R. **33**-526-1851. — ⁽⁴¹²⁾ GÖBEL. J. prakt. Chem. **6**-386-1835. — ⁽⁴¹³⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**62**-346-1856. — ⁽⁴¹⁴⁾ LEPLAY et LAURENT. An. Ch. Ph. (2)-**65**-406-1837. — ⁽⁴¹⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**23**-118-1881. — ⁽⁴¹⁶⁾ ACKERMANN et SARNSTRÖM. Ber. Chem. Gesell. **14**-783-1885. — ⁽⁴¹⁷⁾ LAURENT. An. Ch. Ph. (2)-**65**-425-1837. — ⁽⁴¹⁸⁾ HAUSMANN. Göttinger Nach. **177**-1852. — ⁽⁴¹⁹⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-**27**-19-1824. — ⁽⁴²⁰⁾ BEAUJEU et MÈNE. C. R. **61**-1135-1865. — ⁽⁴²¹⁾ MOSANDER. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-35-1826. — ⁽⁴²²⁾ DÖBEREINER. Af. Pharm. (2)-

$6\text{FeO}, \text{Fe}^3\text{O}^5$, Doebereiner ⁽⁴²³⁾ $3\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^5$; enfin on a trouvé dans les hauts fourneaux deux oxydes ayant pour formule $\text{Fe}^8\text{O}^9, \text{Fe}^{11}\text{O}^{13}$ ⁽⁴²⁴⁾.

On a représenté ces deux derniers de la manière suivante :



Quand du fer s'oxyde au rouge, les couches successives n'ont pas la même composition : la couche extérieure correspond à $6\text{FeO}, \text{Fe}^3\text{O}^5$, elle est d'un gris noirâtre, poreuse, légère et magnétique; la portion intérieure contient plus d'oxyde ferrique, sa composition est variable, elle est plus rouge et plus magnétique que la première couche.

Aucune de ces matières n'a été obtenue cristallisée : on est vraisemblablement en présence de mélanges.

HYDRATES D'OXYDE FERROSO-FERRIQUE

Préparation. — L'hydrate $\text{Fe}^3\text{O}^4, \text{H}^2\text{O}$ s'obtient en dissolvant de l'oxyde salin dans de l'acide chlorhydrique et traitant ensuite par un excès de potasse ou d'ammoniaque.

L'hydrate $2\text{Fe}^3\text{O}^4, 3\text{H}^2\text{O}$ se prépare en versant un mélange équimoléculaire de sulfates ferreux et ferrique ⁽⁴²⁵⁻⁴²⁶⁾, dans un excès d'alcali bouillant; si l'on faisait l'opération inverse, tout l'hydrate ferrique serait précipité le premier, et l'on n'aurait qu'un mélange.

Les précipités ainsi obtenus sont d'un vert foncé ou noirs, fortement magnétiques ⁽⁴²⁶⁻⁴²⁷⁾; on peut les laver à l'air sans qu'ils s'oxydent, ils perdent leur eau par calcination.

L'action de la limaille de fer sur l'hydrate ferrique en suspension dans l'eau bouillante donne un dégagement d'hydrogène et de l'hydrate ferroso-ferrique.

L'hydrate $6\text{FeO}, \text{Fe}^3\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en précipitant un mélange de six molécules de sel ferreux et une molécule de sel ferrique.

Propriétés. — Les deux derniers hydrates ont des propriétés très différentes. Le premier, que Lefort appelle l'*hydrate ferroso-ferrique*, forme, avec les acides, des combinaisons salines très bien définies, bien que leur préparation soit longue à effectuer, la dissolution étant lente, et une température de 40° détruisant ces matières. Le second produit (hydrate de l'oxyde des battitures de Mosander) se dédouble en présence des acides en donnant un mélange de sels ferreux et ferriques.

41-29-1845. — ⁽⁴²⁴⁾ LAURENT et HOLMS. An. Ch. Ph. (2)-60-550-1855. — ⁽⁴²⁵⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 21-583-1881. — ⁽⁴²⁶⁾ H. ABICH. An. Ph. Chem. Pogg. 23-554-1851. — ⁽⁴²⁷⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 22-56-1857. — ⁽⁴²⁸⁾ MERCER. Ph. Mag. 20-540-1842. — ⁽⁴²⁹⁾ LEPONT. C. R. 34-488-1852. — ⁽⁴³⁰⁾ PREUSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 26-96-1858. — ⁽⁴³¹⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 28-92-1858. — ⁽⁴³²⁾ HALL. Quart. J. Sc. Litt.

L'oxyde ferroso-ferrique absorbe complètement les azotates de plomb, d'argent, de cuivre, de zinc, les sulfates de cuivre, ferreux, de zinc de leurs solutions. Il décompose l'alun ordinaire et celui de chrome, l'émétique, en donnant des dissolutions où il ne reste que le sulfate de potasse ou du tartrate de potasse. On ne peut retirer les sels ainsi absorbés par un lavage à l'eau, même chaude.

Les sels des métaux alcalino-terreux sont absorbés lentement. Les sels de magnésie et les sels alcalins ne le sont pas, non plus que le bichlorure de mercure.

L'oxyde ferroso-ferrique calciné absorbe moins facilement ces différents sels.

Lefort a obtenu les composés suivants :

$3(\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3)2\text{CO}^2, 10\text{H}^2\text{O}$; $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^34\text{SO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$; $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^34\text{I}^2\text{O}^5, 7\text{H}^2\text{O}$;
 $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^34\text{CrO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$; $2(\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3), 4\text{AsO}^2, 14\text{H}^2\text{O}$; $(\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3)\text{As}^2\text{O}^5, 8\text{H}^2\text{O}$;
 $2(\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3)\text{P}^2\text{O}^5, 15\text{H}^2\text{O}$; $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{P}^2\text{O}^5, 10\text{H}^2\text{O}$.

SESQUIOXYDE DE FER $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 159,8$ (Fe : 69,97 : O : 30,03)

État naturel. — C'est un minerai important à l'état anhydre ou hydraté, et l'une des substances les plus diffusées : c'est lui qui colore les argiles.

Historique. — Les alchimistes préparaient l'oxyde de fer par les procédés actuellement en usage, et le désignaient par des noms différents suivant son origine : *Crocus martis adstringens* provenait de l'oxydation directe du métal ou de l'oxyde magnétique. *Caput mortuum vitrioli*, de la décomposition du vitriol (sulfate ferreux). *Crocus martis zweferi*, de l'oxydation par le nitre.

Préparation. — 1° Calcination de ses hydrates⁽⁴³⁵⁾ ou du carbonate⁽⁴³⁴⁻⁴³⁸⁾. 2° Calcination à l'air du sulfate ferreux, ou ferrique, de l'azotate ferrique ou de l'oxalate⁽⁴³⁹⁾. 3° Oxydation du fer ou de l'oxyde salin par une longue calcination à l'air, ou même par le salpêtre.

On l'obtient cristallisé directement : 1° En calcinant un mélange de sulfate ferreux hydraté et de sel marin⁽⁴⁴⁰⁾.

2° En chauffant, pendant une dizaine d'heures, un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate ferreux, à 210° (de Sénarmont)⁽⁴⁴¹⁻⁴⁴²⁾.

3° Par l'action de la vapeur d'eau sur le perchlorure⁽⁴⁴³⁾.

4° En faisant agir du chlorure ferrique sur la chaux au rouge (Daubrée).

5° Par l'action de la vapeur d'eau sur le fer au rouge (Haldat)⁽⁴⁴⁴⁾.

Arts 7-55. — ⁽⁴³⁵⁾ N. MAC CULLOCH. Patenblatt. 17-470. — ⁽⁴³⁴⁾ BUISNE. C. R. 114-51-1892. — ⁽⁴³⁶⁾ SCHROEDER et STADELMANN. D. R. P. 113706. — ⁽⁴³⁸⁾ PARNELL. Pat. Angl. Septembre 1881. — ⁽⁴³⁷⁾ TERREIL. Pat. Angl. avril 1884. — ⁽⁴³⁹⁾ D'ANDRIA. Patent-Blatt 16-5. — ⁽⁴³⁹⁾ VOGEL. Polyt. J. Dingler 132-275-1854. — ⁽⁴⁴⁰⁾ DITTE. C. R. 134-507-1902; B. Soc. Ch. (3)-27-703-1902. — ⁽⁴⁴¹⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (3)-32-144-1851. — ⁽⁴⁴²⁾ WIBEL. Réduction von Kupferoxydsalzen. Hambourg 9-1864. — ⁽⁴⁴³⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 15-630-1829. — ⁽⁴⁴⁴⁾ HALDAT. An. Ch. Ph. (2)-46-70-1831. — ⁽⁴⁴⁵⁾ DEVILLE. C. R. 52-1264-1861.

D'autre part, on peut faire cristalliser l'oxyde amorphe en faisant agir sur lui :

1° Du gaz chlorhydrique au rouge⁽⁴⁴⁵⁾; 2° De la vapeur d'eau à 600°, renfermant une trace de fluorure d'ammonium⁽⁴⁴⁸⁻⁴⁴⁹⁾; 3° Du chlorure de calcium⁽⁴⁴⁶⁾; 4° En traitant du borax fondu au chalumeau par de l'oxyde ferrique, jusqu'à ce qu'il prenne une couleur d'un vert grisâtre. La masse reprise par de l'acide azotique chaud, laisse de l'oxyde ferrique en prismes rhombiques à 3 ou 6 pans⁽⁴⁴⁷⁾.

Propriétés. — Elles sont très différentes selon le mode de préparation. L'oxyde obtenu par calcination de l'un de ses hydrates, à la plus basse température possible, est d'une couleur rouge un peu sombre et facilement soluble dans les acides. Si on le chauffe, il devient subitement incandescent, en même temps que ses propriétés se modifient de manière profonde : il est devenu plus dur, d'un rouge plus vif, bien plus difficilement soluble dans les acides, et sa chaleur spécifique a varié. L'oxyde non magnétique, obtenu à haute température, a pour densité 5,17 à 5,04. Son coefficient de dilatation est 0,00004 (Fizeau)⁽⁴⁵⁰⁾ et sa chaleur spécifique 0,1734 identique à celle du fer oligiste.

D'autre part, il peut être ou non doué de propriétés magnétiques. Malagutti⁽⁴⁵¹⁾ a montré qu'on l'obtient magnétique, par calcination à l'air des sels de fer à acides organiques ou du carbonate de protoxyde qui s'est suroxydé à l'air, ou encore de la rouille, ou enfin des dépôts ocreux qui existent dans les eaux ferrugineuses carbonatées. Lorsqu'on fait déflager l'oxyde salin magnétique avec du chlorate de potasse, on obtient également un oxyde ferrique magnétique. Au contraire, il est non magnétique, quand il provient de la calcination de l'hydrate précipité, ou de l'oxydation d'un sel ferreux à acide minéral.

De Luca⁽⁴⁵²⁾ avait pensé que le magnétisme dépendait de la présence de traces d'oxyde ferreux, mais Lallemand⁽⁴⁵³⁾ a montré que le sesquioxyle de fer très pur avait une puissance magnétique égale à celle de l'oxyde salin. Smith⁽⁴⁵⁴⁾ a trouvé que l'oxyde de fer provenant des météorites était magnétique; après élimination complète du nickel et du cobalt, le magnétisme ne s'observe plus; enfin, si à du chlorure ferrique on ajoute des traces de ces métaux, qu'on précipite l'oxyde ferrique et qu'on calcine, le produit est magnétique.

D'après Beudant et Delesse le fer oligiste pur est magnétique.

Le magnétisme du fer et de l'oxyde ferrique sont dans le rapport de 100 000 à 759 (Plücker)⁽⁴⁵⁷⁾.

Voici, d'après Lallemand, la chaleur spécifique des différentes variétés et leurs densités⁽⁴⁵⁵⁾ :

— (446) KUHLMANN. C. R. 52-1283-1861. — (447) HAUER. Sitz. Akad. Wien. 13-456-1854. — (448) BRUNNS. Chem. Centr. Bl. 2-886-1889. — (449) ARCTOWSKI. Z. anorg. Chem. 6-377-1894. — (450) FIZEAU. An. Ch. Ph. (4)-8-335-1866. — (451) MALAGUTTI. An. Ch. Ph. (3)-69-214-1863. — (452) DE LUCA. C. R. 55-615-1862. — (453) LALLEMAND. An. Ch. Ph. (5)-69-223-1865. — (454) SMITH. An. Ch. Ph. (3)-10-120-1844. — (455) MALAGUTTI et LALLEMAND. An. Ch. Ph. (3)-64-214-1862. — (456) REGNAULT. Jahresh. 16-257-1865. — (457) PLÜCKER. An. Ph. Chem. Pogg.

Colcothar, d'après Regnault ⁽⁴⁵⁶⁾	0,1736	»
Oxyde non magnétique desséché à 300°.	0,1863	4,784
Oxyde non magnétique chauffé au rouge vif	0,1734	5,144
Oxyde magnétique chauffé au rouge vif	0,1730	»
Oxyde fortement magnétique.	0,1794	4,686

D'autre part Le Châtelier a trouvé (*l. cit.*) $\text{Fe}^2\text{O}^3_{(400^\circ)} = \text{Fe}^2\text{O}^3_{\text{calciné}} + 2\text{Ca}^1,1$ et il estime à 800° et 900° la température à laquelle on passe rapidement d'une variété à l'autre.

L'oxyde ferrique est très hygroscopique. Sous l'action de la chaleur, il se transforme en oxyde salin (Rose). Moissan l'a fondu dans un arc de 30 ampères et 550 volts : en même temps il se décompose, l'oxyde magnétique se liquéfie et cristallise en partie, puis s'unit partiellement avec la chaux du creuset en donnant des combinaisons très bien cristallisées ⁽⁴⁵⁸⁾. D'après Elsner ⁽⁴⁵⁹⁾, il se volatilise en petite quantité à la température du four à porcelaine (2500° à 3000°).

Le caractère chimique essentiel de l'oxyde ferrique est d'être un oxydant, soit à froid, soit à chaud : une tache de rouille sur un linge y détruit la fibre ; le bois des navires chevillés en fer est rapidement brûlé. A chaud, l'oxyde de fer facilite l'incinération des matières organiques ⁽⁴⁶⁰⁾ ; il agit à la manière d'un transporteur d'oxygène. Ce rôle oxydant est bien mis en évidence par les réactions suivantes : si on agit de la teinture de curcuma, de campêche ou de cochenille avec de l'oxyde ferrique, il se forme des laques dans lesquelles le fer est à l'état de protoxyde ; avec l'essence d'amandes amères, il donne du benzoate ferreux ⁽⁴⁶¹⁻⁴⁶⁷⁾. On lui a attribué un rôle dans la nitrification ou plus généralement dans la nutrition des végétaux. Daubrée signale que, dans les terrains argileux fortement colorés, chaque racine est entourée d'une gaine de terre complètement décolorée.

A chaud, il est réduit par l'action de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou du charbon. La réaction est, à chaque température, limitée par la réaction inverse ⁽⁴⁶⁸⁾ et il s'établit un équilibre qui dépend de la pression et de la composition du mélange gazeux en présence. Si l'on empêche, à une température donnée, l'équilibre de s'établir en entraînant l'un ou l'autre des gaz (H , H^2O , CO , CO^2), on a ou l'oxydation totale du fer ou réduction complète. Deville et Debray ont tiré parti de ces équilibres pour obtenir des produits cristallisés : ainsi, avec un mélange de 1 volume de vapeur d'eau et 1 à 2 volumes d'hydrogène il y a formation d'oxyde ferreux ; avec 4 vol. d'hydrogène pour 1 de vapeur d'eau, il y a réduction complète. Si l'on se place au point de vue de la réduction seule, elle s'effectue avec un réducteur gazeux de manière progressive. Moissan a montré qu'à chaque température, après un temps convenable,

74-321-1848. — ⁽⁴⁵⁸⁾ MOISSAN. C. R. 115-1034-1892 ; B. Soc. Ch. (3)-9-172-1893. — ⁽⁴⁵⁹⁾ ELSNER. J. prakt. Chem. 99-257-1866. — ⁽⁴⁶⁰⁾ GRÄGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-124-1859. — ⁽⁴⁶¹⁾ PHIPSON. B. Soc. Ch. (2)-7-322-1867. — ⁽⁴⁶²⁾ GREISS. An. Ph. Chem. Pogg. 98-478-1856. — ⁽⁴⁶³⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 104-497-1858. — ⁽⁴⁶⁴⁾ HERVÉ MANGON. C. R. 49-315-1859. — ⁽⁴⁶⁵⁾ THÉNARD. C. R. 49-289-1859. — ⁽⁴⁶⁶⁾ ROBIN. C. R. 49-500-1859. — ⁽⁴⁶⁷⁾ KUHLMANN. C. R. 49-257-428-1859. — ⁽⁴⁶⁸⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 144-609-1872

on produit des réactions totales conduisant à l'oxyde magnétique ou au protoxyde de fer, ou enfin au fer métallique.

A 228° l'action de l'hydrogène est nulle, elle ne commence, en effet, qu'à 330° (plomb fondant), et conduit alors à Fe^3O^4 ; il en est de même à 350° et à 440°. A 500° il se produit un nouveau dégagement de vapeur d'eau et la réduction fournit du protoxyde de fer, parfois pyrophorique; avec l'oxyde de carbone, mêmes résultats : l'oxyde est plus facilement combustible.

Vers 600° enfin, on obtient le fer métallique, mais qui n'est pas pyrophorique, contrairement à l'assertion de Magnus. On peut cependant obtenir le fer à cet état, mais il faut opérer vers 440°. La réduction est alors particulièrement lente : elle dure 96 heures. (Moissan.)

La réduction par l'oxyde de carbone peut donner du fer carburé⁽⁴⁶⁹⁾.

Le charbon produit la réduction à basse température, grâce à l'oxyde de carbone qu'il est impossible d'éviter, et l'on obtient de l'oxyde salin. A température plus élevée, le carbone intervient lui-même, et la réduction est complète. Les carbures CH^4 , C^2H^4 produisent Fe^3O^4 ou FeO suivant la température ou la durée de l'opération; en chauffant davantage on obtient du carbure et du charbon⁽⁴⁷⁰⁾.

Le chlore attaque lentement l'oxyde ferrique à haute température, en produisant du chlorure ferrique qui se sublime⁽⁴⁷¹⁾; en présence de l'eau, il y a oxydation et formation d'acide ferrique. Des traces d'acide chlorhydrique produisent la cristallisation de l'oxyde (Deville); dans un courant rapide du gaz acide, il y a formation de Fe^2Cl^6 ⁽⁴⁷²⁾. Le gaz ammoniac donne de la vapeur d'eau et un azoture de fer. Le soufre produit du gaz sulfureux et du sulfure de fer. Le gaz sulfureux fournit du protoxyde et de l'acide sulfurique, et par suite du sulfate de fer.

Les acides dissolvent facilement l'oxyde de fer non calciné. L'oxyde calciné est insoluble dans l'acide nitrique concentré; son meilleur dissolvant est un mélange de 8 p. d'acide sulfurique avec 3 p. d'eau⁽⁴⁷³⁻⁴⁷⁴⁾.

Il agit sur quelques sulfates, notamment sur le sulfate de chaux, avec dégagement d'anhydride sulfurique et de ses produits de dissociation : le résidu cède de la chaux à l'acide acétique. En présence de chlorure ou de fluorure de calcium, la décomposition de l'acide sulfurique est empêchée, mais les creusets sont détruits. Un mélange de 175 p. de gypse, 100 p. de fluorure de calcium et 100 p. d'oxyde ferrique dégage de l'anhydride sulfurique sur un bec Bunsen. Les sulfates de plomb et de magnésie se comportent comme le gypse⁽⁴⁷⁵⁾.

Usages. — En raison de sa dureté, il sert à polir le verre et les métaux (*rouge d'Angleterre*), dans ce cas, il doit être en poudre impalpable. Il est aussi employé comme matière colorante insoluble.

— ⁽⁴⁶⁸⁾ WRIGHT et LUFF. J. Chem. Soc. 33-609-1878. — ⁽⁴⁶⁹⁾ STAMMER. An. Ph. Chem. Pogg. 82-136-1851. — ⁽⁴⁷⁰⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 122-139-1864. — ⁽⁴⁷¹⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 112-619-1861; Jahresb. 14-148-1861. — ⁽⁴⁷²⁾ DEVILLE. C. R. 52-1264-1861. — ⁽⁴⁷³⁾ MITSCHEHLICH. J. prakt. Chem. 81-110-1860. — ⁽⁴⁷⁴⁾ SIEWERT. Jahresb. 17-206-1864. — ⁽⁴⁷⁵⁾ SCHEURER-KESTNER. C. R. 99-876-1884. — ⁽⁴⁷⁶⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES.

OXYDE FERRIQUE HYDRATÉ

ÉTAT NATUREL. — Parmi les hydrates ferriques naturels, les suivants présentent la composition des hydrates artificiels les mieux définis : *Hématite brune* $2\text{Fe}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$; *Goëthite* $2\text{Fe}^3\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$; *Limonite* (rouille) $2\text{Fe}^3\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$; Minerai de Rashau $\text{Fe}^3\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$; Turgite $2\text{Fe}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$. L'hématite brune constitue en France un minerai très important.

HYDRATES ARTIFICIELS. — On connaît un grand nombre d'hydrates dont plusieurs sont susceptibles de se présenter sous plusieurs aspects : $2\text{Fe}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$; $\text{Fe}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$; $2\text{Fe}^3\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$; $3\text{Fe}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$; $\text{Fe}^3\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$; $\text{Fe}^3\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ou hydrate normal.

Ces divers hydrates ne s'obtiennent que difficilement avec une composition constante : ils renferment, en effet, de l'eau d'imbibition dont il est assez difficile de se débarrasser, puisque ces matières perdent leur eau de constitution sous l'action de la chaleur et qu'elles sont plus ou moins hygroscopiques. Les différents auteurs qui ont signalé les hydrates définis, semblent avoir seulement fixé les conditions particulières de temps et de température qui permettent de s'arrêter au point voulu dans la dessiccation. Une autre difficulté, signalée par Berzélius, c'est l'élimination des alcalis quand ceux-ci ont servi à la précipitation. A ce point de vue, on devra préférer l'emploi de l'ammoniaque dont l'élimination comporte un contrôle facile : en effet, l'hydrate lavé, mis à bouillir avec de l'acide acétique, donne en présence de traces d'ammoniaque une liqueur fortement colorée en rouge foncé.

L'hydrate normal $\text{Fe}^3(\text{OH})^6$ est probablement celui qu'on obtient dans la précipitation d'un sel ferrique par un alcali. Si on le dessèche dans le vide, il ne correspond plus qu'à $2\text{Fe}^3\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ (Berzélius, Péan de St-Gilles), mais dans cet état il paraît avoir perdu de l'eau, car il peut en reprendre à l'air une quantité presque égale à celle qu'il renfermait déjà (P. de St-Gilles).

Le fait capital de l'histoire de ce composé a été mis en lumière par Péan de St-Gilles⁽⁴⁷⁶⁾ qui a montré un phénomène d'allotropie des plus nets, faisant suite à celui signalé pour les oxydes ferriques anhydres.

Il existe 2 variétés d'hydrate ferrique caractérisées par des affinités absolument différentes :

1° Le produit obtenu à froid a une couleur qui varie du jaune au brun ocreux, il est facilement soluble dans les acides et, avec le ferrocyanure, il se transforme immédiatement en bleu de Prusse.

Chauffé au rouge sombre avec précaution, il perd d'abord son eau, puis présente un phénomène subit d'incandescence, en produisant un oxyde insoluble dans les acides même concentrés.

2° Si l'on fait bouillir l'hydrate précédent dans de l'eau pendant 6 à 8 heures, on constate les changements suivants : De jaune ocreux, la teinte devient rouge brique, semblable à celle de l'oxyde calciné.

An. Ch. Ph. (5), 46-47-1856. — (476 b) TOMMASI. Ber. Chem. Gesell. 12-1929-2334-1879 : B.

Il est à peine attaqué par l'acide nitrique concentré et bouillant; l'acide chlorhydrique concentré ne le dissout qu'à l'ébullition, et par une digestion très prolongée. Avec l'acide acétique et à 100°, il donne une liqueur très colorée, trouble par réflexion, qui ne présente aucun des caractères des sels ferriques, puisqu'elle est précipitée par *la plus faible* (Voy. plus loin) trace d'un sel alcalin ou d'un sulfate. Mis en contact avec un mélange d'acide acétique et de cyanure jaune, l'*hydrate modifié* ne se transforme pas en bleu de Prusse. Chauffé jusqu'au rouge, il ne présente jamais le phénomène d'incandescence.

La composition de cette deuxième variété est représentée par Fe^2O^3 , H^2O . Y a-t-il simplement deux hydrates différents, ou bien est-on en présence d'un phénomène certain d'allotropie? Péan de St-Gilles a constaté qu'après 2 à 3 minutes d'ébullition, l'hydrate présente déjà la composition Fe^2O^3 , H^2O ; il n'est alors que très incomplètement modifié, car il régénère aisément le bleu de Prusse et se dissout en grande quantité dans l'acide nitrique. Ce n'est qu'après plusieurs heures d'ébullition que, sans que la quantité d'eau combinée varie notablement, les caractères positifs de la première variété disparaissent totalement. Si l'on tient compte de la difficulté que présente le dosage de l'eau combinée et si l'on se reporte à l'incandescence observée avec l'oxyde séché lentement, il y a lieu de penser qu'on est en présence d'un véritable phénomène d'allotropie qui continue celui signalé chez les oxydes ferriques.

En réalité la composition varie un peu avec le temps :

	Fe^2O^3 ,	Eau.
Hydrate non modifié séché dans le vide	85,75	14,25
— après quelques minutes d'ébullition	89,55	10,45
— après 7 heures d'ébullition	90,1	9,9
— après 20 heures d'ébullition.	91,6	8,4
— après 3 jours d'ébullition.	92,9	7,1

On est donc en outre en présence d'une deshydratation faible, mais continue; de Senarmont a d'ailleurs obtenu l'oxyde anhydre à 180°.

Ces deux variétés correspondent à une division minéralogique : les hydrates cristallisés naturels ne renferment que 10 pour 100 d'eau, et leur poussière est brune comme celle de l'oxyde modifié; les hydrates naturels amorphes renferment 14 à 15 pour 100 d'eau, et donnent une poussière jaune ocreuse.

Tomasi^(476 a) a essayé de classer de même les hydrates artificiels : d'après lui, ceux qui proviennent de la précipitation d'un sel ferrique par un alcali, sont bruns, ils perdent leur eau plus facilement en donnant un oxyde anhydre de même couleur ($D = 5,11$), aisément soluble dans les acides; ceux qui résultent de l'oxydation du protoxyde de fer, ou de l'oxyde salin, ou du carbonate ferreux sont d'une couleur moins foncée, leur nuance est jaune, ils perdent leur eau plus difficilement, et donnent un oxyde anhydre jaune difficilement soluble dans les acides; $D = 5,95$.

Soc. Ch. (2)-38-152-1882; Monit. Scientif. (4)-2-164-1888. — (477) SCHIFF. An. Chem. Pharm.

L'ébullition n'est d'ailleurs pas indispensable pour produire la modification, elle la rend simplement plus rapide : Schiff a observé⁽⁴⁷⁷⁾ la même transformation sur un oxyde conservé pendant 15 ans sous l'eau. La lumière ne paraît pas avoir d'influence⁽⁴⁸⁸⁾.

P. de St-Gilles a cru trouver dans la décomposition de l'acétate ferrique une conformation de vues précédentes, en établissant l'existence d'un oxyde de fer pseudo-soluble. Voici ses expériences : si l'on prépare à froid de l'acétate ferrique bien pur, on obtient une liqueur rouge vineuse qui a tous les caractères des sels de fer au maximum ; si on la porte à l'ébullition, sa coloration devient tout à coup 4 à 5 fois plus intense, il se dégage une odeur prononcée d'acide acétique, sans qu'aucun dépôt se produise ; il s'est formé un sous-sel, comme permet de le reconnaître la précipitation par un sulfate soluble, puisque le sous-sulfate de fer est jaune et insoluble. Par refroidissement la modification subsiste un certain temps, mais après quelques jours, l'acétate primitif est régénéré. Si l'on chauffe, en laissant échapper par distillation l'acide acétique, l'oxyde modifié se sépare par refroidissement. A 100° en tube scellé, après quelques heures, la liqueur se décolore progressivement : vue par réflexion, elle est trouble et opaque ; par transmission, même au microscope, elle apparaît transparente et homogène ; elle a perdu la saveur métallique des sels de fer pour prendre celle du vinaigre, le cyanure jaune ne fournit plus de précipité, une *trace* d'acide sulfurique précipite tout l'hydrate ferrique sous la forme rouge brique, insoluble dans les acides. Les acides nitrique et chlorhydrique concentrés précipitent instantanément tout l'hydrate en une masse grenue, qui, séchée, se dissout dans l'eau en donnant une liqueur trouble par réflexion, n'ayant aucune saveur, et que la *moindre trace* d'un sel étranger précipite.

Tous ces faits s'expliquent, si l'on remarque que l'acétate ferrique est décomposé par l'eau à toutes les températures : à 100°, l'oxyde qui se sépare est dans les conditions voulues pour passer à la variété insoluble. Lorsqu'on maintient cette température un temps suffisant, la transformation est complète grâce à une décomposition totale de l'acétate, celle-ci ne pouvant être limitée par la présence de l'oxyde modifié incapable de régénérer l'acétate. L'acétate modifié est constitué par un sous-sel. Si l'on en précipite l'oxyde, c'est l'hydrate modifié qui se sépare⁽⁴⁷⁸⁾.

Berthelot a repris l'étude de ces phénomènes au point de vue thermique et a confirmé les vues de Péan de St-Gilles.

Une dissolution d'acétate modifié dégage avec la potasse (KOH).	12Cal, 72
L'acide acétique pur	13Cal, 30
L'acétate récent dégage	8Cal, 87

Berthelot a trouvé, d'autre part, que la coagulation de l'oxyde de fer pseudo-soluble répond à un phénomène thermique très faible sinon nul.

Voici la conclusion à laquelle l'a conduit cette étude :

« L'oxyde de fer et les acides ne sont unis que d'une manière incomplète dans les dissolutions de sels ferriques, l'eau intervient dans les équilibres qui caractérisent cet ordre de combinaisons : équilibres qui ne devraient pas être confondus avec la dissociation, attendu que les corps produits par l'action de l'eau (acide hydraté et oxyde hydraté) ne préexistent pas dans le sel décomposé. Le rôle chimique de l'eau est surtout manifeste lorsqu'elle décompose les sels ferriques formés par les acides faibles comme l'acide acétique, il est accru par l'élévation de température, la réaction n'est pas instantanée mais progressive, enfin les effets ne sont pas toujours réversibles par le seul fait d'un changement réciproque dans les conditions de température ou de proportions relatives, attendu que l'oxyde de fer, une fois séparé des acides, prend certains états moléculaires nouveaux comparables à une condensation polymérique qui le rendent incapable de régénérer les combinaisons primitives. »

L'élévation de température est un moyen commode d'activer la polymérisation. La distillation permet de séparer dans quelques cas (acide acétique) l'acide libéré; la dialyse conduit au même résultat. Graham ⁽⁴⁷⁹⁾ ayant dissous de l'oxyde de fer dans du perchlorure, de manière à en avoir 5 à 6 molécules pour une d'acide, et placé la solution dans un dialyseur, a observé une élimination régulière d'acide chlorhydrique : 8 jours après, la liqueur renfermait 97,6 pour 100 d'oxyde ferrique et 2,4 d'acide chlorhydrique; après 19 jours il s'y trouvait 50,5 molécules du premier pour une du deuxième. Le métaperoxyde soluble se coagula spontanément 5 semaines après. Son caractère essentiel réside dans sa précipitation sous l'influence d'une trace d'acide sulfurique. Le coagulum n'est plus redissous par l'eau même chaude, mais il cède facilement aux acides étendus. Graham admet que cet hydrate dont la composition n'a pas été établie est une variété isomérique de l'hydrate ordinaire ⁽⁴⁸⁰⁾. Debray ⁽⁴⁸¹⁾, par l'étude du chlorure ferrique, Scheurer-Kestner ⁽⁴⁸²⁾ par celle des azotates ont émis la même opinion que Graham.

Wyrouboff et Verneuil ⁽⁴⁸³⁾ ont repris l'étude des condensations de l'oxyde de fer : ils nient l'existence de l'oxyde colloïdal de Graham. Voici sur quoi ils basent leur manière de voir. Si l'on ajoute successivement de l'hydrate ferrique à une solution de perchlorure de fer, et qu'on chauffe vers 60°, en arrêtant l'opération quand la liqueur limpide et acide donne un précipité par l'acide chlorhydrique, on constate qu'on a dans la liqueur $\frac{\text{Fe}^2\text{O}^3}{\text{Cl}} = \frac{1}{4}$.

Si l'on ajoute un alcali, il ne se produit de précipité que quand la moitié du chlore est saturée; les chlorures et nitrates alcalins, les sulfates amènent la précipitation complète en donnant des produits $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^4, 4\text{HCl}$ et $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^4\text{SO}^4\text{H}^2$. Avec l'acide chlorhydrique Béchamp et Ordway ont obtenu des termes plus avancés de la condensation de l'oxyde ferrique. Ils sont

151-186-1873. — ⁽⁴⁷⁹⁾ GRAHAM. An. Ch. Ph. (5)-65-177-205-1862; Phil. Trans. 1861. — ⁽⁴⁸⁰⁾ GRIMAUD. B. Soc. Ch. (2)-41-50-157-1884; C. R. 98-105-1885. — ⁽⁴⁸¹⁾ SCHEURER-KESTNER. Jahresb. 22-264-1869; An. Ch. Ph. (5)-57-251-1859. — ⁽⁴⁸²⁾ WYROUBOFF et VERNEUIL. B. Soc.

parvenus à dissoudre, dans le chlorure ferrique, de l'oxyde jusqu'à obtenir le rapport $\frac{\text{Fe}^2\text{O}^2}{\text{HCl}} = \frac{21}{6}$ (Béchamp) et $\frac{6}{1}$ (Ordway). Graham a été plus loin encore et prétend que l'oxyde dialysé renfermait seulement, 19 jours après, 1,45 pour 100 de chlore. Wyruboff et Verneuil ont reculé la limite à 1,37 (16 : 1) après 30 jours de dialyse. Enfin Magnier de la Source⁽⁴⁸³⁾ a obtenu des liqueurs perdant encore du chlore par dialyse, et correspondant à $116\text{Fe}^2\text{O}^2, \text{Fe}^2\text{Cl}^6$; le liquide extérieur ne précipitait plus par AzO^2Ag : on avait atteint une limite qu'on ne saurait dépasser sans rendre l'oxyde insoluble.

D'après ces faits, l'oxyde de Graham est un sel acide, ayant à peu près pour formule $(\text{Fe}^2\text{O}^2)^{16}, 4\text{HCl}$; il devient insoluble par la dessiccation. L'oxyde qu'on obtient par précipitation, au moyen de l'ammoniaque de ces chlorures acides, est volumineux et présente, pendant la calcination, le phénomène de l'incandescence. Le nitrate ferrique conduit aux mêmes conclusions : Scheurer-Kestner a obtenu des nitrates acides pour lesquels le rapport de l'oxyde à l'acide était de 1/2. Wyruboff et Verneuil en opérant à chaud ont reculé la limite à 3/2 : le produit de coagulation auquel les a conduits la dialyse (6 mois) correspond exactement à $(\text{Fe}^2\text{O}^2)^{16}, 4\text{AzO}^2\text{H}$, c'est-à-dire que l'oxyde de fer y présente la même condensation que dans le produit de Graham.

Tout autre est l'oxyde modifié de Péan de St-Gilles. Wyruboff et Verneuil qui ont repris son étude indiquent d'abord un procédé commode pour l'obtenir; il consiste à chauffer à 200° le produit obtenu en saturant aussi complètement que possible du chlorure ferrique par de l'hydroxyde. Le produit perd de l'acide chlorhydrique et parvient, au bout d'un temps plus ou moins long, à un poids constant. Il a alors complètement changé d'aspect, il est devenu rouge brique, et soluble dans l'eau, en donnant une liqueur comme celle de Péan de St-Gilles, limpide par transparence et trouble par réflexion; il renferme encore 2,12 pour 100 de chlore. Il jouit de toutes les propriétés de l'oxyde modifié; sa solution précipite par les acides, les nitrates, les chlorures, les sulfates; avec ces derniers, il y a formation d'un corps insoluble dans l'eau.

Il est très peu soluble dans l'eau (0,085 pour 100), mais ce qui a pu tromper Péan de Saint-Gilles, c'est qu'il a un pouvoir colorant énorme : à 0,00085 pour 100 sa solution est encore très nettement jaune : cette faible solubilité a pu faire croire qu'il suffit d'une trace d'un alcali pour produire la précipitation; en réalité il faut ajouter assez de base pour saturer la moitié du chlore; sa formule est $(\text{Fe}^2\text{O}^2)^{16}, 4\text{HCl}$. L'oxyde qu'on en retire par l'action de l'ammoniaque est rouge brique, très dense, et ne présente pas le phénomène de l'incandescence pendant sa calcination.

Wyruboff et Verneuil proposent alors de ranger les oxydes de fer

en deux séries distinctes : 1° Ceux obtenus à température élevée, $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{44}$ inattaquable aux acides, ou $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{44}$ se combinant aux acides pour faire des sels acides rouges opaques ; la dialyse en sépare un hydroxyde rouge : on les appellera *paraoxydes*.

2° Ceux obtenus par voie humide, en dissolvant l'hydroxyde dans le sel neutre, ou en éliminant l'acide par dialyse, avec deux degrés de polymérisation $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^4$ et $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{66}$, tous deux susceptibles de se combiner aux acides en formant des sels acide et neutre rouge brun, très solubles, et donnant des solutions parfaitement limpides. La dialyse produit une polymérisation de l'oxyde $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^4$, mais ne transforme en aucun cas le sel en hydroxyde : on les appellera *métaoxydes*.

Entre ces deux séries, il y a plus qu'une différence de condensation, car, outre des propriétés physiques complètement différentes, les actions, qui, dans la deuxième série, font passer d'une condensation à une autre 15 fois plus forte, ne permettent pas de transformer le composé de Péan de Saint-Gilles $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{44}$, 4HCl en celui de Graham $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{66}$, 4HCl ; il y a une véritable isomérisation analogue à celle des sels verts et violets de chrome.

Ferrites. — L'hydrate ferrique fournit, en combinaison avec les oxydes métalliques, de véritables sels $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{MO}$, qu'on appelle les *ferrites* et qui seront décrits plus loin.

Hydrates de sesquioxyde de fer. — $2\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ (⁴⁸⁴). — Ce composé s'obtient en chauffant un mélange de sel ferrique et d'alcali pendant une centaine d'heures à 100° ; on obtient par dessiccation entre 50° et 100° une poudre rouge ($D = 4,545$), soluble dans l'acide chlorhydrique et bien plus lentement dans l'acide nitrique.

— $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Brunck et Gräbe (⁴⁸⁵) l'ont trouvé cristallisé comme le fer spéculaire, dans le produit de l'attaque d'une chaudière en fonte par de la soude ; $D = 2,91$. Il est inattaquable par les acides azotique et sulfurique étendus, et est dissous lentement par l'acide chlorhydrique froid ; il perd son eau vers 200°. Roussin (⁴⁸⁶) l'a obtenu cristallisé par l'action de la potasse concentrée à chaud sur les nitrosulfures de fer ou sur le nitroprussiate de potassium. Cet hydrate prend, entre 16° et 22°, après un séjour de 67 heures dans une atmosphère saturée d'humidité, une quantité d'eau correspondant à $\text{Fe}(\text{OH})^6$, mais l'hydratation continue jusqu'à correspondre, après 192 jours, à $\text{Fe}^2\text{O}^3, 11\text{H}^2\text{O}$ (⁴⁸⁷).

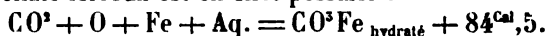
Rousseau et Bernheim (⁴⁸⁹) ont obtenu par l'action, à 1100°, de l'hydrate ferrique sec sur CO^2Na^2 des lamelles d'un rouge violet, dans lesquelles il y a des molécules en nombre égal d'eau et d'oxyde ferrique, si on néglige cette circonstance qu'une partie de l'eau est remplacée par de la soude. On l'a encore préparé (G. Rousseau) en faisant agir de l'eau bouillante sur

Chem. Soc. (2); 4-69-1866. — (⁴⁸⁵) BRUNCK et GRÄBE. Ber. Chem. Gesell. 13-725-1880. — (⁴⁸⁶) ROUSSIN. An. Ch. Ph. (5); 52-285-1858. — (⁴⁸⁷) CROSS. Chem. N. 47-259-1885. — (⁴⁸⁸) TOMMASI et PELLIZZARI. B. Soc. Ch. (2); 37-196-1882. — (⁴⁸⁹) ROUSSEAU et BERNHEIM. C. R. 106-1530-1888. — (⁴⁹⁰) G. ROUSSEAU. C. R. 113-542-1891. — (⁴⁹¹) MECK. Jahresh.

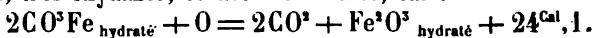
l'oxychlorure $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁹⁰⁾, ou en versant (Muck) dans du sulfate ferreux à l'ébullition un mélange de carbonate et d'hypochlorite de soude ⁽⁴⁹¹⁻⁴⁹³⁾.

— $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. — C'est la composition de l'hydrate ferrique desséché dans le vide et de la rouille. Wittstein ⁽⁴⁹⁴⁾ a prétendu qu'on pouvait l'obtenir cristallisé en abandonnant longtemps à lui-même l'oxyde ferrique. Van Bemmelen et Kloblie ⁽⁴⁹⁵⁾ nient que le produit obtenu soit cristallisé, et qu'il constitue même un hydrate défini.

La formation de la rouille est un phénomène complexe. L'eau pure et l'oxygène sec sont sans action sur le fer, mais l'eau aérée le rouille, et l'acide carbonique joue un rôle important dans le phénomène; la formation de carbonate ferreux est en effet possible :



Celui-ci, très oxydable, se détruit ensuite, car :



Il se forme en outre toujours des sels ammoniacaux.

— $3\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. — Muck l'obtient en ajoutant du sulfate ferrique basique à de la potasse en fusion.

— $\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. — Muck l'a obtenu à froid par le même procédé qui lui a donné $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$, et Weltzien ⁽⁴⁹⁶⁾, en traitant par la potasse le produit obtenu dans l'action de l'eau oxygénée sur le sulfate ferreux, et séchant à 100°.

L'hydrate, précipité d'une solution étendue de chlorure ferrique par l'ammoniaque, lavé et séché sur l'acide sulfurique, renferme, même après 3 mois, 13,6 pour 100 d'eau; lavé à l'alcool puis à l'éther, le même précipité renferme, après 2 mois de dessiccation dans les mêmes conditions, une quantité d'eau qui correspond à $\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$, et dont la moitié est éliminable à 100° ⁽⁴⁹⁷⁾.

— $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. — C'est l'hydrate normal $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ ⁽⁴⁹⁸⁻⁴⁹⁹⁾. Hampe ⁽⁵⁰⁰⁾ a mesuré, aux différentes températures comprises entre 0° et 100°, quelle était la composition de l'oxyde précipité du perchlore. Il a trouvé :

Températures.	0°	20°	25°	30°	40°	60°	80°	100°
Fe^2O^3	54,6	51,4	50,4	46,1	»	66,2	70,1	»
H^2O	45,4	48,6	49,6	53,9	»	33,8	29,9	»

Les températures de 40° et 100° donnent des quantités d'oxyde variant pour la première, entre 43,9 et 52,2 et pour la seconde, entre 72,5 à 92,7; ces sauts brusques sont en relation avec les états multiples et l'aspect des oxydes obtenus (V. plus haut).

— $\text{Fe}^2\text{O}^3, 4\text{H}^2\text{O}$. — Spring ⁽⁵⁰¹⁾ l'obtient en précipitant à froid une

20-287-1867. — ⁽⁴⁹²⁾ SCHAFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 51-177-1844. — ⁽⁴⁹³⁾ FRICKINGER. Rep. für Pharm. (2)-44-158. — ⁽⁴⁹⁴⁾ WITTSTEIN. Viertel. f. Pharm. 2-277-1855. — B. Soc. Ch. (3)-10-669-1895. — ⁽⁴⁹⁵⁾ BEMMELEN et E. A. KLOBLIE. J. prakt. Chem. (2)-46-497-1892. — ⁽⁴⁹⁶⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 138-129-1866. — ⁽⁴⁹⁷⁾ BRESCHT. J. prakt. Chem. (2)-3-275-1874. — ⁽⁴⁹⁸⁾ WITTSTEIN. Viertel j. f. Pharm. 2-572-1853. — ⁽⁴⁹⁹⁾ LIMBENGER. Viertel j. f. Pharm. 2-572-1853. — ⁽⁵⁰⁰⁾ HAMPE. Chem. Centr. Bl. 2-906-1889. — ⁽⁵⁰¹⁾ W. SPRING. Rec. Pays-Bas. 17-222; B. Soc. Ch. (3)-24-87-1899. — ⁽⁵⁰²⁾ RUFF. Ber.

solution étendue de chlorure ou de sulfate ferrique par l'ammoniaque, et abandonnant le précipité à la dessiccation à l'air libre : c'est un corps vitreux qui perd de l'eau quand on le dessèche au-dessus d'acide sulfurique.

Otto Ruff⁽⁵⁰³⁾ a examiné l'influence de la pression sur les transformations de l'hydrate ferrique précipité. Son appareil se composait d'un bloc d'acier présentant une cavité doublée en cuivre et fermée par une vis. Il plaçait dans la cavité l'oxyde et l'eau (pure ou mélangée de divers sels). En tournant la vis, on pouvait exercer une pression de 5000 atmosphères, puis on maintenait l'appareil pendant plusieurs jours à des températures constantes pouvant aller jusqu'à 100°. L'hydrate rouge colloïdal s'est ainsi transformé en 20 jours en Limonite $\text{Fe}^2\text{O}^3, 1,5\text{H}^2\text{O}$, en opérant au-dessous de 42°,5; entre 42°,5 et 62°,5 c'est la Goëthique qui prend naissance, enfin, au-dessus de 62°,5, il se forme de l'Hydrohémématite $\text{Fe}^2\text{O}^3, 0,5\text{H}^2\text{O}$.

La précipitation des hydrates de fer peut être empêchée par certaines matières organiques^(502 a-502 l). Roskowski⁽⁵⁰³⁾ a examiné, à ce point de vue, des alcools, des phénols, des acides, des cétones, des aldéhydes, des hydrates de carbone, enfin 33 combinaisons cyanées diverses. Les résultats varient avec le sel métallique employé. Quant à la facilité d'empêcher la précipitation, elle paraît augmenter avec le nombre des oxyhydriles contenus dans la substance organique employée : elle est donc surtout notable chez les alcools d'atonicité élevée, on en peut dire autant des acides. Les acides à fonction simple ne l'empêchent pas.

Thermochimie. $\text{Fe}^2 + \text{O}^3 = \text{Fe}^2\text{O}^3_{\text{anhydre (400°)}} + 197^{\text{Cal}},7$ ou $65^{\text{Cal}},9 \times 5$
 $\text{Fe}^2 + \text{O}^3 + \text{eau} = \text{Fe}^2\text{O}^3_{\text{hydraté (précipité par les alcalis)}} + 195^{\text{Cal}},1$ ou $64^{\text{Cal}},4 \times 3$
 $2\text{FeO}_{\text{hydraté}} + \text{O} = \text{Fe}^2\text{O}^3 + 55^{\text{Cal}},5.$

Anhydride ferrique FeO^3 . — Ce composé n'est pas connu non plus que son hydrate FeO^3H^2 , mais ses combinaisons avec la potasse, la baryte, la strontiane peuvent être obtenues. Frémy, qui a découvert ces substances, a déterminé la formule de l'acide constituant, en mesurant l'oxygène qui se dégage et le sesquioxyde de fer qui se dépose, quand on décompose le ferrate de potassium par la chaleur. J. de Mollins a confirmé la formule FeO^3 par l'analyse du ferrate de baryum, en déterminant la quantité d'iode que ce sel peut mettre en liberté d'après l'équation :

$2\text{FeO}^3\text{Ba} + 8\text{KI} + 16\text{HCl} = 2\text{BaCl}^2 + 8\text{KCl} + 2\text{FeCl}^3 + 8\text{H}^2\text{O} + 4\text{I}^2.$
 Il a en outre mesuré l'oxygène mis en liberté sous l'action de l'acide nitrique⁽⁵⁰⁴⁾.

Chem. Gesell. **34**-3417-3450-1901; B. Soc. Ch. (5)-**28**-231-1902. — ^(502 a) AUBEL et RAMBOUR. An. Chem. Pharm. Lieb. **5**-177-1895. — ^(502 b) SPILLER. J. prakt. Chem. **73**-39-1858. — ^(502 c) LÖWE. Z. anal. Chem. **9**-20-1870. — ^(502 d) PULS. J. prakt. Chem. **15**-85-1859. — ^(502 e) GROTHE. J. prakt. Chem. **92**-175-1864. — ^(502 f) PIRUNI. C. R. **45**-349-1857. — ^(502 g) WEITH. Ber. Chem. Gesell. **9**-342-1876. — ^(502 h) STADELER et KRAUSE. Jahresb. **5**-746-1854. — ^(502 i) CLAUS. J. prakt. Chem. **4**-63-1871. — ^(502 j) DOSSIOS. An. Chem. Pharm. Lieb. **146**-174-1868. — ^(502 k) HOFMEISTER. An. Chem. Pharm. Lieb. **189**-6-1877. — ^(502 l) KARLBERG. Z. ph. Chem. **17**-577-1895. — ⁽⁵⁰³⁾ ROSKOWSKI. Z. anorg. Chem. **14**-1-20-1897; B. Soc. Ch. (5)-**18**-692-1897. — ⁽⁵⁰⁴⁾ J. DE MOLLINS. Ber. Chem. Gesell. **4**-626-1871. —

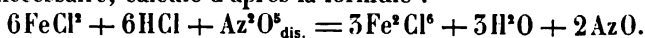
Hyperoxydes de fer. — On a signalé d'autre part la formation d'un oxyde de formule FeO^3 ou Fe^2O^3 , en particulier dans l'action oxydante de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium en présence du sulfate ferreux. La première formule résulte de l'action de l'oxygène sur le sulfate ferreux en présence d'une solution alcaline concentrée d'acide arsénieux⁽⁵⁰⁸⁻⁵⁰⁷⁾.

Oxyfluorures de fer. — L'ammoniaque produit, dans les dissolutions de fluorure ferrique, un précipité jaune d'oxyfluorure⁽⁵¹⁰⁾.

Oxychlorures de fer. — Il existe 2 séries d'oxychlorures de fer : l'une est formée de composés insolubles⁽⁵⁰⁸⁻⁵⁰⁹⁾, l'autre de combinaisons solubles⁽⁵¹¹⁾.

Si on abandonne longtemps à l'air une dissolution de chlorure ferreux, il s'y dépose peu à peu une poudre jaune rouge, qui est un mélange ou une combinaison renfermant du fer, de l'oxygène et du chlore. Le chlorure ferrique abandonné, dans les mêmes conditions, une poudre brune qui correspond à $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 6\text{Fe}^2\text{O}^3, 9\text{H}^2\text{O}$, celle-ci se transformerait par calcination à l'air en $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 3\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$.

Béchamp⁽⁵¹²⁾ et Ordway⁽⁵¹³⁾ ont préparé des matières, dont ils ont fait des oxychlorures, en dissolvant de l'oxyde ferrique dans du chlorure ferrique; plus récemment, Wyruboff et Verneuil ont avancé, par analogie avec les circonstances de production du chlorhydrate céréso-cérique, qu'on était en présence de composés analogues du fer. Voici les résultats obtenus par Béchamp : Dans la préparation du chlorure ferrique par l'action de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique sur le chlorure ferreux, il arrive, quand la quantité d'acide chlorhydrique est trop faible, qu'on obtient un dépôt insoluble jaune, remarquable par l'énergie avec laquelle il retient le chlore; ce composé, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, renferme $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{Fe}^2\text{O}^3$; en présence de l'eau, il donne naissance à un produit encore plus basique $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 17\text{Fe}^2\text{O}^3$; après 24 heures de contact avec l'ammoniaque, le précipité devient $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 144\text{Fe}^2\text{O}^3$, et après ébullition avec le même liquide, il renferme encore 0,85 p. 100 de perchlorure. Ces résultats correspondent à une opération où on avait employé un peu plus du tiers de l'acide chlorhydrique nécessaire, calculé d'après la formule :



Si on fait varier la température et la quantité d'acide chlorhydrique, la composition du précipité varie.

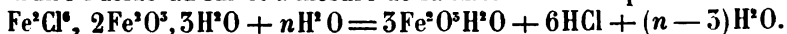
Si l'on chauffe à 100° une dissolution neutre très étendue de chlorure ferrique, la liqueur de jaune devient rouge, puis louche. Après un quart

⁽⁵⁰⁶⁾ MANCHOT et O. WILHEMS. Ber. Chem. Gesell. **34**-2479-2490-1901. — ⁽⁵⁰⁸⁾ MANCHOT et GLASER. Z. anorg. Chem. **27**-420-452-1901. — ⁽⁵⁰⁷⁾ MANCHOT et HERTZOG. Z. anorg. Chem. **27**-597-420-1901; B. Soc. Ch. (5)-**28**-406-1902. — ⁽⁵⁰⁹⁾ PETTENKOFER. Rep. für Pharm. **2**-**41**-289-1892. — ⁽⁵⁰⁰⁾ PHILLIPS. Ph. Mag. (5)-**2**-75-1855. — ⁽⁵¹⁰⁾ SCHEERER KESTNER. An. Ch. Ph. (3)-**68**-471-1865. — ⁽⁵¹¹⁾ WITTSTEIN. Rep. für Pharm. (2)-**31**-50-1887. — ⁽⁵¹²⁾ BÉCHAMP. An. Ch. Ph. (5)-**57**-296-1859. — ⁽⁵¹³⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-**26**-197-1858. — ⁽⁵¹⁴⁾ ROUS-

d'heure, il se produit un précipité jaune qui a pour composition $2\text{Fe}^2\text{Cl}^6$, $25\text{Fe}^2\text{O}^3$, $41\text{H}^2\text{O}$. Si l'on dissout de l'hydrate ferrique dans de l'acide chlorhydrique jusqu'à saturation, il s'en dissout de grandes quantités. Il est assez difficile de fixer la limite, car la dissolution, très rapide au début, se ralentit très vite : Béchamp n'a pu dépasser la composition Fe^2Cl^6 , $20\text{Fe}^2\text{O}^3$, Ordway a été jusqu'à Fe^2Cl^3 , $23\text{Fe}^2\text{O}^3$. Si l'on n'atteint pas Fe^2Cl^6 , $10\text{Fe}^2\text{O}^3$, on obtient des liqueurs qui, évaporées à siccité à 40° , donnent des matières solubles ; au delà il y a modification, car le produit de l'évaporation n'est plus entièrement soluble. On sait que Graham, Wyruboff et Verneuil ont obtenu des matières solubles encore plus riches en oxyde.

Les dissolutions des oxychlorures ferriques ont une réaction acide ; elles ne se troublent pas par l'addition d'eau ou d'alcool, ni par l'ébullition, mais l'addition d'un sel ou d'acide chlorhydrique donne immédiatement un précipité. Il semble que les matières précédentes sont des mélanges d'un petit nombre de substances plus simples (Wyruboff et Verneuil) ; aucune n'est cristallisée.

Oxychlorures cristallisés. — Rousseau⁽⁵¹⁴⁾ a obtenu ces composés par l'action de l'eau liquide ou en vapeur sur le chlorure à des températures comprises entre 160° et 400° . Si l'on emploie des dissolutions renfermant moins de 30 pour 100 de chlorure (Krecke), la décomposition ne fournit que des oxychlorures amorphes ou de l'oxyde cristallisé. Rousseau a opéré sur des dissolutions renfermant plus de 80 pour 100 de perchlorure en détruisant au fur et à mesure l'acide chlorhydrique produit par du marbre. En tube scellé, à 200° , il se forme Fe^2Cl^6 , $2\text{Fe}^2\text{O}^3$, $3\text{H}^2\text{O}$ en prismes orthorhombiques rouge brun et d'un vif éclat. L'eau bouillante (120 heures) les change par épigénie en Goëthite, à condition de détruire l'acide au fur et à mesure de sa mise en liberté par du marbre :



Entre 225° et 280° , il se forme des lamelles d'un rouge brun : $2\text{Fe}^2\text{O}^3$, Fe^2Cl^6 ; enfin entre 300° et 340° , on obtient des lamelles d'un noir brunâtre : $3\text{Fe}^2\text{O}^3$, Fe^2Cl^6 .

Ces oxychlorures anhydres sont difficilement solubles dans les acides minéraux étendus. La vapeur d'eau, en agissant sur le chlorure ferrique, fournit les mêmes produits anhydres aux mêmes températures⁽⁵¹⁵⁾. à la condition de détruire le gaz chlorhydrique formé sans toucher au perchlorure. A des températures supérieures, Rousseau n'a pas pu préparer d'oxychlorures plus riches en oxyde.

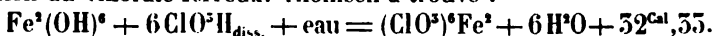
Hypochlorite de fer. — Il ne se produit pas dans l'action de l'acide hypochloreux sur l'oxyde de fer hydraté, ni dans l'action du chlore ; il semble qu'on l'a entrevu dans l'action de l'acide hypochloreux sur le perchlorure de fer.

Chlorate ferreux $(\text{ClO}^3)^2\text{Fe}$. — On ne le connaît qu'à l'état de

SEAC. C. R. 110-1032-1891 ; 113-542-1891. — ⁽⁵¹⁵⁾ G. ROUSSEAU. C. R. 116-188-1893. —

dissolution incolore qu'on obtient par double décomposition entre le chlorate de baryum et le sulfate ferreux. Il est très instable et se décompose en donnant un liquide brun et acide par suite de la formation de perchlorure de fer et de chlorate ferrique ⁽⁵¹⁶⁾.

Chlorate ferrique $(ClO^2)^6Fe^2$. — Il paraît se former dans l'action du chlore sur l'oxyde de fer en suspension dans l'eau, ou dans la décomposition du chlorate ferreux. Thomsen a trouvé :



Perchlorate ferreux. — On l'obtient dissous par action du perchlorate de baryum sur le sulfate ferreux ⁽⁵¹⁷⁾, ou par l'action du fer sur l'acide perchlorique ⁽⁵¹⁸⁾.

Il forme de petits cristaux verdâtres, très déliquescents, qui se colorent peu à peu à l'air : ils renferment 6 molécules d'eau qu'ils ne perdent pas à 100°; à une température plus élevée, le sel se décompose. Projeté sur des charbons, il déflagre. Sa dissolution s'altère à l'air en laissant déposer un perchlorate ferrique basique.

Perchlorate ferrique $(ClO^4)^6Fe^2$. — Il s'obtient en dissolvant de l'hydrate ferrique dans de l'acide perchlorique; il n'a pas été obtenu cristallisé Michaëlis.

Oxybromures ferriques. — Le bromure ferrique dissout l'hydrate ferrique gélatineux aussi facilement que le perchlorure. Après trois mois de contact, Béchamp a trouvé dans la liqueur le rapport correspondant à la formule $Fe^2Br^6, 14 Fe^2O^3$. Ordway dissout l'hydroxyde dans une quantité insuffisante d'acide bromhydrique. Loëvig a obtenu aussi des oxybromures en évaporant des dissolutions aqueuses de bromure ferrique, ou en les précipitant par une quantité insuffisante d'alcali, enfin en oxydant à l'air du bromure ferreux.

Les dissolutions d'oxybromures sont rouge foncé ; elles possèdent un pouvoir colorant aussi grand que celles des oxychlorures.

Bromate ferreux. — Il s'obtient en dissolvant à refus le carbonate ferreux dans l'acide bromique. En évaporant dans le vide, il se sépare des octaèdres réguliers qui se décomposent facilement en laissant un sous-sel ferrique.

Le bromate de potassium ne précipite pas le chlorure ferreux ; quant à l'action sur le sulfate ferreux, elle fournit un précipité brun rouge de sulfate basique qui se dissout dans une plus grande quantité d'eau ; la liqueur renferme en outre du brome ⁽⁵²⁰⁾.

Bromate ferrique. — L'hydrate ferrique récemment précipité se dissout dans l'acide bromique étendu, mais la dissolution, évaporée dans le vide, devient sirupeuse sans laisser déposer de cristaux. Au bain-marie tout se prend en une masse que l'eau dissout partiellement en lais-

⁽⁵¹⁶⁾ WÄCHTER. J. prakt. Chem. 30-521-1845. — ⁽⁵¹⁷⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. (2)-46-305-1834. — ⁽⁵¹⁸⁾ Roscoe. An. Chem. Pharm. Lieb. 124-555-1862. — ⁽⁵²⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph.

sant un résidu de bromate basique $5\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Br}^2\text{O}^5, 5\text{H}^2\text{O}$ (Rammelsberg).

Iodate ferreux. — La dissolution du fer dans l'acide iodique fournit par ébullition un précipité blanc⁽⁵²¹⁾. La précipitation du sulfate ferreux par l'iodate de potassium donne un produit blanc jaunâtre, peu soluble dans l'acide azotique, décomposable par la chaleur, soluble dans un excès de sulfate en donnant une liqueur qui laisse déposer à chaud un iodate ferrique basique, pendant que de l'iode est mis en liberté⁽⁵²²⁻⁵²⁴⁾. La précipitation du chlorure ferreux fournit une substance qui renferme du chlore (Simon).

Iodate ferrique $\text{I}^2\text{O}^5, \text{Fe}^3\text{O}^3$. — A. Ditte⁽⁵²⁵⁾ l'a préparé en mélangeant deux dissolutions bouillantes d'un sel ferrique et d'un iodate alcalin : on a ainsi un précipité brun amorphe, insoluble dans l'acide azotique bouillant étendu de son volume d'eau. On l'obtient en très petits cristaux, et avec une très grande difficulté, par l'action d'une dissolution nitrique de nitrate de fer sur de l'iodate de sodium, les liqueurs étant étendues et chaudes. Le précipité se redissout à mesure qu'il se forme, et par évaporation il se sépare de nouveau. C'est une matière inaltérable à l'air, décomposable par la chaleur.

En chauffant avec de l'acide azotique en excès un mélange de chlorure ferreux et d'iodate alcalin, on obtient un précipité jaune léger. Si on n'emploie qu'une petite quantité d'acide nitrique, on obtient $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{I}^2\text{O}^5$, sous la forme d'un précipité rouge. Un excès d'iodate de potassium donne avec une solution d'alun ferrique un précipité jaune : $2\text{I}^2\text{O}^5, \text{Fe}^3\text{O}^3, 8\text{H}^2\text{O}$, qui brunit peu à peu à l'air en perdant de l'iode. Rammelsberg a enfin indiqué des matières amorphes qui auraient pour composition $5\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{I}^2\text{O}^5, 15\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{I}^2\text{O}^5, 8\text{H}^2\text{O}$. Bell⁽⁵²⁶⁾ a préparé l'iodate normal $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{I}^2\text{O}^5$.

Periodate ferreux. — Benckiser⁽⁵²⁷⁾ l'aurait obtenu sous la forme d'une poudre d'un blanc jaunâtre, soluble dans l'acide azotique concentré, en précipitant un sel ferreux par du periodate de potassium. Rammelsberg nie l'existence de ce composé qui serait, d'après lui, le sel ferrique.

Periodate ferrique $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{I}^2\text{O}^7 + 22\text{H}^2\text{O}$. — Cette formule est celle du produit brun jaune obtenu en précipitant un sel ferrique par du periodate de potassium (Rammelsberg, *loc. cit.*).

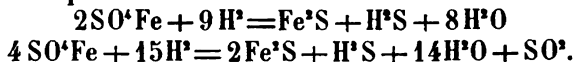
Combinaisons du fer avec le soufre. — Elles ne correspondent pas à celles obtenues avec l'oxygène. Si on connaît des composés correspondant à FeO et $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Fe}^3\text{O}^4$, c'est parce qu'on les a cherchés avec soin : encore n'est-on pas sûr de l'existence du dernier ; en tout cas, ces matières sont loin d'avoir l'importance des composés oxydés. Au con-

Chem. Pogg. 55-68-1842. — (521) CONNELL. N. Edimb. Phil. Journal 2-72. — (522) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 44-559-1838. — (523) GEIGER. Mag. Pharm. 9-252. — (524) PLESCHEL. Handbuch der Chemie Gmelin. 3-246. — (525) DITTE. An. Ch. Ph. (6)-21-157-1890. — (526) BELL. Pharm. J. (3)-1-624. — (527) BENCKISER. An. Chem.

traire, le bisulfure est un corps très répandu, bien cristallisé, auquel rien ne correspond parmi les oxydes. On peut en dire autant du composé Fe^7S^8 qui cristallise très bien. Enfin on admet l'existence de trois matières assez mal caractérisées : Fe^8S , Fe^2S , et Fe^4S^3 , auxquelles on peut ajouter FeS^2 , qui n'est connu qu'à l'état de combinaison.

Sous-sulfure de fer Fe^8S (⁵²⁸). — Quand on fait passer au rouge de l'hydrogène sur du sous-sulfate ferrique $2\text{Fe}^3\text{O}^3, \text{SO}^2$, il se forme de l'eau, du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Le produit qui reste (environ 60 pour 100 du poids du sulfate employé) est une poudre d'un gris foncé et d'un éclat métallique terne; il renferme les proportions de fer et de soufre qui correspondent à la formule. Quand on l'attaque par un acide étendu, il se comporte comme le mélange $7\text{Fe} + \text{FeS}$.

Sous-sulfure de fer Fe^2S . — Si, dans la préparation précédente, on remplace le sulfate ferrique par du sulfate ferreux, les produits qui distillent sont les mêmes : au début, de l'eau et du gaz sulfureux, puis de l'acide sulfhydrique (Arfvedson). La réaction peut se représenter par l'une des deux équations :



Le poids de sulfure obtenu est sensiblement celui qui leur correspond.

D'autre part, Kopp a signalé l'existence d'un sulfure double $2\text{Fe}^2\text{S}, \text{Na}^2\text{S}$ (⁵²⁹).

Berthier, utilisant une remarque de Berzélius sur la solubilité du fer dans son monosulfure fondu, a chauffé dans un creuset de charbon 5 parties de monosulfure avec 3 parties de fer : par refroidissement, la matière se sépare en deux couches ; la plus légère est du monosulfure pur, au milieu duquel on aperçoit quelquefois des grains de métal ; quant à la plus lourde, c'est une masse homogène, qui renferme 2,5 pour 100 de soufre. On ne peut donc pas désulfurer par ce moyen le monosulfure.

Le sulfure Fe^2S obtenu à partir du sulfate ferreux a le même aspect que le sulfure Fe^8S ; traité à chaud par l'hydrogène sulfuré, il se transforme comme lui en pyrite magnétique.

Sous-sulfure de fer Fe^4S^3 . — Obtenu par A. Gautier et Hallopeau (⁵³⁰) en chauffant le fer à 1300° - 1400° dans la vapeur de sulfure de carbone. Masse cristalline d'un gris jaunâtre à éclat bronzé; $D = 6,957$; Dureté = 3 à 4; un peu plus magnétique que FeS , inaltérable à l'air, et qui s'oxyde difficilement, même au rouge.

MONOSULFURE DE FER $\text{FeS} = 87,96$ (Fe : 63,55; O : 36,45)

État naturel. — C'est la *Trolite* des météorites. On le rencontre aussi dans les mines de houille où sa présence est dangereuse, parce que,

Pharm. Lieb. 17-270-1836. — (⁵²⁸) ARVFEDSON. An. Ph. Chem. Pogg. 1-72-1824. — (⁵²⁹) KOPP. An. Ch. Ph. (3)-48-97-1856. — (⁵³⁰) GAUTIER et HALLOPEAU. C. R. 108-

au contact de l'air humide, il se transforme en sulfate avec une élévation de température suffisante pour amener des inflammations (Berzélius). Il est le plus souvent mélangé avec la pyrite. Berthier a trouvé au Brésil une pyrite presque entièrement formée de monosulfure, et semblant provenir de la réduction du sulfate ferreux par des matières organiques : il est quelquefois cristallisé. En combinaison avec le sulfure de cuivre, il constitue la *Cuivre panaché*.

Préparation. (*Voie sèche*). — I. Sidot⁽⁵³¹⁾ l'a obtenu cristallisé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde salin de fer à température élevée. Il se dégage d'abord de l'eau et de l'acide sulfurique ; si l'on chauffe ensuite plus fort, il reste des cristaux hexagonaux noirs ou jaunes. R. Lorenz obtient le même résultat en attaquant du fer pur au rouge sombre par l'hydrogène sulfuré⁽⁵³²⁾.

II. On le prépare ordinairement en attaquant le fer au rouge par du soufre. Si on emploie des lames de métal, au rouge blanc la combustion se produit ; si on fait alors distiller le soufre en excès, le sulfure qui se détache des lames de fer est soluble dans les acides sans laisser de résidu et sans dégagement d'hydrogène : le fer et le soufre s'y trouvent donc dans les mêmes proportions que dans le sulfate ferreux. Mais si, comme on le fait d'ordinaire, on opère à une température suffisante pour fondre le sulfure qui se forme, la substance obtenue peut renfermer un excès de fer à l'état de sous-sulfure ; il s'attaque alors bien par les acides, mais fournit une proportion d'hydrogène qui peut aller à la moitié du gaz. Si au contraire on élimine par l'excès de soufre, le produit s'attaque mal aux acides, en laissant un résidu de soufre (Berzélius).

Donc, à moins de précautions spéciales, l'attaque du fer par le soufre ne fournit pas le composé FeS, et les plaques du commerce ne correspondent pas en général à cette formule. La fonte ne convient pas pour cette préparation. Suivant H. Warren, le soufre fondu avec un grand excès de fer fournirait FeS seul, comme le prouve la dissolution électrolytique⁽⁵³³⁾.

III. La pyrite FeS², chauffée au rouge vif, perd du soufre, surtout dans l'hydrogène, et fournit encore du protosulfure ; le mélange en proportions convenables de fer et de pyrite donne le même résultat⁽⁵³⁴⁻⁵³⁶⁾.

IV. Les sulfures inférieurs, chauffés avec du soufre, engendrent aussi FeS⁽⁵³⁷⁻⁵³⁸⁾.

V. Les oxydes de fer, en particulier l'oxyde des battitures, peuvent remplacer le fer ou les sels de fer à acide volatil⁽⁵³⁹⁾.

VI. Le sulfate ferreux peut être réduit par le charbon ou même par le soufre (Stolba).

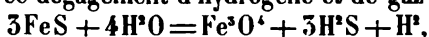
806-1889. — ⁽⁵³¹⁾ SIDOT. C. R. **66**-1257-1868. — ⁽⁵³²⁾ LORENZ. Ber. Chem. Gesell. **24**-1504-1891. — ⁽⁵³³⁾ WARREN. Chem. N. **58**-177-1888. — ⁽⁵³⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **5**-535-1825. — ⁽⁵³⁵⁾ PLATTNER. An. Ph. Chem. Pogg. **47**-369-1839. — ⁽⁵³⁶⁾ SCHAFFGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-533-1840. — ⁽⁵³⁷⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **124**-342-1864. — ⁽⁵³⁸⁾ EVAÏN. An. Ch. Ph. (2)-**25**-106-1824. — ⁽⁵⁴⁰⁾ CAVAZZI. Chem. Centr. Bl. **18**-888-1887. —

VII. Enfin la sulfuration de la limaille de fer peut être obtenue par le sulfure de carbone en vapeurs ⁽⁵⁴⁰⁾.

VIII. L'union directe du soufre et du fer peut être obtenue (Spring) par des compressions successives à 6500 atmosphères, d'un mélange de limaille de fer et de soufre en fleurs. Le produit obtenu, à cassure homogène, se dissout dans les acides étendus en dégageant régulièrement de l'hydrogène sulfuré. Avec un excès de soufre on obtient des polysulfures inattaquables par les acides ⁽⁵⁴¹⁾.

Propriétés. — Substance jaune, métallique, cassante et magnétique. Celui qui provient du bisulfure de fer est gris foncé, non attirable à l'aimant. Il est indécomposable par la chaleur seule, même au rouge blanc, et irréductible par l'hydrogène et le charbon. Fondu avec du fer, il se sépare de la majeure partie de celui-ci pendant le refroidissement et l'on obtient un double culot que l'on divise aisément par un choc (Berthier). Chauffé avec du charbon et des carbonates terreux, des silicates, notamment celui de manganèse, il est décomposé; en métallurgie on se fonde sur cette propriété pour empêcher le soufre du combustible de passer dans le métal, en employant un excès de castine. A l'air, il se transforme à chaud en soufre et oxyde de fer, qui s'oxydent en donnant de l'oxyde ferrique et du gaz sulfureux; à froid, il ne se forme que des traces d'acide sulfurique ⁽⁵⁴²⁾.

Les acides chlorhydrique et sulfurique l'attaquent en dégageant de l'hydrogène sulfuré, sans dépôt de soufre. L'acide azotique le dissout avec formation d'oxyde azotique. La vapeur d'eau le transforme à chaud en oxyde salin avec dégagement d'hydrogène et de gaz sulfhydrique.



la réaction n'est jamais complète ⁽⁵⁴³⁾.

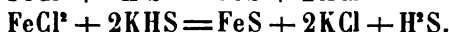
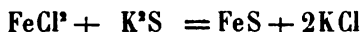
Le chlore ne l'attaque pas à froid; mais, à chaud, il distille un mélange de chlorure de soufre et de perchlorure de fer ⁽⁵⁴⁴⁾.

Avec le protoxyde de plomb en excès, tout le soufre s'en va à l'état d'acide sulfureux, il reste du plomb métallique et de l'oxyde ferreux ⁽⁵⁴⁵⁾; avec moins de litharge, il se forme en outre du sulfure de plomb. La chaux et la baryte se comportent de la même manière, mais la masse est moins fusible ⁽⁵⁴⁶⁾. Avec le carbonate de soude, on obtient du sulfure de sodium.

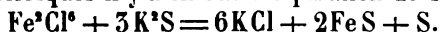
Hydrate de sulfure de fer. — Préparation. — I. Il se produit dans l'action directe du soufre, du fer et de l'eau (*Volcan de Lemery*); si l'on opère à l'air, il y a en même temps oxydation partielle.

II. Les sulfures alcalins, les sulfhydrates, le précipitent des sels ferreux, sous la forme d'une masse noire volumineuse, avec dégagement d'hydrogène sulfuré dans le dernier cas :

⁽⁵⁴¹⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. **16**-1001-1885. — ⁽⁵⁴²⁾ WAGNER. Polyt. J. Dingler. **192**-151-1869. — ⁽⁵⁴³⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**62**-579-1856. — ⁽⁵⁴⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-540-1837. — ⁽⁵⁴⁵⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-**39**-255-1828. — ⁽⁵⁴⁶⁾ BERTHIER. An. Ch.



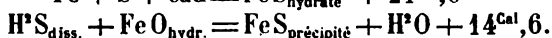
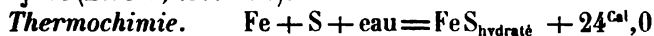
Avec les sels ferriques il y a en outre séparation de soufre.



III. Il s'en produit aussi dans l'action de l'hydrogène sulfuré dissous sur le fer.

Propriétés. — Il est un peu soluble dans l'eau, surtout chaude, en donnant une liqueur d'un vert foncé, beaucoup plus soluble dans les alcalis et surtout dans les sulfures alcalins⁽⁵⁴⁷⁾.

Il se dissout (Berthier) dans deux fois son poids de carbonate sodique fondu : la masse refroidie est noire, cristalline et magnétique. Il est bien plus facilement attaqué que le sulfure anhydre par les acides étendus ; les sels ammoniacaux le dissolvent lentement⁽⁵⁴⁸⁾. L'air l'oxyde facilement, avec mise en liberté de soufre et formation d'oxyde ferrique. Dans la vapeur de sel ammoniac, il fournit un sublimé de chlorure ferreux, et plus loin un dépôt de sel ammoniac et de sulfure de fer anhydre (Lorenz, *loc. cit.*).



Sulfure de fer Fe²S³. — **État naturel.** — C'est la pyrite magnétique naturelle ; mauvais minerai de soufre, puisqu'elle n'en renferme que 39,58 pour 100. Prismes hexagonaux, d'un aspect bronzé, magnétiques. On a proposé les formules de constitution : FeS², 6FeS et Fe²S³, 5FeS ; ce qui est peut-être prématuré, car on ne paraît pas certain de sa composition qui pourrait être Fe²S⁹⁽⁵⁴⁹⁾.

Durocher l'a reproduite, en faisant agir une dissolution de chlorure de fer sur de l'hydrogène sulfuré⁽⁵⁵⁰⁾.

Préparation. — 1° Calcination du bisulfure (Stromeyer)⁽⁵⁵¹⁾ ;

2° Action de l'oxyde de fer sur un excès de soufre ;

3° En traitant le fer au rouge blanc par du soufre, on obtient un produit qui contient le plus souvent un excès de ce dernier.

Sulfure de fer Fe³S⁴. — Stromeyer a décrit ce sulfure, qui correspond à l'oxyde salin.

Sulfure de fer Fe³S⁶. — Rammelsberg^(548 a) l'a obtenu en projetant du soufre sur du fer incandescent : c'est une matière poreuse ; D = 5,067. Pulvérisé et chauffé avec un excès de soufre, il se transforme en Fe²S³.



État naturel. — On le rencontre en combinaison avec le sulfure de cuivre : CuS, Fe²S³ et 3CuS, Fe²S³.

Ph. (2)-33-170-1826. — (547) VAUQUELIN. J. Pharm. Ch. (2)-13-266-1827. — (548) DE CLERMONT. B. Soc. Ch. (2)-34-482-1879. — (548 a) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 121-337-1864. — (549) LINDSTRÖM. Ber. Chem. Gesell. 9-858-1876. — (550) DUROCHER. C. R. 32-825-1851. — (551) BREDBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 17-271-1829. — (552) BRESCUIS. Polyt. J. Dingler 192-

Préparation. — Il se forme quand on chauffe au rouge sombre le bisulfure de fer, ou par l'action, à 100°, de l'hydrogène sulfuré sur le sesquioxyde de fer *hydraté*, car il est sans action sur l'oxyde anhydre (⁵⁵²⁻⁵⁵³).

Propriétés. — Masse d'un gris jaunâtre, inaltérable à l'air, peut être magnétique; D = 4,41. Soluble en partie dans les acides en dégagant de l'hydrogène sulfuré et laissant un résidu de pyrite.

Hydrate de sesquisulfure de fer. — Quand on précipite par des polysulfures ammoniacaux une solution de chlorure ferrique, renfermant du chlore libre ou un hypochlorite, on obtient un précipité floconneux, vert foncé, qui paraît noir après dessiccation et qui renferme $2\text{Fe}^2\text{S}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. Il est soluble en vert dans l'eau ammoniacale (⁵⁵⁴) et se combine avec le sulfure de potassium : c'est donc un sulfure acide (⁵⁵⁵).

Sulfure de fer Fe^2S^2 . — Bucca (⁵⁵⁶) a trouvé ce produit sur le lut d'une cornue à distillation de soufre à Catane sous la forme de tables hexagonales irisées, fortement magnétiques (D = 4,545; Dureté = 5,5).

BISULFURE DE FER $\text{FeS}^2 = 120,02$ (Fe : 46,57; S : 55,45)

État naturel. — Il constitue deux minerais très répandus : 1° La *pyrite jaune* ou pyrite martiale, cubique, le plus souvent en masse d'un jaune doré tirant parfois sur le vert. On la trouve dans les terrains ignés en amas cristallins ou fibreux; elle est très dure et fait feu au briquet. D = 4,55 à 5,2.

2° La *pyrite blanche* (sperkise ou marcassite), orthorhombique (106° 2'); se rencontre dans les couches sédimentaires à l'état de dépôts ou d'imprégnations. D = 4,66 à 4,88. Le rapport des densités des deux variétés est le même que pour les deux variétés de soufre cristallisé (Wöhler).

Reproduction — La pyrite jaune étant un minerai de filon, il y a lieu d'attribuer sa formation à des émanations minéralisantes :

1° Si l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur du sesquioxyde de fer anhydre, à une température inférieure au rouge sombre, on obtient finalement du bisulfure. Si l'on agit sur le carbonate ferreux on obtient une épigénie et, à température plus haute, de la pyrite magnétique.

2° Le fer, chauffé doucement avec un excès de soufre, donne du bisulfure (Rammelsberg).

3° Wöhler l'a reproduite en chauffant au bain de sable un mélange d'oxyde de fer, de soufre et de sel ammoniac (⁵⁵⁶).

4° Il s'en forme quand on fait agir CS^2 en vapeur sur l'oxyde ferrique.

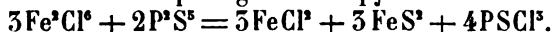
125-1869. — ⁵⁵⁵ WRIGHT, J. Chem. Soc. **43**-156-1885. — ⁵⁵⁴ PRIESTON, Chem. N. **30**-159-1874. — ⁵⁵⁵ SCHNEIDER, An. Ph. Chem. Pogg. **136**-460-1869; **138**-299-604-1869. — ⁵⁵⁶ BUCCA, Z. Kryst. **25**-598. — ⁵⁵⁶ WÖHLER, An. Ph. Chem. Pogg. **37**-258-1856. — ⁵⁵⁷ SCHLAGENHAFFEN, J. Pharm. Ch. **5**-34-175-1858. — ⁵⁵⁸ GLETTNER, An. Chem. Pharm.

5° Dans l'action de l'anhydride sulfureux sur le fer, il y a formation simultanée de sulfate et de sulfite ferreux⁽⁵⁶⁸⁾.

6° Deville a obtenu ce sulfure en fondant du sulfure de potassium, du soufre en excès et du sulfure de fer.

7° Il s'en forme dans certaines décompositions lentes produites par la pile.

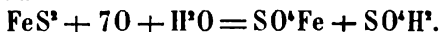
8° F. Glatzel⁽⁵⁶¹⁾ l'obtient cristallisé, en chauffant au bain de sable, puis à feu nu, dans une cornue de grès, du chlorure ferrique anhydre avec du pentasulfure de phosphore. Le résidu abandonne par lavage et lévigation des dodécaèdres pentagonaux de pyrite :



9° L'action des polysulfures de potassium sur FeCl^2 à 180°, ou sur le sulfure à 165° a permis à de Sénarmont de la reproduire⁽⁵⁶²⁾.

Propriétés. — Sous l'action de la chaleur, la pyrite perd une partie de son soufre pour former Fe^7S^8 et FeS . Elle est attaquée vers 200° par le fluor. Chauffée à l'air, elle dégage du gaz sulfureux et laisse du sulfate ferreux ou, à température plus élevée, un sulfate ferrique basique⁽⁵⁶³⁻⁵⁶⁴⁾.

Tandis que la pyrite jaune est inaltérable à l'air, la pyrite blanche s'effleurit en donnant des cristaux de sulfate ferreux :



L'hydrogène la réduit à l'état de protosulfure.

L'eau la décompose à 120° en produisant de l'acide sulfurique, des sulfates ferreux et ferriques et de l'hydrogène sulfuré^(568 a).

Elle est inattaquée par les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, et se dissout mal dans l'acide azotique et dans l'eau régale, mais beaucoup mieux dans l'acide hypochloreux. L'oxyde de plomb la désulfure, mais il en faut employer 50 fois son poids. L'hydrogène phosphoré donne, à une température inférieure à celle où a lieu régulièrement le départ du soufre, un phosphure de fer avec dégagement de soufre et d'acide sulfhydrique.

J. Loczka⁽⁵⁶⁹⁾ propose de considérer la pyrite comme un composé

ferreux $\text{Fe} \begin{matrix} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{matrix}$, en se fondant sur ce que, par l'action de l'acide sulfurique

concentré, elle donne, comme le fer et les combinaisons ferreuses, du sulfate ferreux cristallisé, tandis que, dans les mêmes circonstances, les combinaisons ferriques fournissent le sulfate ferrique.

Persulfure de fer. — Il correspondrait à l'anhydride ferrique (Voir plus loin *Sulfoferrate*).

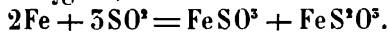
Oxysulfure de fer. — Il est assez remarquable qu'on ne con-

Lieb. 129-350-1864. — ⁽⁵⁶¹⁾ GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. 23-57-1890; B. Soc. Ch. (5-3-NOV)-1890. — ⁽⁵⁶²⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (3)-30-129-1850. — ⁽⁵⁶³⁾ KOPP. B. Soc. Ch. (2)-10-64-1868. — ⁽⁵⁶⁴⁾ FORTMANN. Polyt. J. Dingler 187-155-1868. — ⁽⁵⁶⁵⁾ FOURNET. An. Ch. Ph. 2-55-256-1854. — ⁽⁵⁶⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-9-440-1821. — ⁽⁵⁶⁷⁾ SCHERER. An. Ph. Chem. Pogg. 45-188-1858. — ⁽⁵⁶⁸⁾ KÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 14-91-1828. — ^(568 a) BERGHARDT. Chem. N. 37-49-1878. — ⁽⁵⁶⁹⁾ LOCZKA. Berg. Hütt. Zeit. 52-209. — ^(569 a) RAMMELSBERG. An.

naissance pas d'oxysulfure naturel; à cette pénurie correspond la connaissance d'un seul produit de laboratoire. Si l'on fait agir de l'hydrogène sulfuré, au-dessous du rouge, sur de l'oxyde ferrique, on obtient un oxysulfure $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{Fe}^2\text{S}^3$ que l'hydrogène transforme en un mélange de sulfure ferreux et de fer métallique, et au rouge vif en un produit intermédiaire entre Fe^5S^6 et Fe^6S^7 ^(569 e). D'autre part, quand on calcine rapidement du sesquioxyde de fer avec un excès de soufre, il se produit un sulfure légèrement magnétique qui retient toujours de l'oxyde.

HYPOSULFITE FERREUX $\text{S}^2\text{O}^3 \text{Fe} + 5 \text{H}^2\text{O}$

Préparation. — 1° Il s'obtient en même temps que le sulfite, par l'action, à l'abri de l'oxygène, du fer sur l'acide sulfureux :



Il se produit en même temps du sulfure de fer et du soufre ⁽⁵⁷⁰⁻⁵⁷³⁾. Une partie du sulfite se sépare spontanément; la liqueur mère, évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, fournit des petits cristaux souillés de soufre et de sulfate ferreux. On peut d'ailleurs, dans la liqueur précédente, séparer facilement le sulfite de l'hyposulfite par de l'alcool à 90°, dans lequel le dernier sel est beaucoup plus soluble que le premier; on réduit ensuite la petite quantité de sel ferrique formé par l'action du fer ⁽⁵⁷⁵⁾. 2° Rammelsberg opère une double décomposition entre le sulfate ferreux et l'hyposulfite de baryum ⁽⁵⁷⁴⁾. 3° Enfin, on en obtient en faisant digérer du soufre avec du sulfate ferreux.

Propriétés. — Petits cristaux d'un bleu vert, très hygroscopiques, inaltérables à l'abri de l'air, mais très facilement oxydables. Au contact du fer, ils donnent du sulfure puis de l'acide sulfureux et du soufre. L'oxydation fournit un hyposulfite ferrique basique qui, aux dépens de la substance non altérée, engendre du tétrathionate. Vogel ⁽⁵⁷¹⁾ signale aussi l'existence d'un hyposulfite basique.

Sulfite ferreux $2\text{FeSO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, qui prend naissance dans la préparation de l'hyposulfite, est peu soluble dans l'eau pure, bien plus soluble dans l'acide sulfureux, très peu soluble dans l'alcool; il s'oxyde très vite à l'air quand il est humide ⁽⁵⁷⁵⁻⁵⁷⁷⁾.

Sulfite ferrique neutre. — Ce composé très instable n'est connu qu'en dissolution, on obtient celle-ci, en dissolvant de l'hydrate ferrique dans de l'acide sulfureux, ou par action du sulfite de sodium sur le chlorure ferrique. Si l'on opère dans un mélange réfrigérant, on obtient une liqueur qui ne renferme ni sel ferreux ni acide sulfureux.

Elle est rouge et s'oxyde rapidement à l'air (ce qui la décolore) en se

Ph. Chem. Pogg. **121**-337-1864. — ⁽⁵⁷⁰⁾ BERTHOLLET. An. Ch. Ph. **2**:-2-58-1830. — ⁽⁵⁷¹⁾ VOGEL. J. prakt. Chem. **8**-102-1856. — ⁽⁵⁷²⁾ FORDOS et GÉLIS. J. Pharm. Ch. (3)-**4**-335-1845. — ⁽⁵⁷³⁾ KÖSE. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-245-431-1844. — ⁽⁵⁷⁴⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-506-1842. — ⁽⁵⁷⁵⁾ MESPERRAT. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-240-1847; Ph. Mag. (5)-**30**-414-1847. — ⁽⁵⁷⁶⁾ GÉLIS. Chem. Centr. Bl. (2)-**7**-896-1862. — ⁽⁵⁷⁷⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-**50**-

transformant en sulfate ferreux, puis en sulfate ferrique. Quand on la produit aux dépens du chlorure ferrique, la décoloration est presque immédiate, surtout à chaud, on la retarde par l'addition d'acide chlorhydrique. D'après Buignet⁽⁵⁷⁸⁾, la transformation se fait en sulfite et sulfate ferreux : $(\text{SO}^3)^3\text{Fe}^2 = \text{SO}^4\text{Fe} + \text{SO}^2\text{Fe} + \text{SO}^2$.

Sulfite ferrique basique. — Quand on évapore à chaud la liqueur précédente, l'excès d'acide sulfureux disparaît, et, après quelques jours de contact avec l'air, on obtient⁽⁵⁷⁹⁾ une poudre ocreuse insoluble, qui serait un sulfite ferrique basique : $(\text{Fe}^3\text{O}^3)^3\text{SO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$. L'action de l'alcool permet de séparer un autre sel basique jaune brun $2\text{Fe}^3\text{O}^3$, $5\text{SO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Hyposulfate ou dithionate ferreux. — Il s'obtient en précipitant une dissolution d'hyposulfate de baryum par la quantité équivalente de sulfate ferreux : il cristallise par évaporation. Cristaux clinorhombiques, verts bleuâtres, qui renferment $\text{S}^2\text{O}^6\text{Fe} + 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁸⁰⁾. D'après Topsoe, ils seraient tricliniques et renfermeraient $7\text{H}^2\text{O}$; $D = 1,875$; ils sont assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; l'air les noircit : la dissolution s'oxyde facilement en donnant du sulfate ferreux.

Hyposulfate ou dithionate ferrique. — On le prépare dissous par double décomposition : c'est une liqueur rouge. Quand on essaye la neutralisation de l'acide hyposulfurique par l'hydrate ferrique, on obtient une poudre d'un rouge brun qui est un sel basique $8\text{Fe}^3\text{O}^3$, S^2O^6 , $20\text{H}^2\text{O}$.

Tétrathionate ferreux $\text{S}^4\text{O}^6\text{Fe}$. — On l'obtient en ajoutant goutte à goutte de l'hyposulfite ferreux dans une solution de chlorure ferrique : $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 + 2\text{S}^2\text{O}^3\text{Fe} = 5\text{FeCl}^3 + \text{S}^4\text{O}^6\text{Fe}$.

C'est une liqueur très instable, qui se dédouble facilement suivant l'égalité : $\text{S}^4\text{O}^6\text{Fe} = \text{SO}^4\text{Fe} + \text{SO}^2 + \text{S}$.

Pyrosulfate ferreux $\text{S}^2\text{O}^7\text{Fe}$. — Bolas⁽⁵⁸¹⁾ l'a obtenu sous la forme d'une poudre blanche prismatique, en mélangeant une solution saturée de sulfate ferreux avec 9 fois son volume d'acide sulfurique. A l'air, le pyrosulfate fixe une molécule d'eau et finalement régénère le sulfate ferreux.

SULFATE FERREUX $\text{SO}^4\text{Fe} = 151,96$ (Fe : 36,78; S : 21,09; O : 42,11)

Historique. — Ce sel était connu au moyen âge (*vitriol* ou *couperose verte*). Basile Valentin en avait extrait l'huile de vitriol dès 1250. On le préparait (Vigani, 1683) par action du fer sur le vitriol bleu.

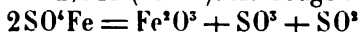
État naturel. — C'est la *Mélanterite* qui provient de l'altération de la Sperskise. Le plus souvent, il est entraîné par les eaux : on exploite celles-ci dans certaines mines (Fahlun).

Préparation. — 1° Neutralisation de l'acide sulfurique par du fer ou

570-1852. — ⁽⁵⁷⁸⁾ BUIGNET. C. R. 49-587-1859. — ⁽⁵⁷⁹⁾ KÖNIG. An. Ph. Chem. Pogg. 63-444-1844. — ⁽⁵⁸⁰⁾ HEEREN. An. Ph. Chem. Pogg. 7-181-1826. — ⁽⁵⁸¹⁾ BOLAS. An. Chem. Pharm.

de l'oxyde ferreux. 2° Industriellement, on l'obtient par l'oxydation à l'air des pyrites efflorescentes, ou des pyrites jaunes préalablement grillées ou chauffées en vase clos : dans ce dernier cas, on obtient un sulfure magnétique très oxydable. Les schistes pyriteux se sulfatent à l'air et, par lessivage, donnent une dissolution qu'il suffit de faire cristalliser. Le sulfate industriel renferme en général des sulfates de cuivre, de zinc, de manganèse, de magnésium et de calcium. On élimine facilement le cuivre par le fer métallique qui réduit en même temps le sulfate ferrique, mais la séparation des autres sulfates isomorphes avec lui est beaucoup plus difficile.

Propriétés. — Les dissolutions fournissent un hydrate à $7H^2O$; on obtient le sel anhydre par dessiccation, à l'abri de l'air, à 500° . C'est alors une poudre blanche très hygroscopique. On peut encore produire la déshydratation, en dissolvant 1 molécule de sulfate ferreux dans 9 molécules d'acide sulfurique : il se sépare alors sous forme de prismes microscopiques ^(581 a). $D = 2,841$ (Filhol). Au rouge sombre il donne :



qu'on utilisait à la préparation de l'acide fumant, mais il se produit quelquefois un sulfate basique de formule $(SO^4)Fe^2O$ si l'on opère à l'abri de l'air, ou $SO^4Fe^2O^2$ au contact de l'air ⁽⁵⁸²⁾. Chauffé avec du charbon, il fournit un peu de sulfure FeS , puis de l'oxyde ferrique et du gaz sulfureux ⁽⁵⁸³⁾. Le gaz chlorhydrique n'agit sur lui qu'à une température où il est décomposé. Chauffé dans l'ammoniaque, il fournit du fer métallique renfermant 1 ou 2 pour 100 de soufre ⁽⁵⁸⁴⁾.

Sulfate ferreux hydraté. — En présence de l'eau, le sulfate hydraté devient vert : on connaît des hydrates qui correspondent à 7, 6, 5, 5, 2 et 1 molécules d'eau.

— $SO^4Fe, 7H^2O$. — C'est le sulfate ordinaire. Il est dimorphe, car habituellement monoclinique, on peut l'obtenir orthorhombique ⁽⁵⁸⁵⁻⁵⁸⁶⁾, en introduisant un cristal de sulfate de zinc, qui a cette forme, dans une dissolution sursaturée de sulfate ferreux. La *Tauricite* est orthorhombique. Enfin, on peut aussi désaturer du sulfate ferreux par un cristal triclinique de sulfate de cuivre ⁽⁵⁸⁷⁾ ; $D = 1,904$ (Filhol) ; $D_{20,0} = 1,889$ (Playblayr et Joule) ; $D = 1,884$ (Schiff) ; $D = 1,909$ (Buignet). Le composé naturel a pour densité 1,852. Sa saveur est dite *styptique*. Sa dissolution aqueuse est d'un vert légèrement bleuâtre : 100 parties de sel exigent, pour se dissoudre aux différentes températures, les quantités d'eau suivantes ⁽⁵⁸⁸⁾ :

10°	15°	24°	45°	60°	90°	100°
164	145	87	66	38	27	30

Lieb. 172-106-1874. — ^(581 a) BOLAS. J. Chem. Soc. (2)-21-266-1874 ; An. Chem. Pharm. Lieb. 172-106-1874. — ⁽⁵⁸²⁾ WALT. Rep. für Pharm. 41-428. — ⁽⁵⁸³⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-63-455-1856. — ⁽⁵⁸⁴⁾ HODGKINSON et TRENCH. Chem. N. 66-225-1892. — ⁽⁵⁸⁵⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 91-521-1854. — ⁽⁵⁸⁶⁾ VOLGER. Leonh. Jahresb. Min. 152-1855. — ⁽⁵⁸⁷⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. B. Soc. Ch. (2)-8-5-1867. — ⁽⁵⁸⁸⁾ BRANDES ET FIRNHABER. At.

Hauer, Gerlach, Schiff ont mesuré les densités et la composition des solutions saturées (⁵⁸⁹⁻⁵⁹¹). Il est à peu près insoluble dans l'alcool : une solution aqueuse, additionnée de son volume d'alcool, ne retient que 0,3 pour 100 de sulfate : le précipité est du sel à 7H²O (⁵⁹²). Il est complètement insoluble dans l'acide acétique cristallisable. Il perd rapidement 3H²O dans une atmosphère maintenue sèche par SO⁴H², puis trois nouvelles molécules entre 60° et 80°, 2/6 de la dernière entre 100° et 160°, 1/6 entre 160° et 180°, et le reste entre 160° et 300° (^{594, 593}).

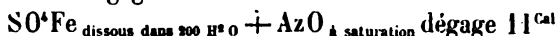
D'après Thomsen : SO⁴Fe + 400H²O = SO⁴Fe_{diss.} + 4Cal, 510.

Tous les oxydants le transforment en sel ferrique : c'est un réducteur.

Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré absorbe du gaz chlorhydrique en se transformant partiellement en chlorure : les eaux mères fournissent le sulfate à 6H²O (⁵⁹⁵). La dissolution aqueuse absorbe l'oxyde azotique en devenant brune ; si on lui ajoute alors de l'alcool, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre, et qu'on refroidisse à 0°, on obtient de petits cristaux bruns, moins riches en AzO que la liqueur, facilement altérables à l'air en perdant la majeure partie de leur gaz (⁵⁹⁴). La dissolution brune perd son gaz dans le vide à 95° : elle dégage de l'oxyde azoteux, traitée par un alcali, elle fournit le même gaz, puis de l'azote, de l'oxyde salin de fer et enfin du sesquioxyde. Gay a trouvé pour la quantité retenue par un atome de fer à l'état de sulfate dissous :

de 0° à 10°	10,2	de AzO
— 12° à 17°	7,5	—
— 25° à 27° 8	5,0	—

La combinaison dégage de la chaleur :



elle a un spectre d'absorption (⁵⁹⁶⁻⁶⁰⁵) analogue à celui du protochlorure de chrome chargé de AzO.

Autres hydrates (⁶⁰⁶). — SO⁴Fe + 6H²O. — Cristaux tabulaires (⁵³⁶).

— SO⁴Fe + 5H²O. — Isomorphe avec le sulfate de cuivre.

— SO⁴Fe + 4H²O. — Monoclinique, isomorphe avec le sulfate man-ganeux. Se sépare à 80° de la dissolution (Regnault) (⁶⁰⁷).

— SO⁴Fe + 3H²O. — Ce composé s'obtient par dissolution du sulfate dans l'acide chlorhydrique concentré (⁶⁰⁸⁻⁶⁰⁹).

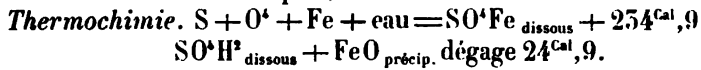
— SO⁴Fe + 2H²O. — En ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique à

Apot. 7-85. — (⁵⁸⁹) HAUER. J. prakt. Chem. 103-114-1868. — (⁵⁹⁰) GERLACH. Polyt. J. Dingler 181-129-1866. — (⁵⁹¹) SCHIFF. Jahresb. 11-58-1858; An. Chem. Pharm. Lieb. 118-562-1861. — (⁵⁹²) CARO. An. Chem. Pharm. Lieb. 165-29-1872. — (⁵⁹³) SCHARIZER. Z. Kryst. 30-209-1898; 32-338-1899. — (⁵⁹⁴) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-158-1855. — (⁵⁹⁶) HUMBOLDT et VACQUELIN. Bibl. batave de Genève. 20-29-1802. — (⁵⁹⁷) DAVY. Researches chemical and philosophical. Londres, Johnson, 1800. — (⁵⁹⁸) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (2)-54-17-1833. — (⁵⁹⁹) BESSY et LECANU. An. Ch. (2)-30-20-1825. — (⁶⁰⁰) DESBASSYNS DE RICHEMONT. C. R. 1-197-1835. — (⁶⁰¹) JACQUELAIR. An. C. (3)-7-194-1843. — (⁶⁰²) LENSSEN. J. prakt. Chem. 82-50-1861. — (⁶⁰³) W. KALLE et W. PRIKARTS. Jahresb. 14-305-1861. — (⁶⁰⁴) GRAHAM. Ph. Mag. 2-4-266-1828. — (⁶⁰⁵) GAY. An. Ch. Ph. (6)-5-145-1885. — (⁶⁰⁶) MARIIGNAC. An. Min. (5)-9-1-1856. — (⁶⁰⁷) REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-201-1841. — (⁶⁰⁸) KANE. An. Chem. Pharm. Lieb. 19-7-1856. — (⁶⁰⁹) KURN. J. Chem. Ph. Schweig. 61-255-1851. — (⁶¹⁰) BONSENDORFF. An. Ph. Chem.

une solution concentrée jusqu'à : $D = 1,55$, il se sépare d'abord d'autres hydrates ; celui à $2H^2O$ cristallise le dernier (Bonsdorff) ⁽⁶¹⁰⁾.

— $SO^4Fe + H^2O$. — On peut l'obtenir par calcination du sel ⁽⁶¹¹⁻⁶¹²⁾ ou par l'action de l'acide sulfurique sur une solution concentrée ⁽⁶¹³⁻⁶¹⁴⁾.

Le sulfate ferreux s'unit à molécules en nombre égal avec les sulfates de la série magnésienne pour donner des combinaisons isomorphes qui renferment $6H^2O$. D'autre part, il entre dans la constitution des aluns.



Usages. — Il a servi longtemps à la fabrication de l'acide sulfurique fumant. En teinture, on utilise ses propriétés réductrices (indigo) ; il entre dans la composition d'un grand nombre de mordants et de couleurs ferrugineuses. Il sert à fabriquer le bleu de Prusse. Enfin c'est un désinfectant.

Sulfates ferreux acides. — Bonsdorff (*loc. cit.*) a préparé $SO^4Fe, SO^4H^2, 6H^2O$, en lamelles bleuâtres très peu solubles dans l'eau.

Jeremin ⁽⁶¹⁵⁾, par l'action d'un grand excès d'acide sulfurique sur une dissolution concentrée de sulfate ordinaire, a obtenu des petits cristaux brillants : $SO^4Fe, 5SO^4H^2, 5H^2O$.

Sulfates ferreux basiques. — Si l'on fait passer un courant électrique de $0^v, 5$ dans une dissolution à 30 pour 100 de sulfate ferreux, à l'obscurité, la liqueur se fonce. Si après un mois on fait agir la lumière, il se sépare de l'hydrate salin et du sulfate ferreux : il reste dans la liqueur du fer et de l'acide sulfurique de manière à constituer la formule $SO^4Fe + FeO$ (Tickwinski) ⁽⁶¹⁶⁾.

SULFATE FERRIQUE $(SO^4)^2Fe^2 = 399,98$ (Fe : 27,95 ; O : 48,0 ; S : 24,04).

État naturel. — H. Rose a découvert un minéral (*Coquimbite*) qui correspond à $(SO^4)^2Fe^2, 9H^2O$.

Préparation. — On l'obtient : 1° En dissolvant l'oxyde ferrique ou le sulfate ferreux dans l'acide sulfurique concentré et chaud ⁽⁶¹⁸⁻⁶²⁰⁾ ; 2° en oxydant d'abord la solution ferreuse par l'acide nitrique, et en faisant bouillir ensuite la liqueur additionnée de la quantité convenable d'acide sulfurique ⁽⁶²¹⁾ : $2SO^4Fe + O + SO^4H^2 = (SO^4)^2Fe^2 + H^2O$.

On en a trouvé accidentellement dans les chaudières de platine qui servent à la concentration de l'acide sulfurique ⁽⁶²²⁾. A. et P. Buisine l'ont retiré des cendres de pyrite, en les traitant, au-dessous de 500° , par de

Pogg. 31-81-1834. — ⁽⁶¹⁴⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 18-152-1850. — ⁽⁶¹³⁾ GRAHVE. Ph. Mag. 3-451-1855. — ⁽⁶¹⁵⁾ JEREMIN. Ber. Chem. Gesell. 21-590-1888. — ⁽⁶¹⁴⁾ ÉTARD. C. R. 87-602-1878. — ⁽⁶¹⁵⁾ JEREMIN. J. Soc. Chem. russe. 4-468-1888. — ⁽⁶¹⁶⁾ TICKWINSKI. J. Soc. Ph. Ch. russe 6-511-1895 ; B. Soc. Ch. (5)-12-851-1894. — ⁽⁶¹⁷⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 27-309-1835. — ⁽⁶¹⁸⁾ HART. Jahreshb. 7-385-1854. — ⁽⁶¹⁹⁾ GILLES. Chem. N. 54-215-1885. — ⁽⁶²⁰⁾ LANG. Sitz. Akad. Wien. 64-191-1870. — ⁽⁶²¹⁾ BERTELS. Jahreshb. 27-268-1874. — ⁽⁶²²⁾ ESCHWEGE ULRICH. Chem. Centr. Bl. (2)-4-857-1859. — ⁽⁶²³⁾ BUISINE. C. R. 115-51-

l'acide sulfurique à 50°-66° B⁽⁶²³⁾. D'autres procédés⁽⁶²⁴⁻⁶²⁶⁾ sont d'une application moins générale.

Propriétés. — C'est une poudre d'un blanc jaunâtre quand on l'a préparé par évaporation. Ulrich⁽⁶²⁶⁾ l'a trouvé cristallisé en pyramides rhomboïdales tronquées fleur de pêcher. Il se dissout lentement dans l'eau, plus rapidement en présence d'une trace de sulfate ferreux⁽⁶²⁷⁻⁶²⁸⁾. B. Franz⁽⁶²⁹⁾ a dressé le tableau des densités de ses solutions aqueuses :

Sel pour cent.	10	20	30	40	50	60
Densité	1,0854	1,1825	1,3090	1,4506	1,6148	1,8006

Il est insoluble dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide chlorhydrique. Il s'altère à l'air humide et est décomposé par l'eau dans ses dissolutions. Si celles-ci sont étendues, elles se troublent par l'action de la chaleur avec dépôt de sulfate basique. Cette décomposition a été étudiée par Scherer⁽⁶³⁰⁾ et par Berthelot⁽⁶³¹⁾ qui a déterminé l'influence de la dilution, du temps, de la chaleur, de la proportion relative d'acide ou de base, enfin de la présence d'un autre sel de même base ou de même acide.

L'oxyde de fer et l'acide sulfurique sont unis d'une manière incomplète, même dans les solutions peu étendues.

Un certain nombre de métaux, dont le fer, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, réduisent le sulfate ferrique dissous. L'argent le réduit à 100°, tandis qu'à la température ordinaire le sulfate d'argent est réduit par le sulfate ferreux avec dépôt d'argent. Traité par le carbonate de potassium, le sulfate ferrique est transformé lentement en sulfate ferrique basique.

L'hydrate (SO⁴)²Fe², 10H²O⁽⁶³²⁾ s'obtient (Bertels, *loc. cit.*) par l'action combinée de l'acide sulfurique et de l'acide azotique sur le sulfate ferreux.

Thermochimie. S³ + O¹² + Fe² + eau = 3SO⁵, Fe²O⁵ dissous + 650^{Cal},5.

3SO⁴H² dissous + Fe²O⁵ précip. dégage 34^{Cal},1 ou 5^{Cal},7 × 6⁽⁶³³⁾

3SO⁵, Fe²O⁵ (2/3 litre) + 4/3 lit. eau dégage 4^{Cal},8

3SO⁵, Fe²O⁵ (2 litres) + 2 lit. eau — 0^{Cal},4⁽⁶³⁴⁾

— + 6 lit. eau — 0^{Cal},6 (Berthelot)

3SO⁵, Fe²O⁵ (12 lit.) + 3SO⁴H² (1 mol. = 4 lit.) dégage + 2^{Cal},8

Usages. — Le sulfate ferrique forme, avec les matières organiques, des composés très stables et imputrescibles ; il est employé pour épurer les eaux industrielles et les eaux d'égout, pour coaguler le sang et le transformer en engrais⁽⁶³⁵⁻⁶³⁷⁾.

Sulfates ferriques basiques. — On en a signalé un grand

1892; B. Soc. Ch. (3)-7-760-1892. — ⁽⁶²⁴⁾ HERMITE et DUDOSCH. J. Soc. Chem. Ind. 12-452-1898. — ⁽⁶²⁵⁾ DREYFUS. J. Soc. Chem. Ind. 12-690-1893. — ⁽⁶²⁶⁾ ULRICH. Polyt. J. Dingler 152-395-1859. — ⁽⁶²⁷⁾ BARRESWILL. Pharm. Centralbl. 15-604-1845. — ⁽⁶²⁸⁾ NILSON et PETERSON. Ber. Chem. Gesell. 13-1450-1880. — ⁽⁶²⁹⁾ FRANZ. J. prakt. Chem. (2)-5-274-1872. — ⁽⁶³⁰⁾ SCHERER. An. Ph. Chem. Pogg. 44-453-1838. — ⁽⁶³¹⁾ BERTHELOT. Essai de mécanique chimique. Paris, Dunod. 2-284-1879. — ⁽⁶³²⁾ OUEMANS. Rec. Pays-Bas. 3-331-1885. — ⁽⁶³³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-30-156-1873. — ⁽⁶³⁴⁾ LEMOINE. An. Ch. Ph. (6)-30-375-1893. — ⁽⁶³⁵⁾ A. et P. BUISINE. C. R. 112-875-1891; 115-661-1892. — ⁽⁶³⁶⁾ A. et P. BUISINE. B. Soc. Ch. (3)-9-468-1893. — ⁽⁶³⁷⁾ A. et P. BUISINE. B. Soc. Ch. (3)-9-542-1893. — ^(637 a) MACKINTOSH.

nombre, ce qui est en relation avec sa facile décomposition par l'eau. Voici le tableau de ces composés, en les classant d'après le rapport de la quantité de soufre à celle du fer; un grand nombre de ces matières sont des minéraux (Mackintosh) ^(637a).

VALEURS DU RAPPORT	FORMULES	NOMS DES ESPÈCES ET AUTEURS
$\frac{5}{2}$	$2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 5\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 12\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	<i>Mysite.</i>
	$2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 5\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 18\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	<i>Copiapite</i> Rose .
2	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 2\text{S}\text{O}^{\text{S}} + \text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Maus ⁽⁶³⁸⁾ .
	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 2\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 7\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Frenzel ⁽⁶³⁹⁾ .
	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{H}^{\text{II}}\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 15\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Meister ⁽⁶⁴⁰⁾ .
$\frac{5}{3}$	$5\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 5\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 27\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	<i>Fibroferrite.</i>
	$5\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 5\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 2\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	<i>Apatolite.</i>
$\frac{5}{2}$	$2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 5\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 7\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	<i>Raimondite.</i>
	— — + $15\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	<i>Iohmannite</i> Frenzel.
	— — + $8\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Wittstein ⁽⁶⁴¹⁾ .
	— — + $4\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Mailhe ⁽⁶⁴²⁾ .
$\frac{5}{4}$	$4\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 5\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 15\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	<i>Carphosidérite.</i> Pisani ⁽⁶⁴³⁾ .
1	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot \text{S}\text{O}^{\text{S}} + 5\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Soubéiran ⁽⁶⁴⁴⁾ .
$\frac{5}{4}$	$3\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 4\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 9\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Athanasesco ⁽⁶⁴⁵⁾ .
	$2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot \text{S}\text{O}^{\text{S}} + 6\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Muck ⁽⁶⁴⁶⁻⁶⁴⁷⁾ .
$\frac{1}{2}$	$2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot \text{S}\text{O}^{\text{S}} + 8\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Church ⁽⁶⁴⁸⁾ , Pickering ⁽⁶⁴⁹⁾ .
	$5\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot \text{S}\text{O}^{\text{S}} + 6\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Meister ⁽⁶⁴⁰⁾ .
$\frac{1}{5}$	— — + $4\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Scherer ⁽⁶⁵⁰⁾ .
	$4\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot \text{S}\text{O}^{\text{S}} + 11\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	ANAMON ⁽⁶⁵¹⁾ .
$\frac{1}{7}$	$21\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot 3\text{S}\text{O}^{\text{S}} + 51, 5\text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Modum en Norvège.
$\frac{1}{10}$	$10\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}} \cdot \text{S}\text{O}^{\text{S}}, \text{H}^{\text{II}}\text{O}$	Athanasesco (<i>l. c.</i>).

SULFATES FERROSO-FERRIQUES

— $(\text{SO}^{\text{IV}})^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}} + 4\text{H}^{\text{II}}\text{O}$. — A été obtenu par Bareswill en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à une solution froide de 5 molécules de sulfate ferreux et de 2 molécules de sulfate ferrique. Composé très instable.

Am. J. Sc. (5)-**38**-242-1880. — ⁽⁶³⁸⁾ MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-77-1827. — ⁽⁶³⁹⁾ FRENZEL. Chem. Centr. Bl. **19**-492-1888. — ⁽⁶⁴⁰⁾ MEISTER. Ber. Chem. Gesell. **8**-771-1875. — ⁽⁶⁴¹⁾ WITTSTEIN. Buchner's Rep. (5)-1-2. — ⁽⁶⁴²⁾ MAILHE. C. R. **132**-1560-1901. — ⁽⁶⁴³⁾ PISANI. C. R. **56**-242-1864. — ⁽⁶⁴⁴⁾ SOUBEIRAN. An. Ch. Ph. (2)-**44**-529-1850. — ⁽⁶⁴⁵⁾ ATHANASESCO. C. R. **103**-271-1886. — ⁽⁶⁴⁶⁾ MUCK. J. prakt. Chem. **99**-105-1866. — ⁽⁶⁴⁷⁾ WELTZEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-151-1866. — ⁽⁶⁴⁸⁾ A. H. CHURCH. Z. Kryst. **28**-205-1897. — ⁽⁶⁴⁹⁾ PICKERING. J. Chem. Soc. **37**-807-1880; **43**-125-1885; Ber. Chem. Gesell. **14**-511-1881 et **16**-1027-1885. — ⁽⁶⁵⁰⁾ SCHERER. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-455-1858. — ⁽⁶⁵¹⁾ ANTRON.

— $\text{SO}^4\text{Fe} + 6(\text{SO}^4)^5\text{Fe}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$ (Poumarède). — En versant 5 à 6 fois son poids d'eau sur un mélange de sulfate ferreux et ferrique, la température s'élève de 25°, et par refroidissement il se dépose des prismes vert pâle.

— $3\text{SO}^4\text{Fe} + 2(\text{SO}^4)^5\text{Fe}^2$. — Se rencontre à la Bourboule où il provient de l'oxydation du sulfure de fer.

— $3\text{SO}^4\text{Fe} + (\text{SO}^4)^5(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2 + 36\text{H}^2\text{O}$. — Petits cristaux rouges trouvés par Berzélius dans un minerai de cuivre de Fahlun.

— $(\text{SO}^4)^5\text{Fe} + \text{SO}^4\text{Fe} + 2\text{SO}^4\text{H}^2$. — Lamelles hexagonales roses se déposant par refroidissement d'une solution concentrée des deux sulfates, additionnée d'un grand excès d'acide sulfurique et chauffée à 200°; insoluble dans l'eau qui le décompose lentement (Etard)⁽⁶⁵²⁾.

SÉLÉNIURES DE FER

En faisant arriver des vapeurs de sélénium sur des fils de fer portés au rouge, il y a production de chaleur et de lumière. On obtient ainsi un composé gris jaunâtre, à éclat métallique, dur, qui ne fond qu'au chalumeau, en s'oxydant partiellement. Les acides le dissolvent en dégagant de l'hydrogène sélénié. Si l'on chauffe le produit précédent pulvérisé avec du sélénium, une nouvelle combinaison semble avoir lieu : on obtient une poudre brune insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui se décompose quand on la chauffe fortement, en perdant une partie de son sélénium (Berzélius).

En opérant sous une couche de borax, on obtient un produit correspondant à Fe^2Se^3 , brun jaunâtre, facile à pulvériser, qui est très fusible $D = 6,38$ ^(654 et 657). Par double décomposition entre le sulfate ferreux et le séléniure de sodium, on prépare le même produit amorphe (Fabre). Ce composé s'obtient encore en faisant agir au rouge sombre l'hydrogène sélénié sur l'oxyde ferrique : c'est alors une poudre grise à reflets bleutés.

Fabre⁽⁶⁵⁵⁾, en opérant un refroidissement lent à l'abri de l'air, a obtenu une combinaison cristallisée. Celle-ci, chauffée au rouge blanc dans un courant d'hydrogène, qui ne réduit pas le séléniure, correspond exactement à FeSe .

Fonzes-Diacon⁽⁶⁵⁶⁾ a préparé Fe^3Se^4 puis FeSe^2 , par action du chlorure ferrique sur l'hydrogène sélénié dilué dans l'azote. Le dernier produit est inattaquable par l'acide chlorhydrique gazeux ou dissous. L'acide azotique fumant le transforme en sélénite; le chlore, l'oxygène l'attaquent; l'hydrogène le ramène à l'état de FeSe .



Sélénites de fer. — Nilson⁽⁶⁵⁸⁾ signale les sélénites suivants :

Rep. für Pharm. 81-237-1843. — ⁽⁶⁵⁹⁾ ÉTARD. C. R. 87-602-1878. — ⁽⁶⁵⁴⁾ LITTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-214-1859. — ⁽⁶⁵⁵⁾ C. FABRE. An. Ch. (6)-10-520-1887. — ⁽⁶⁵⁶⁾ FONZES-DIACON. B. Soc. Ch. (3)-23-811-1900; C. R. 130-1710-1900. — ⁽⁶⁵⁷⁾ REEB. J. Pharm. Ch. (4)-9-173-1869. — ⁽⁶⁵⁸⁾ NILSON. B. Soc. Ch. (2)-23-260-1875. — ⁽⁶⁵⁹⁾ B. BOUTZOURANO. An.

$3\text{Fe}^2\text{O}^3, 8\text{SeO}^2 + 28\text{H}^2\text{O}$, obtenu par double décomposition; $\text{Fe}^2\text{O}^3 3\text{SeO}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$, en ajoutant de l'acide sélénieux au précédent; enfin 2 sels acides: $5\text{SeO}^2\text{Fe}^2 + 7\text{H}^2\text{O} + \text{SeO}^2\text{H}^2$ et $3\text{SeO}^2\text{Fe}^2 + \text{SeO}^2\text{H}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ (⁶⁶⁰). Boutzoureano, en chauffant le premier en tube scellé avec de l'eau, a obtenu des cristaux prismatiques mordorés $\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{SeO}^2$.

A des températures convenables, et en présence de quantités variables d'acide sélénieux, on aurait obtenu: $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SeO}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$, puis le même sel avec 3 et 1 molécule d'eau; enfin des sélénites acides: $\text{Fe}^2\text{O}^3, 4\text{SeO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ et $\text{Fe}^2\text{O}^3, 6\text{SeO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ (⁶⁶⁰).

Séléniate ferreux $\text{SeO}^2\text{Fe} + 7\text{H}^2\text{O}$. — Il résulte de l'action directe du fer sur l'acide sélénieux. A 0°, il cristallise comme le sulfate ferreux; à température plus élevée, comme le sulfate de cuivre. Il perd facilement son eau en devenant opaque (Wohllwill) (⁶⁶¹).

Séléniate ferrique. — Il s'obtient par double décomposition. Il paraît exister des sels basiques.

Tellurure de fer FeTe . — Fabre l'a obtenu (⁶⁶²) cristallisé par la méthode de Margottet (⁶⁶³), en chauffant au rouge sombre, dans un courant d'azote, des quantités correspondantes des deux éléments.

C'est une masse cristalline d'un gris d'acier, très dure, qui raye le verre et se laisse difficilement pulvériser. Il n'est pas volatil dans un courant d'azote. Peu attaqué à froid par les acides, il s'altère dans l'air humide. Il se dissout facilement dans l'eau de brome.

On a trouvé (Fabre, *loc. cit.*): $\text{Fe}_{\text{sol.}} + \text{Te}_{\text{crist.}} = \text{FeTe} + 15\text{Cal}, 58$.

Tellurites de fer. — Le composé ferreux serait gris jaunâtre; le tellurite ferrique, jaune: on les a obtenus amorphes et par précipitation. On a signalé au Honduras un minéral verdâtre la *Durdenite*: $\text{Fe}^2(\text{TeO}^2)^3 + 4\text{H}^2\text{O}$ (Dana et Wells) (⁶⁶⁴).

Tellurate de fer. — Le tellurate ferreux serait blanc, facilement altérable à l'air en déposant de l'oxyde ferrique.

AZOTURE DE FER

HISTORIQUE. — Ce corps a été découvert par Despretz (⁶⁶⁵): il lui attribuait la formule Az^2Fe^4 qui est la dernière admise (Fowler).

Frémy a voulu faire jouer un rôle important à l'azote dans l'aciération, il admettait qu'il était dans l'acier à l'état de carbazoture (⁶⁷⁹ à ⁶⁸⁵).

ÉTAT NATUREL. — O. Silvestri (⁶⁶⁶) a trouvé Fe^2Az^2 (*Siderazote*) dans la lave de l'Etna où il constitue un enduit métallique couleur d'argent, magnétique; $D = 3,147$. Chauffé dans l'hydrogène, ce minéral donne du fer métallique et de l'ammoniaque; dans la vapeur d'eau, on obtient de l'ammoniaque et de l'oxyde salin (⁶⁶⁷⁻⁶⁶⁸).

Ch. Ph. (6)-18-325-1889. — (⁶⁶⁰) MUSPRATT. J. Ch. Soc. 2-52-1848. — (⁶⁶¹) WOHLWILL. An. Chem. Pharm. Lieb. 114-169-1860. — (⁶⁶²) FABRE. An. Ch. Ph. (6)-14-110-1888. — (⁶⁶³) MARGOTTET. An. Sc. Éc. Norm. (2)-8-247-1879. — (⁶⁶⁴) DANA et WELLS. Am. J. Sc. (3)-40-78-1890. — (⁶⁶⁵) DESPRETZ. An. Ch. Ph. (2)-42-122-1829. — (⁶⁶⁶) O. SILVESTRI. An. Ph. Chem.

PRÉPARATION. — Quand on fait agir au rouge du gaz ammoniac sur des fils de fer, on constate, d'après les différents auteurs, des résultats très variables : l'augmentation de poids serait nulle ou atteindrait 12 à 13 pour 100. Un fait certain, c'est que les propriétés physiques du métal sont modifiées⁽⁶⁶⁹⁾ et, au microscope, il apparaît avec une structure spongieuse due au dégagement de minuscules bulles de gaz. L'absorption de l'azote dépend de l'état d'agrégation du métal, de la température, de l'excès d'ammoniaque et du temps.

L'influence de l'état du fer fait qu'en général, à une température donnée, une partie seulement du métal entre en réaction, et qu'on obtient des mélanges^(671 à 673).

Le fer provenant de l'oxalate ferreux⁽⁶⁷⁰⁾, ou de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, absorberait, d'après Briegleb et Geuther, 2 pour 100 d'azote. L'azoture cristallisé serait plus fusible que le fer.

D'après Frémy⁽⁶⁷⁴⁾, on obtiendrait Az^2Fe^5 ; d'après Stahlschmidt, Az^2Fe^4 ⁽⁶⁷⁵⁾; suivant Rogstadius, Az^2Fe^6 et Az^2Fe^3 : le second donnant naissance au premier par l'action de la chaleur, en perdant la moitié de son azote⁽⁶⁷⁶⁾. G.-J. Fowler⁽⁶⁷⁷⁾, enfin, par trois méthodes différentes, a obtenu un produit $AzFe^3$ qui paraît mieux étudié. Il a fait agir successivement du gaz ammoniac sur le chlorure ou le bromure ferreux, sur le fer réduit de l'amalgame, sur le fer réduit par l'hydrogène.

La première méthode paraît la meilleure; elle fournit une poudre grise, d'apparence vitreuse au microscope, magnétique; $D = 6,25$. Cette poudre se décompose au-dessus de 600° et s'oxyde dans l'air ou l'oxygène sec à 200° . Le chlore la transforme en chlorure ferrique, mais le brome et surtout l'iode n'ont que peu ou pas d'action. Le gaz chlorhydrique n'agit qu'à partir de 220° . Le gaz sulfhydrique l'attaque suivant l'équation :



Sa chaleur de formation a été trouvée de $5^{Ca},04$ ⁽⁶⁷⁸⁾.

Sa formule développée serait :

$$\begin{array}{c} Fe \\ | \\ \text{Az} \\ | \\ Fe \end{array} - \text{Az} - \begin{array}{c} Fe \\ | \\ \text{Az} \\ | \\ Fe \end{array}$$

Ammoniure de fer. — L'électrolyse d'un mélange de sel ferreux et de sel ammoniac donne un dépôt métallique qui ressemble à de l'acier poli : on a fait de cette substance un ammoniure⁽⁶⁸⁴⁾ ou un azoture⁽⁶⁸⁵⁾ ;

Pogg. 157-163-1876. — (667) GUNTZ. B. Soc. Ch. (5)-27-1190-1902. — (668) ROSSELL. C. R. 121-941-1896. — (669) BEILBY, HENDERSON. J. Chem. Soc. 79-1245-1256-1901; B. Soc. Ch. 5-28-52-1902. — (670) BRIEGLEB, GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 123-228-1862. — (671) SAVART. An. Ch. Ph. (2)-37-326-1828; An. Ph. Chem. Pogg. 13-172-1828. — (672) BERTHOLLET. An. Ph. Gilbert 30-378. — (672 a) THÉNARD. An. Ch. Ph. (1)-85-61-1815; An. Ph. Gilbert 46-267. — (673) BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-375-1852. — (674) FRÉMY. C. R. 52-321-1861. — (675) STAHLSCHEIDT. An. Ph. Chem. Pogg. 125-37-1865. — (676) ROGSTADIUS. J. prakt. Chem. 86-307-1862. — (677) G.-J. FOWLER. J. Chem. Soc. 79-285-1901; B. Soc. Ch. (3)-26-337-1901. — (678) FOWLER et HARTIG. J. Chem. Soc. 79-209-1901; B. Soc. Ch. (3)-26-339-1901. — (679) FRÉMY. C. R. 51-567-1860; 52-321-415-424-518-626-998-1162-1248-1861. — (680) CHEVREUL. C. R. 52-423-1861. — (681) STUART et BAKER. J. Chem. Soc. 17-590-1864. — (682) CARON. C. R. 51-567-1860; 52-415-424-618-626-998-1162-1248-1861. — (683) MARGUERITE. C. R. 59-239-518-726-821-1043-1864. — (684) MEIDINGER. Polyt.

Cailletet, dans des conditions analogues, a obtenu un hydrure⁽⁷³⁾.

Azothydrate ferreux. — Il s'obtient par précipitation sous la forme d'une matière rouge, insoluble, très explosible (Curtius)⁽⁶⁸⁶⁾.

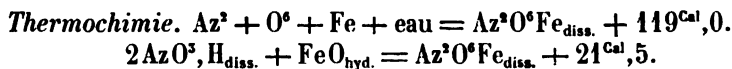
Chlorure de fer et de nitrosyle $\text{Fe}^2\text{Cl}^2, 2\text{AzOCl}$. — Quand on chauffe du chlorure ferrique au milieu des vapeurs bien desséchées (CaCl^2) fournies par l'eau régale, il se forme des croûtes cristallines noires, facilement fusibles, et volatiles sans décomposition, très hygroscopiques, solubles dans l'eau en dégageant de l'oxyde azotique (Weber)⁽⁶⁹²⁾.

AZOTATE FERREUX $\text{Az}^2\text{O}^6\text{Fe}$

PRÉPARATION. — Il s'obtient : 1° par double décomposition entre le sulfate ferreux et le nitrate de baryum; 2° en dissolvant le sulfure ferreux dans de l'acide azotique d'une densité inférieure à 1,12⁽⁶⁹⁶⁾; on peut évaporer la solution vert pâle obtenue, vers 60°. Le produit qui cristallise correspond à $(\text{AzO}^2)^2\text{Fe} + 6\text{H}^2\text{O}$. Il y a production d'ammoniaque venant d'une réduction par l'hydrogène et on obtient quelquefois une combinaison des deux azotates.

PROPRIÉTÉS. — Sel verdâtre, monoclinique, très altérable. Sa dissolution neutre, légèrement chauffée, donne un nitrate ferrique basique⁽⁶⁹⁶⁾; l'altération des solutions acides est bien plus rapide. Les cristaux bien dépouillés d'eau mère, subissent la même transformation. Voici, d'après Ordway⁽⁶⁹⁷⁾, la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre 100 parties de sel.

Température	0°	25°	50°
Eau	50	40,8	33,3
Densité	—	1,48	1,50



AZOTATE FERRIQUE NORMAL $(\text{AzO}^2)^2\text{Fe}^2$

PRÉPARATION. — Il s'obtient en dissolvant le fer dans un acide de concentration convenable; avec un acide de densité inférieure à 1,034, la dissolution a lieu sans dégagement de gaz : il se produit un azotate double de fer et d'ammoniaque; avec un acide de densité comprise entre 1,034 et 1,115, on a un mélange d'azotates ferreux et ferrique; à partir de 1,115 il ne se forme plus d'azotate ferreux, mais si la concentration est trop grande il se produit un azotate basique. On obtient un bon résultat, en prenant un acide de densité 1,552, et en y dissolvant du

J. Dingler 163-283-1862. — ⁽⁶⁸⁸⁾ KRAEMER. Ar. der Pharm. (2)-105-284-1861. — ⁽⁶⁸⁶⁾ CURTIUS. Ber. Chem. Gesell. 23-3023-1890. — ⁽⁶⁹⁰⁾ A. S. MILLER. Am. chem. J. 17-570-1895. — ⁽⁶⁹¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-502-1852. — ⁽⁶⁹²⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 118-481-1863. — ⁽⁶⁹⁵⁾ C.-L. JACKSON et J.-H. DERBY. Am. Chem. J. 24-15-1902. — ⁽⁶⁹⁴⁾ P. T. WALDEN. Z. anorg. Chem. 7-351-1894. — ⁽⁶⁹⁸⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-9-30-1850. — ⁽⁶⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 27-121-1853. — ⁽⁶⁹⁷⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-40-325-1865. —

fer jusqu'à ce que la densité soit devenue 1,5. Par refroidissement de cette liqueur, il se sépare des cristaux limpides et incolores^(698 à 700).

PROPRIÉTÉS. — L'azotate ferrique cristallise avec diverses proportions d'eau : $18\text{H}^2\text{O}$, $12\text{H}^2\text{O}$, $6\text{H}^2\text{O}$ ^(701 à 706). Le plus ordinairement, on obtient l'hydrate à $18\text{H}^2\text{O}$: celui-ci fond à $47^{\circ},2$, et bout à 125° en se décomposant; $D_{20} = 1,6855$. Sa solubilité a été déterminée par Funk⁽⁷⁰⁷⁾. *Thermochimie*⁽⁷⁰⁸⁾. $\text{Az}^{\circ} + \text{O}^{18} + \text{Fe}^{\circ} + \text{eau} = 5\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ}_{\text{diss.}} + 514^{\text{Cal}},5$.
 $6\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{H}_{\text{diss.}} + \text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ}_{\text{pp.}} \text{dég. } 55^{\text{Cal}},4 \text{ ou } 5^{\text{Cal}},9 \times 6$.

La dissolution s'altère avec le temps, car :

$3\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ} (12^{\text{H}^2\text{O}}) + \text{eau} (60^{\text{H}^2\text{O}})$ absorbe $2^{\text{Cal}},2$ immédiatement, et absorbe $2^{\text{Cal}},1$ après trois semaines.

Azotates ferriques basiques. — Les azotates basiques sont nombreux; ils sont tous incristallisables, et leur présence empêche même la cristallisation de l'azotate normal. L'azotate ferrique est partiellement décomposé dans sa dissolution; aussi l'ébullition, ou la dialyse, en éliminant de l'acide azotique conduit à des sels basiques, comme aussi la précipitation par les carbonates alcalins, ou la dissolution d'oxyde ferrique dans la liqueur.

On a signalé : $2\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ}$; $\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ}$; $\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, 2\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ} + \text{H}^{\circ}\text{O}$; $\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, 5\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ} + 2\text{H}^{\circ}\text{O}$; $\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, 4\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ} + 5\text{H}^{\circ}\text{O}$ (Scheurer-Kestner); $\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, 8\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ} + 12\text{H}^{\circ}\text{O}$ (Hausmann)⁽⁷⁰⁹⁾; $2\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, 8\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ} + 8\text{H}^{\circ}\text{O}$; Ordway a obtenu jusqu'à $24\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ pour une mol. de $\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ ⁽⁷⁰¹⁾.

NITROSOSULFURES DE FER

HISTORIQUE. — Ces combinaisons ont été découvertes en 1858, par Z. Roussin⁽⁷¹⁰⁾, qui les avait dénommées nitrosulfures de fer. Ces composés présentant toujours, à côté des éléments du sulfure de fer, le groupement AzO , on les désigne aujourd'hui sous le nom de *nitrososulfures*. Le fer n'y est pas révélé par ses réactifs ordinaires, et on ignore encore la formule exacte de ces composés, ce qui tient, d'une part, aux difficultés de l'analyse, mais surtout à ce qu'une légère variation dans les concentrations des liqueurs où ils se forment suffit à produire des matières totalement différentes.

Voici l'expérience fondamentale de Roussin : quand on ajoute goutte à goutte, et en agitant sans cesse, du sulfate ferrique à un mélange de sulfure d'ammonium et d'azotate de potassium en dissolution aqueuse, on obtient un précipité noir et volumineux qui se redissout à l'ébullition. La liqueur très colorée, séparée du soufre qui a pris naissance, cristallise

⁽⁶⁹⁸⁾ SCHEURER-KESTNER. An. Ch. Ph. (5)-55-330-1859. — ⁽⁶⁹⁹⁾ HELDT. J. prakt. Chem. 90-268-1865. — ⁽⁷⁰⁰⁾ RÜSSLER. Polyt. J. Dingler 135-147-1855. — ⁽⁷⁰¹⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-27-14-1859; Jahreshb. 264-1865; Am. J. Sc. (2)-9-50-1850; Chem. Centr. Bl. 281-1850. — ⁽⁷⁰²⁾ WILDENSTEIN. J. prakt. Chem. 84-243-1861. — ⁽⁷⁰³⁾ HAUSMANN. Jahreshb. 6-361-1853; An. Chem. Pharm. Lieb. 89-109-1854. — ⁽⁷⁰⁴⁾ DITTE. C. R. 89-526-1879. — ⁽⁷⁰⁵⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 39-141-1836. — ⁽⁷⁰⁶⁾ FREY. Ar. Kastner. 14-156. — ⁽⁷⁰⁷⁾ FUNK. Ber. Chem. Gesell. 32-96-1899; B. Soc. Ch. (5)-22-440-1899. — ⁽⁷⁰⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-30-167-1873. — ⁽⁷⁰⁹⁾ HAUSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 89-109-1854. — ⁽⁷¹⁰⁾ ROUSSIN.

par refroidissement en donnant des cristaux noirs; à mesure que s'effectue le dépôt, la liqueur se décolore. Si l'on emploie un sel ferreux, la réaction est la même, à cela près qu'il n'y a pas de soufre mis en liberté.

Roussin a donné pour composition de son produit $\text{Fe}^2\text{S}^2(\text{AzO})^4\text{H}^2$. Porczynsky obtient le même composé en ajoutant, jusqu'à neutralisation, du sulfhydrate de sodium à une solution de sulfate ferreux saturée d'oxyde azotique, chauffant à l'ébullition et évaporant la liqueur filtrée. Porczynsky⁽⁷¹¹⁾ propose la formule $\text{Fe}^2\text{S}^2(\text{AzO})^4, 2\text{H}^2\text{O}$. Rosemberg fixe à $\text{Fe}^6\text{S}^8(\text{AzO})^{10}, 4\text{H}^2\text{O}$ la composition du produit qu'il a obtenu⁽⁷¹²⁾.

W. Demel⁽⁷¹³⁾, sous le nom d'*amidonitrosulfure* de fer, représente par $\text{Fe}^2\text{S}^2(\text{AzO}^2)^2(\text{AzH}^2)^2$ un produit qu'il préparait en ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque à une dissolution bouillante d'azotite de potassium, puis versant finalement dans le liquide une dissolution de sulfate ferreux. Le précipité noir qui se forme se redissout et par refroidissement il se sépare des cristaux noirs.

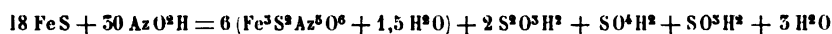
O. Pavel⁽⁷¹⁴⁾ remplace le sulfure d'ammonium par le sel de sodium; l'analyse lui a donné $\text{Fe}^7\text{S}^8(\text{AzO})^{12}\text{H}^2$. Le produit qui se dépose par refroidissement lent de la liqueur bouillante est en aiguilles clinorhombiques ayant quelquefois 2 centimètres de longueur; elles ont l'aspect de l'iode, sont très dures, solubles dans 2 fois leur poids d'eau bouillante et s'en déposent en grande partie par le refroidissement. Elles sont très solubles dans les alcools éthylique, méthylique, amylique, dans l'acide acétique cristallisable et absolument insolubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme; une trace de vapeur d'éther suffit pour les liquéfier. Les dissolutions même étendues sont fortement colorées. Les cristaux sont inaltérables à l'air s'ils proviennent d'une liqueur alcaline. Si, au contraire, celle-ci est acide, l'altérabilité du produit est très grande.

Marie et R. Marquis⁽⁷¹⁵⁾ ont montré cette influence de la neutralité ou de l'acidité dans la préparation de Roussin. Avec des liqueurs absolument neutres, on n'obtient aucune trace de nitrosulfure, mais simplement une liqueur verte par suite de la dissolution du sulfure de fer dans le sulfure de sodium. Une trace d'acide suffit pour amener la production du nitrosulfure, qu'on peut extraire au moyen de l'éther. Il semble que l'acide agit pour libérer de l'acide azoteux qui agit ensuite sur le sulfure de fer, seulement l'emploi d'acides énergiques aurait l'inconvénient de détruire les nitrosulfures de fer plus sensibles à leur action que les azotites.

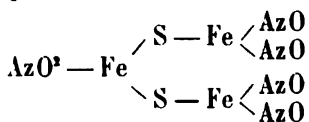
Marie et Marquis ont alors réalisé de la manière suivante la formation synthétique du nitrosulfure de fer. Ils préparent à part du monosulfure de fer par l'action du sulfure de sodium sur le sulfate ferreux. Après lavage, le précipité est mis en suspension dans une solution d'azotite de

An. Ch. Ph. (3)-52-285-1858. — (711) PORCZINSKY. An. Chem. Pharm. Lieb. 125-502-1865. — (712) O. ROSENBERG. Ber. Chem. Gesell. 12-1715-1879. — (713) W. DEMEL. Ber. Chem. Gesell. 12-481-1879; B. Soc. Ch. (2)-32-510-1879. — (714) O. PAVEL. Ber. Chem. Gesell. 12-1407-1949-1879. — (715) MARIE et R. MARQUIS. C. R. 122-157-1896. — (716) MARC-

sodium ; par une douce chaleur, et sous l'influence d'un courant de gaz carbonique, tout le sulfure de fer disparaît en quelques heures, et, par refroidissement on obtient un produit ayant tous les caractères extérieurs de ceux décrits par les auteurs ; à noter cependant qu'il est soluble dans le chloroforme. L'analyse conduit à $\text{Fe}^3\text{S}^2\text{Az}^5\text{O}^6 + 1,5\text{H}^2\text{O}$, formule assez voisine de celle de Rosenberg. La réaction serait :



On a en effet caractérisé dans les eaux mères la présence de l'hyposulfite et du sulfate de sodium. Marie et Marquis ont proposé la formule de constitution suivante, qui est celle d'un azotite :



Ce produit est spontanément altérable à l'air, en donnant des vapeurs rutilantes. Celui de Pavel ne se décompose qu'entre 115° et 140° en donnant d'abord des vapeurs rutilantes qui disparaissent bientôt, puis du sulfate ou du sulfite d'ammoniaque, du soufre, de l'azotate d'ammoniaque qui se sublime : ce sont les produits normaux multiples qu'on obtient avec un mélange d'oxyde azotique, d'oxygène, d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux. En tous cas, la matière chauffée sans précaution déflagre et brûle avec incandescence, en dégageant des fumées blanches qui rappellent l'odeur de la poudre. Chauffé à 220° en tube scellé avec de l'eau, le produit de Marie et Marquis donne du sulfate d'ammoniaque, de l'oxyde ferrique et de l'azote libre. A 200° on obtient de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfate d'ammoniaque, et un composé vert.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, concentrés, attaquent vivement cette substance, tandis que les acides tartrique, oxalique, citrique paraissent sans action. L'ammoniaque précipite presque complètement la matière, qui se redissout quand on chasse le précipitant par la chaleur. Les dissolutions de potasse ou de soude la décomposent également. Le chlore, l'iode, le permanganate de potasse, l'oxyde puce de plomb, etc., la décomposent. Le sulfhydrate d'ammoniaque, les ferro- et ferricyanures de potassium ne permettent pas d'y reconnaître le fer. Les sels d'argent, de cuivre, de mercure, ferriques, fournissent le sulfure correspondant avec dégagement d'oxyde azotique. Les sels d'or sont réduits, le sulfate ferreux n'a pas d'action. A signaler l'azotate de plomb qui fournit des prismes rhomboédriques obliques, peu solubles dans l'eau, déliquescents dans la vapeur d'éther, et qui renferment du soufre, de l'oxyde azotique et du plomb (Roussin).

Nitrosulfure sulfuré de fer. — Une réaction remarquable et caractéristique est fournie par les dissolutions concentrées de potasse

LEWISS et J. SACHS. Z. anorg. Chem. 2-175-1892. — (717) O. PAVEL. Ber. Chem. Gesell.

ou de soude. A froid, il n'y a pas action, mais vers 100°. il se dégage de l'ammoniaque et il se dépose de l'oxyde ferrique monohydraté cristallisé. La liqueur filtrée laisse déposer de grosses trémies noires, probablement cubiques, à saveur amère, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais *insolubles* dans l'éther, qui se décomposent vers 120° en donnant à peu près les mêmes produits que la substance primitive. Roussin fixe leur composition à $\text{Fe}^3\text{S}^3(\text{AzO})^3, 3\text{Na}^2\text{S}$ et leur a donné le nom de *nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium*.

La potasse et l'ammoniaque précipitent la dissolution de ce corps sous la forme de sels où elles remplacent la soude. L'iode et le chlore, les sels mercuriques, de cuivre, ferriques, donnent les mêmes résultats que précédemment; l'azotate de plomb donne un précipité rougeâtre soluble dans la potasse; le sulfhydrate d'ammoniaque, le cyanure jaune et le tannin ne produisent aucune réaction, mais le ferricyanure de potassium donne un dégagement d'oxyde azotique et du bleu de Prusse. Enfin et surtout, les acides donnent à froid un précipité floconneux *rougeâtre* qui se dépose bien, facile à laver dans de l'eau sulfhydrique, car il est décomposable par l'eau à laquelle il cède de l'hydrogène sulfuré. Pour Roussin ce produit est un nouvel acide nitrosé $\text{Fe}^2\text{S}^2(\text{AzO})^2, 3\text{H}^2\text{S}$, qu'il appelle *nitrosulfure sulfuré de fer*.

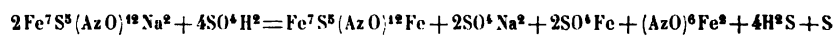
Porczynsky a constaté que les cristaux primitifs perdent 16,5 pour 100 de leur poids à 100° et qu'ils sont alors représentés par $\text{FeS}, (\text{AzO})^2, \text{Na}^2\text{S}$. Pavel a successivement indiqué $\text{Fe}^{10}\text{S}^{10}, 18\text{AzO}, \text{Na}^2\text{S}, 27\text{H}^2\text{O}$, puis $\text{Fe}^8\text{S}^6, 14\text{AzO}, \text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$; enfin, Rosemberg attribue au nouvel acide la formule $\text{Fe}^8\text{S}^9, 18\text{AzO}, \text{H}^8, 24\text{H}^2\text{O}$,

Le nitrosulfure sulfuré de fer se décompose spontanément quand il est sec, en dégageant de l'oxyde azotique et de l'ammoniaque, et laissant du sulfure de fer. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, en donnant des liqueurs colorées, d'où il cristallise mal. Il s'unit facilement aux alcalis dissous, ainsi qu'avec la chaux et la baryte. Le sel de soude est le plus soluble. On obtient les sels des autres métaux par précipitation avec des sels métalliques solubles correspondants, ou bien, si le nouveau sel est soluble, par usage du sel barytique.

Un nitrosulfure sulfuré de fer et d'ammonium peu soluble s'obtient facilement par double décomposition entre le sel potassique et le carbonate d'ammoniaque. D'après Pavel, il aurait pour formule $\text{Fe}^7\text{S}^5(\text{AzO})^{12}\text{Fe} + 8\text{H}^2\text{O}$ (AzH^4)² + 2H²O; il cristallise dans l'eau ammoniacale chaude, en tables clinorhombiques dures qui se décomposent à 80°.

Nitrosulfure sulfuré de fer ferreux : $\text{Fe}^7\text{S}^5(\text{AzO})^{12}\text{Fe} + 8\text{H}^2\text{O}$.

— Il s'obtient avec le sel de baryum et le sulfate ferreux, ou en traitant le sel de soude par un acide étendu :



on le purifie par cristallisation dans l'éther. Il se décompose déjà à 55°.

15-2600-1882. — (717 a) CHEVREUL. C. R. 43-128-1856. — (718) HOFFMANN et WIRDE. Z.

Les acides, en agissant sur le nitrosulfure sulfuré de soude, non plus à froid mais à l'ébullition, donnent un dégagement d'hydrogène sulfuré et précipitation d'un corps noir, dense, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui renferme $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^2$, ou nitrosulfure de fer.

Celui-ci, quand il est sec, se décompose lentement en laissant du sulfure de fer et dégageant de l'oxyde azotique. Récemment préparé, il brûle comme de l'amadou. Il est soluble dans les alcalis, avec séparation d'un peu d'oxyde de fer, intégralement dans les sulfures alcalins, en donnant une nouvelle série de composés qui cristallisent par évaporation, et qu'on sépare de l'excès de sulfure alcalin par l'éther qui dissout seulement le composé complexe.

L. Marchlewski et J. Sachs⁽⁷¹⁶⁾, en préparant le sel de Roussin d'après les méthodes de Pavel, ont obtenu pour formule $\text{Fe}^4\text{S}^5(\text{AzO})^7$, KHP^{O} d'accord avec le poids moléculaire fourni par les méthodes d'ébullition et avec les dernières recherches de Pavel⁽⁷¹⁷⁾ : on peut le dénommer heptanitrosulfonate de fer potassique.

Acide ferrodinitrothiosulfurique. — L'oxyde azotique, en agissant sur une solution concentrée de sulfate ferreux et d'hypo-sulfite de soude, donne naissance à un produit qui a pour composition⁽⁷¹⁸⁾ $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{S}^2\text{O}^2\text{K}, \text{H}^2\text{O}$ et qui est le sel potassique d'un nouvel acide nitrosé.

En résumé, on obtient un nombre considérable d'acides mixtes qui renferment à la fois du fer, du soufre et de l'oxyde azotique. Rosemberg, O. Pavel ont essayé de classer ces composés. Suivant ce dernier, les nitrosulfures contiennent toujours un autre métal que le fer. Ils se divisent en deux classes ayant respectivement pour formule $\text{Fe}^4(\text{AzO})^7\text{S}^2\text{M}$ ou un multiple, et $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{SM}$, avec de l'eau d'hydratation. Si ces classifications sont nécessaires pour se retrouver parmi tant de substances, comme elles reposent sur des analyses au sujet desquelles l'accord semble loin d'être fait, elles n'ont qu'une valeur relative.

Combinaisons du fer avec le phosphore. — L'union directe du phosphore et du fer donne des résultats variables avec la température. Au rouge sombre, c'est du protophosphure qui prend naissance; au rouge vif, du sous-phosphure; enfin, au voisinage du rouge blanc, l'union a encore lieu, mais on n'obtient plus que du fer phosphoré retenant d'autant moins de phosphore que la température est plus élevée : au rouge blanc le fer n'en fixe plus que quelques centièmes. On a signalé un très grand nombre de phosphures de fer dont la plupart ne sont que des produits de décomposition; c'est le cas de Fe^6P^2 ⁽⁷²⁵⁾, Fe^3P^2 ^(726 a), Fe^3P^2 ⁽⁷²⁷⁾, Fe^8P^6 ⁽⁷²⁸⁾, Fe^4P ⁽⁷²⁹⁾. Cette question, au point de vue de la métallographie, a été étudiée par Stead^(729 a).

anorg. Chem. 8-518-1895; 9-205-1895; 11-288-1892. — ⁽⁷²⁵⁾ HVOSLESF. An. Chem. Pharm. Lieb. 100-99-1856. — ^(726 a) PERCY. Metallurgie, deutsch von Wedding 2-18-1864. — ^(726 a) BOBLIQUEZ. B. Soc. Ch. 5-248-1866. — ⁽⁷²⁷⁾ SCHENK. J. Chem. Soc. 26-826-1875. —

On connaît de manière certaine cinq phosphures : Fe^2P , Fe^3P , Fe^5P , Fe^4P^3 et Fe^2P^3 ⁽⁷³⁰⁻⁷³¹⁾.

Ces substances ne sont pas magnétiques et sont à peu près infusibles. L'acide chlorhydrique ne les attaque qu'à l'ébullition, en donnant de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré; elles s'oxydent par l'acide nitrique ou l'eau régale, et aussi par l'acide sulfurique.

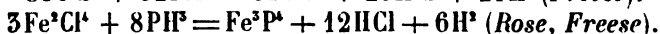
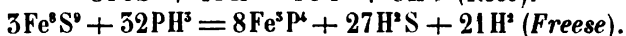
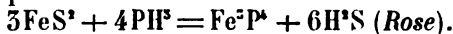
Sous-phosphure de fer Fe^2P . — PRÉPARATION. — Il prend naissance quand on réduit le phosphate ferreux par le charbon, ou dans la calcination ménagée du protophosphure, ou bien encore dans l'action du phosphore sur le fer au rouge vif. Maronneau ⁽⁷²⁹⁾ l'a obtenu au four électrique (900 amp. \times 45 volts), en traitant 100 parties de phosphure de cuivre par 10 parties de limaille de fer.

PROPRIÉTÉS. — Matière grise, plus claire que l'acier, prismatique; $D = 6,57$ (Maronneau). Ce composé est attaqué par le fluor au rouge sombre (Moissan). Chauffé à l'air, il brûle et se transforme en phosphate P^2O^5 , $2\text{Fe}^2\text{O}^3$ (Berzélius, Struve, Freese); il est insoluble dans tous les acides, sauf dans le mélange d'acides azotique et fluorhydrique.

Protophosphure de fer Fe^3P . — PRÉPARATION. — Schrötter ⁽⁷³²⁾ l'a découvert en unissant les deux éléments au rouge sombre. Rose et Freese ⁽⁷³⁴⁾ l'ont préparé par l'action du chlorure ferrique sur l'hydrogène phosphoré. Freese en a également obtenu en faisant agir l'hydrogène phosphoré sur le sulfure ferreux ^(734 a).

PROPRIÉTÉS. — Poudre cristalline d'un gris bleu ou noire; $D = 5,21$; non magnétique, inaltérable dans l'eau froide et au rouge dans un gaz inerte; chauffé dans l'oxyde de carbone, il perd une partie de son phosphore; il brûle quand on le chauffe à l'air, en laissant du phosphate ferrique.

Phosphure salin de fer Fe^3P^4 . — Il a été signalé par Rose ^(734 b), puis par Freese, dans l'action des pyrites ou du chlorure ferreux sur l'hydrogène phosphoré.



PROPRIÉTÉS. — Poudre d'un gris bleuâtre, $D = 5,04$, non magnétique, inaltérable à l'air à la température ordinaire. Il brûle quand on le chauffe, en produisant des fumées d'anhydride phosphorique, et laissant du phosphate ferroso-ferrique. Chauffé dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, il perd du phosphore et laisse du protophosphure.

Phosphure de fer Fe^4P^3 . — Il a été entrevu par Struve qui n'a obtenu qu'un produit impur; Freese avait nié son existence. Granger

⁽⁷²⁸⁾ STRUVE. B. Ac. Pétersbourg 1-455-1860; Répert. de chimie appliquée. 208-1860. — ⁽⁷²⁹⁾ SIDOT. C. R. 74-1425-1872. — ^(729 a) STEAD. Journal of the Iron and Steel Institute. 11-1900. — ⁽⁷³⁰⁾ FREESE. An. Ph. Chem. Pogg. 132-225-1867. — ⁽⁷³¹⁾ GRANGER. An. Ch. Ph. (7)-14-14-1898. — ⁽⁷³²⁾ MARONNEAU. C. R. 130-656-1900; B. Soc. Ch. (5)-24-342-1900. — ⁽⁷³³⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. 2-501-1840. — ⁽⁷³⁴⁾ FREESE et ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-301-1852. — ^(734 a) STRUVE. B. Ac. Pétersbourg. 1-455-1860. —

l'obtient⁽⁷³⁵⁾ en faisant passer un courant de vapeur de trichlorure de phosphore sur du fer réduit de l'oxalate. La vapeur de bi-iodure de phosphore conduit au même résultat, mais à température plus basse.

PROPRIÉTÉS. — Matière grise, à éclat métallique, cristallisée en prismes, très peu altérée par l'eau régale, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique. Le chlore et les alcalis fondus le détruisent facilement. Au rouge, il perd du phosphore.

Sesquiphosphure de fer Fe^2P^3 . — Granger l'a découvert⁽⁷³⁶⁾ dans l'action du phosphore en vapeur sur le chlorure ferreux ou ferrique. Avec un courant lent, et au rouge très sombre, le produit est cristallin.

PROPRIÉTÉS. — Substance gris d'acier, prismatique, qu'on peut chauffer au contact de l'air jusqu'au rouge sombre, sans le décomposer ou l'altérer; au rouge vif, elle perd du phosphore. Insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique, et dans l'eau régale. Au rouge sombre, le chlore l'attaque lentement. Le brome n'agit qu'à une température beaucoup plus élevée.

Chlorure de fer et de phosphore $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{P}^3\text{Cl}^6$. — Les deux chlorures s'unissent directement. On peut encore préparer la combinaison en attaquant l'oxyde de fer par le perchlorure de phosphore⁽⁷³⁷⁾.

Hypophosphite ferreux $(\text{PO}^3\text{H}^3)\text{Fe} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient sous la forme de petits cristaux verts octaédriques, en dissolvant, à l'abri de l'air, du fer dans de l'acide hypophosphoreux (Rose)⁽⁷³⁸⁾, ou bien par double décomposition entre le sulfate ferreux et l'hypophosphite de baryum (Wurtz)⁽⁷³⁹⁾. C'est une matière très oxydable.

Hypophosphite ferrique. — Si l'on traite de l'oxyde ferrique, récemment précipité, par une dissolution aqueuse et froide d'acide hypophosphoreux, il s'y dissout lentement et, par évaporation, on obtient l'hypophosphite ferrique sous la forme d'une poudre blanche, peu soluble dans l'acide en excès, qui donne par l'action de la chaleur un dégagement d'hydrogène phosphoré. On ne peut songer à activer la préparation en chauffant, car il y a réduction et formation d'un mélange d'hypophosphites ferreux et ferrique.

Phosphite ferreux. — **PRÉPARATION.** — On précipite le sulfate ferreux par du trichlorure de phosphore, on neutralise par l'ammoniaque. Le précipité, lavé à l'eau bouillante, est séché dans le vide⁽⁷⁴⁰⁾.

PROPRIÉTÉS. — Précipité blanc, facilement oxydable en devenant verdâtre. Chauffé, il dégage de l'hydrogène et laisse du pyrophosphate ferreux : la réaction est fréquemment accompagnée d'un dégagement de lumière.

Phosphite ferrique. — **PRÉPARATION.** — On l'obtient *dissous* en attaquant de l'oxyde ferrique par de l'acide phosphoreux (Grützner)⁽⁷⁴¹⁾.

⁽⁷³⁴⁾ b) ROSE. An. Chem. Ph. Pogg. 6-212-1826. — ⁽⁷³⁵⁾ A. GRANGER. B. Soc. Ch. (3)-16-1086-1896; C. R. 123-176-1896. — ⁽⁷³⁶⁾ GRANGER. C. R. 122-956-1896. — ⁽⁷³⁷⁾ WEBER. J. prakt. Chem. 76-410-1859. — ⁽⁷³⁸⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 12-294-1828. — ⁽⁷³⁹⁾ WURTZ. An. Ch. Ph. (3)-16-196-1846. — ⁽⁷⁴⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 9-35-1827. — ⁽⁷⁴¹⁾ GRÜTZNER. Ar. der Pharm. 235-241-1897. — ⁽⁷⁴²⁾ RAMMELSBURG. An. Ph.

Si, dans la préparation du phosphite ferreux, on remplace le sulfate ferreux par le sulfate ferrique ammoniacal ou par le perchlorure de fer, on obtient, surtout à chaud, un précipité blanc, qui disparaît d'abord parce qu'il est soluble dans un excès de sel de fer. Il faut éviter l'emploi d'un excès d'ammoniaque qui favorise l'oxydation du produit qui est un *phosphite basique*. Après lavage à l'eau et dessiccation, on obtient une poudre blanche, hydratée, que la chaleur décompose en dégageant de l'hydrogène, et laissant un résidu de pyrophosphate ferrique et de phosphate ferreux^(742 et 746).

Phosphates ferreux. — ÉTAT NATUREL. — Le phosphate ferreux neutre est représenté par la *Vivianite* : $5\text{FeO}, \text{P}^2\text{O}^5, 7\text{H}^2\text{O}$. $D = 2,661$. La *Dufrenite* $4\text{FeO}, \text{P}^2\text{O}^5, 5\text{H}^2\text{O}$ est un phosphate basique.

On a trouvé du phosphate ferreux dans le poumon d'un phtisique (Friedrich); Schlossberger⁽⁷⁴³⁾ lui attribue la coloration bleue du pus. Nicklès en a rencontré dans des os ayant séjourné longtemps sous terre.

A. Gautier a réalisé la synthèse de ces minéraux aux dépens de la sidérose et du phosphate d'ammoniaque⁽⁷⁴⁴⁾.

Orthophosphate triferreux. — PRÉPARATION. — 1° Action du fer sur le phosphate d'ammoniaque ;

2° Le phosphate diferreux, chauffé avec de l'eau à 250° ⁽⁷⁴⁵⁾, fournit de petits cristaux d'un vert foncé identiques avec la Vivianite ;

3° Horsford l'a reproduit, en chauffant en tube scellé un mélange de sulfate ferreux et de phosphate de soude, dans une atmosphère de gaz carbonique : une partie de celui-ci est réduit à l'état d'oxyde de carbone⁽⁷⁴⁶⁾ ;

4° L'électrolyse du phosphate de soude avec une anode de fer en a fourni à Becquerel⁽⁷⁴⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — Il est insoluble dans l'eau pure ; l'eau chargée d'acide carbonique en dissout environ 1 gr. par litre ; cette solubilité est augmentée par la présence de deux millièmes d'acide acétique et diminuée par l'acétate d'ammonium⁽⁷⁴⁸⁾.

Orthophosphate diferreux $\text{PO}^4\text{IIFe} + \text{H}^2\text{O}$. — PRÉPARATION. — Debray l'a obtenu en faisant bouillir de l'acide phosphorique avec du fer métallique, ou en faisant réagir à l'ébullition du sulfate ferreux avec du sulfate de magnésium (*loc. cit.*).

PROPRIÉTÉS. — Petites aiguilles parfaitement incolores, qui bleussent un peu à l'air, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus et dans l'ammoniaque.

Orthophosphate monoferreux. — On l'obtient par l'action du fer sur l'acide phosphorique : Il se produit d'abord un sel acide, qui se transforme plus tard en sel neutre.

Chem. Pogg. **132**-401-1867. — ⁽⁷⁴³⁾ SCHLOSSBERGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **51**-415-1844. — ⁽⁷⁴⁴⁾ A. GAUTIER. C. R. **116**-1491-1895. — ⁽⁷⁴⁵⁾ DEBRAY. An. Ch. Ph. (5)-**61**-457-1861. — ⁽⁷⁴⁶⁾ HORSFORD. Sitz. Akad. Wien. **67**-466-1875. — ⁽⁷⁴⁷⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (2)-**54**-149-1855. — ⁽⁷⁴⁸⁾ IS. PIERRE. An. Ch. Ph. (5)-**36**-76-1852. — ⁽⁷⁴⁹⁾ ERMENYER et HEINRICH.

Erlenmeyer et Heinrich⁽⁷⁴⁹⁾ ont opéré avec du fer divisé et un acide à 48 pour 100; on obtient ainsi une liqueur verte, d'où l'eau sépare un précipité amorphe blanc. Cette solution s'oxyde rapidement à l'air; en la concentrant dans l'hydrogène, il se sépare une poudre cristalline qui, lavée à l'éther pour lui enlever l'acide en excès, correspond à un sel acide $(\text{PO}^4\text{H}^3)^2\text{Fe} + 2\text{H}^2\text{O}$. Celui-ci est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; sa solution aqueuse est très oxydable. C'est une matière très hygroscopique, que l'eau réduit en une bouillie d'un gris bleu qui redevient ensuite blanche et compacte, puis prend finalement une teinte rouge en donnant un phosphate ferrique basique⁽⁷⁵⁰⁾.

Pyrophosphate ferreux. — Il se produit dans l'action de la chaleur sur le phosphate ferreux, ou dans la réduction du phosphate ferrique par l'hydrogène, enfin, par double décomposition entre le pyrophosphate de soude et un sel ferreux. C'est un corps blanc très altérable à l'air, en devenant vert, puis brun⁽⁷⁵¹⁾.

Phosphates ferriques. — L'acide phosphorique et l'oxyde ferrique se combinent suivant un assez grand nombre de proportions, le phosphate le plus acide étant $5\text{P}^2\text{O}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3, 24\text{H}^2\text{O}$ et le plus basique $\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{Fe}^2\text{O}^3$ ⁽⁷⁵²⁾.

La *Delvauxine* et le *Cacoxène* sont des phosphates ferriques naturels, qui ont respectivement pour composition : $\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{Fe}^2\text{O}^3, 24\text{H}^2\text{O}$ et $\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{Fe}^2\text{O}^3, 12\text{H}^2\text{O}$.

Hexaphosphate ferrique $5\text{P}^2\text{O}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Hautefeuille et Margottet⁽⁷⁵³⁾ l'ont obtenu cristallisé en tables clinorhombiques en dissolvant, à 100°, 15 pour 100 d'oxyde ferrique dans de l'acide trihydraté. A 150°-200°, les cristaux sont des lamelles rectangulaires, peu altérables par l'eau, inattaquables par l'alcool, qui ne renferment plus que $4\text{H}^2\text{O}$. Au-dessus de 200°, le produit est anhydre; les cristaux obtenus de 200° à 250° sont orthorhombiques, de 250° au rouge naissant, tricliniques; enfin, au rouge, clinorhombiques.

Tétraphosphate ferrique $2\text{P}^2\text{O}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3, 8\text{H}^2\text{O}$. — PRÉPARATION. — 1° Il se produit dans l'oxydation à l'air du phosphate ferreux acide $(\text{PO}^4\text{H}^3)^2\text{Fe} + 2\text{H}^2\text{O}$.

2° Si l'on introduit de l'hydrate ferrique dans une solution d'acide phosphorique à 48 pour 100, jusqu'à ce qu'il se produise un dépôt blanc, on parvient à une liqueur qui renferme alors $14\text{PO}^4\text{H}^3$ pour $\text{Fe}^2(\text{O})^3$. L'évaporation au bain-marie fournit une croûte cristalline rose qu'on débarrasse de l'acide en excès par de l'éther et qui tombe en déliquescence à l'air en perdant de l'acide phosphorique et laissant le phosphate $2\text{P}^2(\text{O})^5, \text{Fe}^2\text{O}^3, 8\text{H}^2\text{O}$ (Erlenmeyer, *loc. cit.*).

3° Il se dépose en cristaux quadratiques d'un rouge vif (Erlenmeyer),

An. Chem. Pharm. Lieb. 194-176-1878. — ⁽⁷⁵⁰⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (3)-54-317-1858. — ⁽⁷⁵¹⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-153-1848. — ⁽⁷⁵²⁾ MILLOT. B. Soc. Ch. 22-242-1874; C. R. 82-89-1876. — ⁽⁷⁵³⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 106-153-1883.

en évaporant une solution de phosphate triferrique dans un excès d'acide phosphorique.

4° Enfin Millot, en dissolvant de l'hydrate ferrique ou un phosphate moins acide dans l'acide phosphorique, a obtenu un produit différent des précédents.

PROPRIÉTÉS. — Les cristaux d'Erlenmeyer sont inaltérables à l'air et insolubles dans l'eau froide; l'eau bouillante les décompose en acide libre et phosphate triferrique. Le produit de Millot est une poudre cristalline jaune, qui fond à température élevée en perdant de l'eau, insoluble dans l'acide acétique, soluble dans le citrate d'ammoniaque, décomposable par les alcalis.

— $7P^2O^5, 4Fe^2O^3, 9H^2O$. — Poudre cristalline rose, décomposable par l'eau, obtenue par Erlenmeyer en concentrant à l'air la solution de phosphate ferreux acide.

Triphosphate ferrique $1,5P^2O^5, Fe^2O^3, 4H^2O$. — *a* : Rammelsberg l'a obtenu en cubes, en abandonnant pendant un an une solution saturée de sel normal dans un excès d'acide. *b* : En dissolvant de l'oxyde dans un excès d'acide phosphorique, étendant d'eau et faisant bouillir, il se produit un précipité cristallin blanc qui se redissout lentement à froid dans son eau mère (Millot). *c* : on l'obtient aussi en faisant bouillir une solution d'un sel ferrique neutre avec du phosphate acide d'ammonium.

Phosphate de fer normal P^2O^5, Fe^2O^3 . — PRÉPARATION. — 1° On l'obtient avec $4H^2O$, en ajoutant un phosphate alcalin à du chlorure ferrique, ou bien (Debray), sous la forme de mamelons cristallisés blancs, par l'action de l'air sur une solution de fer dans un excès d'acide phosphorique. 2° Par l'action de l'acétate de soude sur les sels acides précédents. 3° Quand on fait bouillir l'hexaphosphate ferrique avec de l'eau.

PROPRIÉTÉS. — Le phosphate précipité offre rarement une composition constante: l'eau lui enlevant de l'acide, même à froid; les solutions de sels neutres, ou à *fortiori* les solutions alcalines, agissent de même. La décomposition se manifeste par une coloration brune du précipité. Les sels acides, l'acide humique lui enlèvent au contraire du fer ⁽⁷⁵⁴⁾.

En vertu de cette décomposition, Schneider ⁽⁷⁵⁵⁾ a obtenu par dialyse un phosphate gélatineux peu basique, soluble dans l'ammoniaque en donnant une liqueur brun rouge à laquelle la dialyse enlève presque tout son phosphate d'ammoniaque ^(755 a). Le phosphate précipité est soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, citrique, tartrique, insoluble dans l'acide phosphorique et le phosphate de soude ⁽⁷⁵⁶⁾. Il est soluble dans 12500 fois son poids d'eau chargée d'acide carbonique, et dans les matières humiques (Isidore Pierre).

— ⁽⁷⁵⁴⁾ LACHOWICZ. Monatsb. Chem. **13**-557-1892. — ⁽⁷⁵⁵⁾ E.-A. SCHNEIDER. Z. anorg. Chem. **5**-84-1894; B. Soc. Ch. **5**-16-924-1896; Z. anorg. Chem. **7**-386-1894. — ^(755 a) CAVEN. J. Soc. chem. Ind. **15**-17-1896. — ⁽⁷⁵⁶⁾ HEYDENREICH. Chem. N. **4**-158-1861. — ⁽⁷⁵⁷⁾ RIDENOCR.

Phosphates de fer acides. — $(\text{PO}^4)^4(\text{PO}^4\text{H})^5\text{Fe}^8$. — Il a été obtenu en versant dans 21 fois son volume d'eau bouillante, une solution de une molécule d'oxyde ferrique dans 14 d'acide phosphorique.

— $(\text{PO}^4)^4(\text{PO}^4\text{H}^5)\text{Fe}^8$. — Précipité gris jaunâtre, obtenu en faisant agir l'eau froide sur la même liqueur acide.

— $(\text{PO}^4)^2(\text{PO}^4\text{H})^9\text{Fe}^8$. — S'obtient de même par l'action de l'alcool.

L'eau bouillante décompose tous ces sels, en les rapprochant de plus en plus du phosphate normal (Erlenmeyer).

Phosphates de fer basiques. — $2(\text{PO}^4)^2\text{Fe}^2, \text{Fe}^2\text{O}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$.

— Il est précipité par l'ammoniaque de la solution dans l'acide phosphorique des phosphates acides précédents et est insoluble dans le citrate d'ammonium, mais soluble dans l'oxalate (Millot).

— $(\text{PO}^4)^3\text{Fe}^2, \text{Fe}^2\text{O}^3$. — Il se précipite par l'ammoniaque de la solution acide du précédent; il est un peu soluble dans le citrate et l'oxalate d'ammoniaque.

Pyrophosphate ferrique $(\text{P}^2\text{O}^7)^2\text{Fe}^4$. — PRÉPARATION. — Quand on verse du chlorure ferrique dans du pyrophosphate sodique, le précipité se redissout dans le pyrophosphate en excès, jusqu'à ce qu'on ait atteint le rapport d'une molécule de chlorure pour 3 de sel sodique; si l'on double la proportion de chlorure, la précipitation est complète, et la liqueur ne renferme plus de fer. Le pyrophosphate ferrique est de même soluble dans un excès de chlorure ferrique ⁽⁷⁵⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — Poudre blanche renfermant $9\text{H}^2\text{O}$. Il est soluble dans les acides, mais l'ébullition suffit à le séparer de nouveau, en donnant un produit de même composition, mais moins soluble ⁽⁷⁵⁸⁾. Il se dissout dans l'ammoniaque. Rieckher a préparé un pyrophosphate ammoniacal ⁽⁷⁵⁹⁾.

USAGES. — Ce sel a été employé en médecine.

Métaphosphate ferrique. — Madrell ⁽⁷⁶⁰⁾ l'a obtenu amorphe par l'action du perchlorure de fer sur un excès d'acide phosphorique étendu, évaporant, et calcinant à 500° . Hautefeuille et Margottet l'ont préparé en longs prismes orthorhombiques, jaune vert très pâle, en dissolvant de l'oxyde ferrique ou du phosphate précipité dans de l'acide métaphosphorique fondu ⁽⁷⁶¹⁾.

Ferrosulfophosphate de fer $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{S}^4)^2$. — Glatzel ⁽⁷⁶²⁾ l'a obtenu dans l'action du pentasulfure de phosphore sur le sulfate ferreux : $5\text{FeS} + \text{P}^2\text{S}^5 = \text{Fe}^2\text{P}^2\text{S}^8$: c'est un thioorthophosphate.

Thiohypophosphate de fer $\text{Fe}^2\text{P}^2\text{S}^6$. — Il a été découvert par Friedel ⁽⁷⁶³⁾ en chauffant au rouge du fer, du soufre et du phosphore rouge.

Lames hexagonales d'un gris noir, ressemblant au fer oligiste, attaquables par l'acide azotique.

Am. J. Pharm. 72-125. — ⁽⁷⁵⁸⁾ MILNE. Chem. Zeit. 1856. — ⁽⁷⁵⁹⁾ RIECKHER. Jahrb. 18-263-1865. — ⁽⁷⁶⁰⁾ MADRELL. Ph. Mag. (5)-30-322-1847; Jahrb. 1-556-1847-1848; An. Chem. Pharm. Lieb. 61-59-1847. — ⁽⁷⁶¹⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 96-849-1142-1885. — ⁽⁷⁶²⁾ GLATZEL. Z. anorg. Chem. 4-186-1895. — ⁽⁷⁶³⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. 3-41-

Thiopyrophosphate ferreux $P^2S^7Fe^2$. — Il se produit par combinaison directe, en 36 heures, au rouge cerise (⁷⁶⁴).

Thiophosphite ferreux $(PS^2)^2Fe^2$. — Ferrand l'obtient par l'action du soufre et du phosphore sur le sulfure ferreux. Lamelles hexagonales opaques, insolubles dans les acides froids et dans les alcalis.

Sélénio-phosphure de fer PSe^3Fe^2 . — Il a été obtenu par action directe (⁷⁶⁵).

Pyrophosphaminat ferrique $Fe^2(P^2O^4AzH^2)^2 + 2H^2O$. — Il s'obtient en chauffant du chlorure ferrique avec une solution d'un sel d'acide phosphamique. Le précipité est desséché à 100°.

PROPRIÉTÉS. — Poudre d'un brun clair, hygroscopique, insoluble dans les acides étendus, mais solubles dans l'acide sulfurique concentré, et surtout dans l'ammoniaque. A 530° il devient brun foncé en perdant de l'ammoniaque et un sublimé blanc (¹⁰⁵⁶⁻¹⁰⁵⁷). Il est probablement identique avec le phosphaminat ferreux de Schiff (¹⁰⁵⁸).

Le pyrophosphaminat ferrique d'ammonium paraît exister dans le liquide rouge obtenu en dissolvant le précédent dans l'ammoniaque.

Pyrophosphotriaminat ferreux. — Il s'obtient dans l'action de l'acide libre sur le sulfate ferreux. C'est une poudre jaune gris insoluble dans les acides étendus.

Arséniures de fer. — ÉTAT NATUREL. — Le fer est susceptible de s'unir en plusieurs proportions avec l'arsenic. On a trouvé des minéraux qui répondent aux formules $FeAs^2$, Fe^2As^3 (*Fer arsenical*) et $FeAs^4$, enfin un sulfoarséniure $FeAs^3S$ (*Mispickel*). Le fer arsenical est orthorhombique ($122^{\circ}12'$) ; $D = 7,22$. Le mispickel est aussi orthorhombique ($111^{\circ}12'$). $D = 6,12$. Enfin, on a signalé un minéral qu'on peut considérer comme formé par l'union de $FeAs$ avec SnS (⁷⁶⁹). L'arsenic ne paraît pas avoir beaucoup d'affinité pour le fer, ou au moins les arséniures de fer ne sont guère stables; dans les fers qui en renferment, il est à l'état libre (⁷⁷⁰), mais dans les aciers trempés, on a constaté la présence d'un arséniure Fe^2As .

Arsénite ferreux. — L'hydrate ferreux se dissout dans l'acide arsénieux : on obtient l'arsénite correspondant, par l'action de l'arsénite d'ammoniaque sur le sulfate ferreux. C'est un précipité blanc verdâtre, qui jaunit avec le temps, il est insoluble dans les sels ammoniacaux, soluble dans l'ammoniaque en donnant une liqueur d'un jaune vert. L'arsénite acide de potassium donne, avec le sulfate ferreux, un précipité de méta-arsénite ferreux :

1057-1894; C. R. **119**-260-1894. — (⁷⁶⁴) FERRAND. C. R. **122**-621-1896; An. Ch. Ph. (7)-**17**-409-1899. — (⁷⁶⁵) FRIEDEL et CHABRIÉ. B. Soc. Ch. (5)-**13**-164-1895. — (⁷⁶⁹) HADDEN. Am. J. Sc. (4)-**5**-95-1898. — (⁷⁷⁰) CARNOT et GOUTAL. C. R. **131**-92-1900. — (⁷⁷¹) ARZRUH



Le précipité calciné laisse un résidu d'arséniure.

Arsénites ferriques. — $4Fe^2O^3, As^2O^5, 5H^2O$. — Poudre d'un brun jaunâtre ⁽⁷⁷²⁻⁷⁷³⁾, altérable à l'air quand elle est humide ⁽⁷⁷⁴⁻⁷⁷⁵⁾, qui s'obtient en précipitant l'acétate ferrique par l'acide arsénieux.

— $2Fe^2O^3, 3As^2O^5, 7H^2O$. — On l'obtient en traitant par l'acide arsénieux une solution de sulfate ferreux oxydée par l'eau régale, puis neutralisée par l'ammoniaque ⁽⁷⁷⁶⁾.

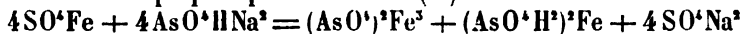
— Fe^2O^3, As^2O^5 . — Précipité jaune, devenant rouille à l'air quand il est humide, qui se prépare comme l'arsénite ferreux. Arzruni et Schütz ont obtenu cristallisé ⁽⁷⁷¹⁾ l'hydrate $Fe^2(AsO^3)^2 + 10H^2O$.

APPLICATION. — Quand on fait digérer l'hydrate ferrique récemment précipité avec une solution aqueuse d'acide arsénieux, ce dernier passe à l'état de sous-sel insoluble : De là l'emploi de l'hydrate ferrique comme contre-poison de l'acide arsénieux.

Arséniate ferreux. — ÉTAT NATUREL. — On connaît un minéral (*Simplésite*) qui a pour composition $Fe^3(AsO^4)^2 + 6H^2O$.

PRÉPARATION. — Il s'obtient en faisant agir de l'arséniate d'ammoniaque sur le sulfate ferreux (Chenevix).

Wittstein en a préparé par la réaction ⁽⁷⁷⁸⁾ :



Il est insoluble dans les sels ammoniacaux. Avec l'ammoniaque, il donne une liqueur qui verdit à l'air en s'oxydant.

Fischer ⁽⁷⁷⁷⁾ a signalé un arséniate moins basique ; Wittstein, un arséniate d'oxyde ferreux et ferrique (*loc. cit.*) $6FeO, 3Fe^2O^3, As^2O^5 + 32H^2O$.

Arséniates ferriques. — Leur nombre est considérable.

— $Fe^3(AsO^4)^2 + 4H^2O$. — C'est la *Scorodite* naturelle. Elle a été reproduite par Verneuil et Bourgeois ⁽⁷⁷⁸⁾ en chauffant à 150° du fer avec une dissolution à 50 pour 100 d'acide arsénique. Wittstein (*loc. cit.*) a obtenu l'hydrate à $8H^2O$.

— $Fe^2O^3, 3As^2O^5 + 12H^2O$. — Il s'obtient en précipitant Fe^2Cl^6 par AsO^4HNa^2 ⁽⁷⁷⁹⁻⁷⁸¹⁾.

— $2Fe^2O^3, As^2O^5 + 12H^2O$. — Il a été rencontré dans la nature (*Eisensister*). D'après Berzélius, on l'obtient en oxydant le sel ferreux neutre par l'acide nitrique, et évaporant l'acide ou précipitant par l'ammoniaque.

Metzke ⁽⁷⁸²⁾, par l'action d'une dissolution d'alun, de fer et d'ammoniaque sur de l'arséniate de soude, en présence d'acide arsénique, a obtenu les

et SCHÜTZ. Z. Kryst. 23-529-1894. — ⁽⁷⁷²⁾ REICHARD. Ber. Chem. Gesell. 27-1019-1037-1894; B. Soc. Ch. (3)-42-1063-1894. — ⁽⁷⁷³⁾ BUNSEN et BERTHOLD. Das Eisenhydroxyd. Göttingen. 1834. — ⁽⁷⁷⁴⁾ FERLING. An. Chem. Pharm. Lieb. (2)-74-87-1850. — ⁽⁷⁷⁵⁾ GUIBOURT. J. Ch. Méd. 15-506-1859; Br. Arch. N. F. 23-69. — ⁽⁷⁷⁶⁾ WITTEIN. Jahresh. 19-243-1866. — ⁽⁷⁷⁷⁾ FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 9-262-1827. — ⁽⁷⁷⁸⁾ VERNEUIL et BOURGEOIS. C. R. 90-223-1880. — ⁽⁷⁷⁹⁾ WITTEIN. Rep. für Pharm. 63-329. — ⁽⁷⁸⁰⁾ BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 32-162-1821. — ⁽⁷⁸¹⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 26-271-1840 — ⁽⁷⁸²⁾ METZKE. Z. anorg.

arséniates suivants : $\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{As}^2\text{O}^3, 16,7\text{H}^2\text{O}$; $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{As}^2\text{O}^3, 22,5\text{H}^2\text{O}$; $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{As}^2\text{O}^3, (8-10)\text{H}^2\text{O}$; $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{As}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$; $4\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{As}^2\text{O}^3, 15,4\text{H}^2\text{O}$. (Pharmacosidérite); $4\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{As}^2\text{O}^3, 204\text{H}^2\text{O}$; $4\text{Fe}^2\text{O}^3, 4\text{As}^2\text{O}^3, 55,5\text{H}^2\text{O}$: il a aussi reproduit la scorodite.

Enfin il existe des arséniates ferroso-ferriques : le *Wurfelerz* $(\text{FeO})^2\text{As}^2\text{O}^5 + 2(\text{Fe}^2\text{O}^3)\text{As}^2\text{O}^5 + 24\text{H}^2\text{O}$ est en cubes opaques vert foncé : $D = 5,0$.

Sulfoarsénites et sulfoarséniates. — Ils s'obtiennent par double décomposition. Le sulfoarsénite ferreux est noir, le sel ferrique vert olive. Le sulfoarséniat ferreux est brun foncé, le sel ferrique gris verdâtre (Berzélius).

Arséniosulfate ferrique. — Il existe un minéral (*Pittizite*) qui d'après Stromeyer correspond à $4(\text{SO}^2, \text{Fe}^2\text{O}^3), 2\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{As}^2\text{O}^5 + 45\text{H}^2\text{O}$.

Alliages de fer et d'antimoine. — On prépare ces alliages en chauffant le mélange des deux métaux, à haute température, dans un creuset brasqué.

Ils sont remarquables par leur dureté. Celui qui est connu sous le nom d'*alliage de Réaumur* renferme 70 pour 100 d'antimoine et fait feu au briquet; si on diminue la proportion d'antimoine, la dureté augmente encore. Ils sont beaucoup moins fusibles que l'antimoine. Leur densité, supérieure à celle du fer, accuse une contraction considérable. Leur chaleur spécifique est aussi plus grande que celle qu'on peut calculer par la règle des mélanges. D'autre part, Weiss⁽⁷⁸³⁾ a trouvé que les propriétés magnétiques de ces alliages augmentent brusquement quand la proportion de fer atteint Fe^3Sb^4 .

Antimoniure de fer. — Il semble exister une combinaison des deux éléments. Laborde⁽⁷⁸⁴⁾ lui attribue la formule Fe^3Sb^4 . Maey⁽⁷⁸⁵⁾, par application de sa méthode des volumes spécifiques, la fixe à FeSb .

Antimoniates de fer. — Ils s'obtiennent par double décomposition. L'antimoniate ferreux est un précipité blanc, devenant jaune grisâtre par dessiccation; le sel ferrique est jaune clair (Berzélius). On a trouvé au Brésil un minéral qui correspond à $2\text{FeS}, \text{Sb}^2\text{O}^5$ ⁽⁷⁸⁶⁾.

Sulfoantimoniates. — On les obtient par double décomposition ⁽⁷⁸⁷⁾. Le sel ferreux est noir, très altérable, il se décolore pendant le lavage par oxydation.

BORURE DE FER BFe (B : 16,44; Fe : 83,56)

PRÉPARATION. — Ce corps a été découvert par H. Moissan⁽⁷⁸⁸⁾. On l'obtient : 1° Par l'action du chlorure de bore sur le fer réduit, au rouge

Chem. 19-457-1899. — ⁽⁷⁸⁵⁾ WEISS. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1896. — ⁽⁷⁸⁴⁾ LABOURDE. C. R. 123-227-1896. — ⁽⁷⁸⁵⁾ MAEY. Z. ph. Chem. 38-296-306-1901; B. Soc. Ch. (3)-28-18-1902. — ⁽⁷⁸⁶⁾ HUSSAK et PRIOR. N. Jah. f. Min. 1-41-1899. — ⁽⁷⁸⁷⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-254-1841. — ⁽⁷⁸⁸⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-13-956-1895:

sombre : il se produit du chlorure de fer volatil, et il reste du borure de fer amorphe gris. 2° Par union directe du fer réduit et du bore amorphe dans un courant d'hydrogène de 1100° à 1200°. 3° En chauffant au four électrique dans un creuset de magnésie brasqué avec du bore des morceaux de fer de Suède.

PROPRIÉTÉS. — Cristaux brillants de plusieurs millimètres de long, gris un peu jaunâtre. Inaltérables dans l'air sec, se recouvrant d'une couche ocreuse à l'humidité. $D = 7,15$. Le chlore l'attaque au rouge avec incandescence; le brome agit plus facilement encore; l'iode et l'acide iodhydrique sont sans action. Il brûle dans l'oxygène, et la réaction, commencée en un point, se continue seule. Le borure amorphe est attaqué par le soufre un peu au-dessus de son point de fusion; s'il est cristallisé, la réaction a lieu avec incandescence, mais à une température plus élevée. Le phosphore fournit au rouge des phosphures. Le chlorate et l'azotate de potasse fondus en déterminent l'incandescence. Les alcalis et les carbonates alcalins fondus l'attaquent rapidement. L'acide sulfurique est sans action à froid; l'acide concentré et bouillant l'attaque. L'acide chlorhydrique étendu est sans action, ce qui permet de le séparer du métal en excès; l'acide concentré, comme l'acide fluorhydrique, le dissout lentement à chaud. Il est rapidement oxydé par l'acide nitrique ou l'eau régale (Moissan).

Alliages de fer et de bore. — Moissan a pu obtenir des alliages de fer et de bore à teneur variable. Le bore produit sur le fer une véritable cémentation bien avant le point de fusion du fer. La fonte à 9 pour 100 fond à 1050°, le point de fusion s'élève ensuite, aussi est-il plus commode de les obtenir au four électrique (300^{amp} × 65^{volt}). Warren (789) a préparé un fer boré renfermant 4 pour 100 de bore et 1,5 pour 100 de carbone, en réduisant par le charbon un mélange des oxydes.

Le bore (790) déplace le carbone des fontes. Il communique au fer la propriété de prendre une trempe spéciale (Moissan et Charpy) (791).

Borate ferreux. — Il s'obtient par double décomposition sous la forme d'une poudre jaune pâle (Scheele), ou verte (Tünnerman) (794), fusible au chalumeau. L'eau lui enlève son acide borique.

Borate ferrique. — On trouve dans la nature la *Lagonite* de formule $Fe^2O^3, 3B^2O^3, 3H^2O$ (793). On obtient, par double décomposition, un précipité volumineux jaune, insoluble. Si on le chauffe, sa couleur se fonce, puis il fond (796).

Chloroborate ferreux $8B^2O^3, 6FeO, FeCl^2$. — Il se produit dans l'action du chlorure ferrique en vapeur sur un mélange de borate calcique et de fer (ce dernier destiné à réduire le chlorure ferrique). On lave

C. R. 120-175-1895. — (789) WARREN. Chem. N. 68-300-1895. — (790) MOISSAN. C. R. 119-1172-1894. — (791) MOISSAN et CHARPY, C. R. 120-130-1895. — (792) OCHSENIUS. Jahrb. f. Min. 1-272-1889. — (793) BECHL. Am. J. Sc. (2)-17-129-1854; (2)-19-119-1855; J. prakt. Chem. 64-437-1854; 64-433-1855. — (794) TUNNERMANN. Kauts. Arch. 20-21. — (796) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 89-473-1853. — (796) ROUSSEAU et ALLAIRE. C. R. 116-1195-

et on enlève le fer en excès par un acide étendu⁽⁷⁹⁶⁾. Cristaux cubiques, gris, transparents, ayant les mêmes caractères optiques que la boracite.

Bromoborate ferreux $8B^2O^3, 6FeO, FeBr^2$. — Il se prépare comme le chloroborate. Poudre cristallisée grise (Rousseau et Allaire).

Carbures de fer. — Le fer et le carbone sont constamment associés dans les fontes et les aciers, ces matières renferment du carbone dissous ou combiné; les proportions des deux variétés dépendent du mode de préparation, et aussi de celui de refroidissement (Voy. *Métallurgie du fer*).

CARBURE DE FER $Fe^2C = 179,79$ (Fe : 95,55; C : 6,67)

Historique. — Les travaux de Sir F. Abel⁽⁷⁹⁷⁾, Deering, Müller⁽⁷⁹⁸⁾, Osmond et Wörth (1885), Arnold et Read (1894)⁽⁷⁹⁹⁾, Mylius, Förster et Schöne (1896)⁽⁸⁰⁰⁾, Campbell (1896)⁽⁸⁰¹⁾, Jüptner (1896)⁽⁸⁰²⁾, ont montré que l'acier fondu ou recuit renferme un carbure cristallisé Fe^2C (cémentite), que Moissan⁽⁸⁰³⁾ a obtenu à l'état de pureté en 1897.

Préparation. — On chauffe au four électrique 500 gr. de fer de Suède dans un creuset de charbon : Après 3 minutes, avec $900^{amp} \times 600^{volts}$, on plonge le creuset dans l'eau froide. Le culot est dur et cassant, il ne renferme pas trace de graphite, mais 3 à 4 pour 100 de carbone combiné. Pour séparer les cristaux de carbure de fer, apparents dans le métal, on place le culot dans de l'acide chlorhydrique à 7 pour 100, et l'on en fait l'électrode positive en le reliant à deux éléments Bunsen, la cathode étant formée par une lame de graphite. Après 24 heures, il reste une masse friable formée de carbure de fer, de carbone amorphe, et de carbures d'hydrogène liquides ou solides, peu solubles dans l'éther. Si l'on effectue l'attaque par des acides étendus, l'opération exige un temps beaucoup plus long, à moins d'opérer à chaud.

Le mélange complexe obtenu est traité par l'acide nitrique fumant, qui n'attaque pas à froid le carbure de fer, mais seulement à l'ébullition; on accélère la purification en ajoutant un peu de chlorate de potassium. Finalement, le carbure est lavé par décantation, avec de l'eau, de l'alcool, puis de l'éther, et séché à 100° dans l'acide carbonique, d'où on ne l'extrait qu'après complet refroidissement.

Propriétés. — Cristaux brisés d'un blanc brillant; $D_{16} = 7,07$.

Il est inaltérable à froid dans l'oxygène sec, mais se décompose rapidement à l'air humide. Il brûle dans l'oxygène dès 150° , s'il est en poudre; il devient incandescent vers 500° dans la vapeur de soufre, au-dessous de 100° dans le chlore, vers 100° dans le brome; il s'unit seulement au rouge avec l'iode, et sans incandescence. L'acide azotique monohydraté

1445-1895. — ⁽⁷⁹⁷⁾ Sir F. ABEL. Proc. Inst. Mechan. Engin. 30-1885. — ⁽⁷⁹⁸⁾ MÜLLER. Stahl und Eisen, n° 5. — ⁽⁷⁹⁹⁾ ARNOLD et READ. J. Chem. Soc. 65-788-801-1894. — ⁽⁸⁰⁰⁾ MYLIUS, FÖRSTER et SCHÖNE. Ber. Chem. Gesell. 29-2991-1896. — ⁽⁸⁰¹⁾ CAMPBELL. Am. Chem. J. 18-336-1896. — ⁽⁸⁰²⁾ JÜPTNER. Chem. Zeit. 20. Rep. 241. — ⁽⁸⁰³⁾ MOISSAN. C. R. 124-716-1897. —

ne l'attaque pas à froid, mais l'addition d'un peu d'eau en produit la dissolution; les acides étendus l'attaquent moins rapidement que le fer, les acides bouillants fournissent des mélanges variables d'hydrogène et de méthane. L'eau et les solutions saturées de sel marin ou de chlorure de magnésium ne l'attaquent pas à 150° en tube scellé (Moissan).

Suivant Troost et Hautefeuille^(803 a), la chaleur de formation du carbure de fer est négative. II. Moissan a montré que, si au lieu de refroidir brusquement le métal porté à 3000°, on le laisse revenir lentement à la température ordinaire, on obtient une *fonte grise*, où il ne reste qu'une très petite quantité de carbone combiné. Si, prenant le métal vers 1300° à 1400°, on le refroidit brusquement, on a à la fois du graphite et du carbone combiné : c'est la *fonte blanche*. Moissan explique ces faits en admettant que le carbure de fer, comme l'ozone, peut se former à une température très élevée, puis se décomposer progressivement par une diminution de température.

On a signalé d'autres carbures de fer, dont l'existence est beaucoup moins certaine. Fe^4C ⁽⁸⁰⁴⁻⁸⁰⁵⁾, Fe^5C^2 ⁽⁸⁰⁶⁻⁸⁰⁷⁾, FeC^2 ⁽⁸⁰⁸⁾, FeC^3 ⁽⁸⁰⁹⁻⁸¹¹⁾, ce dernier identique avec la *Cohenite* trouvée dans la météorite de Magura; enfin FeC ⁽⁸¹²⁾, Fe^8C (Gurlt), FeC^4 ⁽⁸¹³⁾.

FER PENTACARBONYLE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Fe : 28,53; C : 50,62; O : 40,84)

Historique. — Il a été signalé pour la première fois par Berthelot⁽⁸¹⁴⁾, puis quelques semaines plus tard par Mond et Quincke⁽⁸¹⁵⁾; Mond et Langer⁽⁸¹⁶⁾ ont fixé sa formule.

Préparation. — Le fer divisé obtenu par calcination ménagée de l'oxalate, ou par réduction de l'oxyde dans l'hydrogène, se combine à l'oxyde de carbone à 45°. Mond et Langer conseillent de réduire l'oxalate de fer, séché à 120°, dans de l'hydrogène, en élevant peu à peu la température. On fait ensuite bouillir le fer réduit avec de l'eau, on l'essore rapidement, et on le dessèche à 300° dans de l'hydrogène, qu'on remplace par de l'oxyde de carbone, en évitant toute rentrée d'air; 24 heures après, on chauffe à 120°, dans un courant lent d'oxyde de carbone, qu'on refroidit à sa sortie à — 20°; on obtient ainsi 1 gr. du composé pour 100 gr. de fer employé.

La réaction doit donner lieu à des équilibres, car Guntz⁽⁸¹⁷⁾ a montré que si l'on fait agir à froid de l'oxyde de carbone sur du fer divisé, obtenu par distillation de l'amalgame à 250°, on obtient un gaz riche en fer car-

^(803 a) TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 80-964-1875; An. Ch. Ph. (5)-9-56-1875. — ⁽⁸⁰⁴⁾ BERNERS et VAN LINGE. Z. anal. Chem. 33-513-1894. — ⁽⁸⁰⁵⁾ JÜPTNER. Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. 44-447. — ⁽⁸⁰⁶⁾ GURLT. Jahresh. 9-781-1836. — ⁽⁸⁰⁷⁾ TUNNER. Polyt. Centralb. 1227-1861. — ⁽⁸⁰⁸⁾ KENDALL COLIN BROWNING. J. Chem. Soc. 77-1233-1900. — ⁽⁸⁰⁹⁾ MYLIUS FÖRSTER et SCHÖNE. Z. anorg. Chem. 13-38-1897. — ⁽⁸¹⁰⁾ MÜLLER. Chem. Centr. Bl. 19-822-1888. — ⁽⁸¹¹⁾ KARSTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 60-229-1846. — ⁽⁸¹²⁾ BERTHELLOT. An. Min. 1833. — ⁽⁸¹³⁾ FARADAY et STODART. An. Ph. Gilbert. 72-225-256. — ⁽⁸¹⁴⁾ BERTHELLOT. C. R. 112-1343-1891; B. Soc. Ch. (3)-7-434-1892. — ⁽⁸¹⁵⁾ MOND et QUINCKE. Ber. Chem. Gesell. 24-2248-1891. — ⁽⁸¹⁶⁾ MOND et LANGER. J. Chem. Soc. 59-1090-1891; B. Soc. Ch. (3)-8-294-1892. — ⁽⁸¹⁷⁾ GUNTZ. C. R. 114-115-1892. — ⁽⁸¹⁸⁾ GUNTZ. B. Soc. Ch. (3)-7-

bonyle. A 150°-160° il y a, en outre, formation de charbon et d'oxyde ferreux, ce qui est bien conforme à une remarque de Deville que confirme le signe thermique de : $\text{Fe} + \text{CO} = \text{C} + \text{FeO} + 59^{\text{cal}},6$. Donc, à température relativement basse, le fer est altéré par l'oxyde de carbone, tandis qu'à une température élevée rien ne se produit, le signe de la réaction se renversant.

Le fer compact ne donne pas une quantité sensible de fer carbonyle, il doit cependant s'en former dans les opérations métallurgiques; certains transports de matières dans les caisses de cémentation ou dans les fours Siemens doivent, d'après Berthelot, lui être attribués. Le gaz d'éclairage épuré avec des matières ferreuses ⁽⁸¹⁸⁾, le gaz à l'eau conservé dans des réservoirs en acier ⁽⁸¹⁹⁻⁸²⁰⁾, le gaz des hauts-fourneaux, après un refroidissement un peu prolongé ⁽⁸²¹⁾, brûlent en donnant des dépôts ferrugineux qui lui sont attribuables.

Propriétés. — C'est un liquide d'un jaune pâle, un peu visqueux; $D = 1,466$. Réfraction moléculaire $\frac{D}{\mu} = 69,50$; il bout à 102°,8 sous la pression de 749 millimètres et se solidifie à — 21° en aiguilles jaunâtres. Sa densité de vapeur prise dans une atmosphère d'oxygène, est 6,45 (densité théorique 6,77). Sa vapeur se décompose à 180° en donnant, à l'abri de l'air, un dépôt de fer métallique; il rend éclairante la flamme de l'oxyde de carbone qui, écrasée, donne alors un dépôt gris de fer ou d'oxyde ferreux. A une température élevée, sa décomposition fournit en outre des flocons noirs de charbon. Au contact de l'eau aérée, il dépose de l'hydrate ferrique. Il est un peu soluble dans le pétrole, le benzène.

Il n'est pas attaqué par les acides étendus et froids. L'acide sulfurique le dissout en le décomposant. Avec l'acide azotique, le chlore et le brome, il fournit un composé ferrique et de l'acide carbonique. Les lessives alcalines l'absorbent et fournissent ensuite un dépôt d'oxyde ferreux ou ferrique, suivant qu'on est ou non en présence de l'air.

La constitution du fer carbonyle a été étudiée par Perreira da Silva, Gladstone et Armstrong ⁽⁸²²⁻⁸²⁴⁾.

Fer heptacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_7$. — Le fer carbonyle se conserve à l'obscurité, mais à la lumière, il donne un dépôt de lamelles jaune d'or, ayant pour composition $\text{Fe}(\text{CO})_7$ ⁽⁸²⁵⁾.

Fer dicarbonyle $\text{Fe}^3(\text{CO})^2$. — Résidu obtenu par Morell et Coffin dans l'action de l'acier sur les acides chlorhydrique ou sulfurique ⁽⁸²⁶⁾.

CARBONATE FERREUX $\text{CO}^2\text{Fe} = 115,9$ (Fe : 48,25; FeO : 62,05; CO^2 : 37,97)

ÉTAT NATUREL. — Le carbonate anhydre (*Sidérose*) est un excellent

281-1892. — ⁽⁸¹⁹⁾ ROSCOE et SCUDDER. Ber. Chem. Gesell. **24**-5845-1891; B. Soc. Ch. (5)-**8**-429-1892. — ⁽⁸²⁰⁾ VAN BREUKELEVEEN et TER HORST. Rec. Pays-Bas, **19**-27; B. Soc. Ch. **23**-851-1900. — ⁽⁸²¹⁾ GARNIER. C. R. **113**-189-1892. — ⁽⁸²²⁾ PERREIRA DA SILVA. B. Soc. Ch. (5)-**15**-835-1896. — ⁽⁸²³⁾ GLADSTONE. Chem. N. **67**-94-1893. — ⁽⁸²⁴⁾ ARMSTRONG. Chem. N. **67**-155-1895. — ⁽⁸²⁵⁾ MOND et LANGER. Chem. N. **64**-294-1891. — ⁽⁸²⁶⁾ MORELL et COFFIN. Engineering

minéral de fer : $D = 5,829$; il est rhomboédrique (107°). On rencontre aussi dans la nature du carbonate ferreux hydraté, caractérisé par sa facile solubilité dans les acides, il est amorphe et *peu oxydable*.

PRÉPARATION. — La sidérose a été reproduite par de Sénarmont, en chauffant en tube scellé, à 150° , du chlorure de calcium et du chlorure ferreux ⁽⁸²⁷⁾, pendant au moins 12 heures.

Les précipités qu'on obtient par double décomposition entre les sels ferreux et les carbonates alcalins sont très oxydables à l'air, qui les détruit en dégageant de l'acide carbonique, et laissant de l'hydrate ferrique magnétique ^(827 a). Si l'on élimine toute trace d'eau, on obtient un produit grenu, blanc verdâtre, auquel on ne peut faire perdre son eau sans le décomposer en même temps ⁽⁸²⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — Sous l'action de la chaleur, il dégage de l'acide carbonique, et le protoxyde de fer pyrophorique mis en liberté réagit sur ce gaz pour donner finalement de l'oxyde de fer magnétique et de l'oxyde de carbone (Moissan) ^(828 a). A l'air humide, il se convertit lentement en hydrate ferrique. La potasse, à température élevée, en dégage de l'oxyde de carbone et laisse de l'oxyde salin. Le chlore le transforme en oxyde et chlorure ferriques, avec dégagement d'acide carbonique ⁽⁸²⁹⁾. Il se dissout dans les sels ammoniacaux, et difficilement dans les acides ⁽⁸³⁰⁾.

Il est insoluble dans l'eau pure, mais se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique ; on obtient facilement une telle dissolution, en faisant passer du gaz carbonique dans de l'eau tenant en suspension du fer réduit ⁽⁸³¹⁻⁸³²⁾. La solution s'altère vite à l'air ; les chlorures et les sulfates retardent cette décomposition. J. Ville a trouvé pour la solubilité dans un litre d'eau chargée d'acide carbonique à différentes températures ($H = 760$ millimètres) ^(832 b).

Températures.	15°	19°	20°	24°
$C O^2 Fe$	1 ^r ,390	1 ^r ,185	1 ^r ,142	1 ^r ,098

L'acide sulfhydrique ne précipite pas la liqueur si elle n'a pas été exposée à l'air ^(832 a). Les carbonates alcalins ou alcalino-terreux précipitent immédiatement le carbonate ferreux, tandis que les bicarbonates sont sans action.

Thermochimie ⁽⁸³³⁾. $FeO + CO^2 = FeO, CO^2 + 12^{cal}, 6$.

Carbonate ferrique. — Voici les raisons qui militent en faveur de son existence : *a.* Si l'on précipite un sel ferrique par un carbonate alcalin, le produit lavé dégage encore du gaz carbonique par les acides, mais les formules obtenues sont variables et ne correspondent pas au carbonate neutre ⁽⁸³⁴⁻⁸³⁷⁾ (Parkmann). *b.* Les bicarbonates alcalins dissol-

and Mining Journal. 45-267; Berg. Hütt. Zeit. 49-162. — ⁽⁸²⁷⁾ DE SÉNARMONT. C. R. 28-693-1849. — ^(827 a) DE LUCA et FAVILLI. C. R. 55-615-1862. — ⁽⁸²⁸⁾ GLASSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 62-89-1847. — ^(828 a) MOISSAN. Ann. Ch. Ph. (5)-21-199-1880. — ⁽⁸²⁹⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-255-1859. — ⁽⁸³⁰⁾ TERREIL. B. Soc. Ch. (2)-9-441-1868. — ⁽⁸³¹⁾ DE HAUER. J. prakt. Chem. 81-591-1860. — ⁽⁸³²⁾ WAGNER. Z. anal. Chem. 6-167-1867. — ^(832 a) VAUQUELIN. J. Pharm. Ch. 13-266-1827. — ^(832 b) VILLE. C. R. 93-445-1881. — ⁽⁸³³⁾ LE CHATELIER. C. R. 120-623-1895. — ⁽⁸³⁴⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-48-507-1856. — ⁽⁸³⁵⁾ BARRATTE. Chem. N. 1-110-1860. —

[R. METNER.]

vent l'hydrate ferrique et ne précipitent pas ensuite à l'ébullition. c. Enfin, le précipité, d'abord formé par du carbonate d'ammoniaque dans du chlorure ferrique, se redissout ensuite, et la liqueur étendue d'eau ne précipite que lentement l'hydrate ferrique.

Sulfocarbonate ferreux CS^3Fe . — Quand on ajoute un sulfocarbonate alcalin à du sulfate ferreux, on obtient une liqueur rouge vineux foncé, qui brunit peu à peu, et paraît noire comme de l'encre par réflexion. Un excès de réactif augmente la teinte; un excès d'oxysel ferreux précipite la combinaison sous forme d'une poudre noire (Berzélius), qui perd du sulfure de carbone à 100° ⁽⁸³⁸⁾.

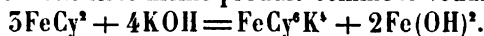
Nitrososulfocarbonate de fer $\text{CS}^2(\text{AzO})^6\text{Fe}^4 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{Fe}^4\text{S}(\text{AzO})^6, \text{CS}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Cette combinaison découverte par O. Löw, se rattache aux combinaisons nitrosulfurées de Roussin.

PRÉPARATION. — On ajoute peu à peu un mélange de sulfocarbonate ferreux et de nitrate de sodium à du sulfate ferreux, en élevant lentement la température jusqu'à l'ébullition. La liqueur bouillante, filtrée, laisse déposer par refroidissement des aiguilles noires, qu'on purifie par cristallisation.

PROPRIÉTÉS. — Il est soluble dans l'eau et l'alcool, déliquescents dans la vapeur d'éther. Entre 80 et 90° , le produit perd de l'eau, puis de l'oxyde azotique. Le cyanure de potassium le transforme en nitroprussiate alcalin (Löw).

Sulfocarbonate ferrique. — Précipité brun foncé, insoluble dans l'eau, qui s'agglomère en grumeaux. Il ne s'altère pas par la dessiccation et donne un produit couleur terre d'ombre. Chauffé, il perd d'abord du sulfure de carbone, puis à température plus élevée, donne du soufre et un résidu de sulfure ferreux.

Cyanure ferreux. — On n'est pas bien sûr de l'avoir obtenu ⁽⁸³⁹⁾. Robiquet admet comme tel le résidu obtenu dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur le bleu de Prusse. Gehhardt indique de précipiter par le cyanure de potassium du sulfate ferreux bien exempt de sulfate ferrique, mais le produit ainsi obtenu renferme encore du potassium ⁽⁸⁴⁰⁾. Toutefois, il se dissout dans le cyanure de potassium en donnant du ferrocyanure, et la potasse le convertit en le même produit comme le voudrait la réaction :



A l'air, il absorbe l'oxygène et bleuit ⁽⁸⁴¹⁾.

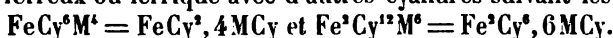
K.-C. Browning ⁽⁸⁰⁸⁾, contrairement à l'opinion de Gehhardt, l'aurait obtenu en chauffant pendant 2 heures, à 500° , l'acide ferrocyanhydrique à l'abri de l'oxygène. Au rouge sombre, le produit obtenu se décompose en azote, fer, carbone, carbure de fer et trace d'azoture.

Cyanure ferrique. — Les essais faits pour l'isoler ne paraissent

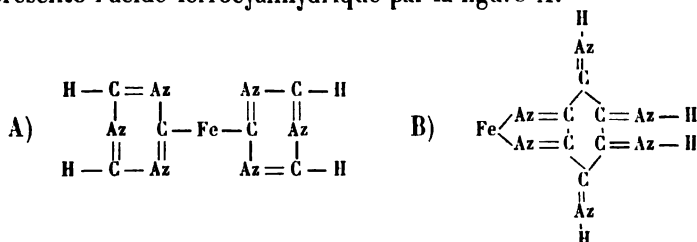
⁽⁸³⁷⁾ PARKMANN. *Am. J. Soc.* (2)-**34**-321-1862. — ⁽⁸³⁸⁾ LÖW. *Viertelj. f. Pharm.* **14**-375-1865. — ⁽⁸³⁹⁾ ROBIQUET. *An. Ch. Ph.* **17**-196-1821. — ⁽⁸⁴⁰⁾ BERZÉLIUS. *J. Chem. Ph. Schweig.* N. **30**-28-1820. — ⁽⁸⁴¹⁾ FRESÉNIUS. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **106**-210-1858. — ^(841 a) ERLENMEYER.

pas avoir donné de résultat. Le cyanure de potassium ne donne avec le chlorure ferrique qu'un précipité d'hydrate ferrique. Quand on traite le ferricyanure de potassium par l'hydrofluosilicate ferrique de manière à précipiter toute la potasse, on obtient une liqueur d'un brun jaunâtre foncé, qui, par évaporation, donne du bleu de Prusse. On a encore signalé sa formation dans l'action du ferricyanure sur le chlorure ferrique, dans celle du cyanure de potassium sur le cyanure d'argent, et aussi en faisant bouillir du cyanure de potassium avec du chlorure d'ammonium (Wyrouboff).

Cyanures complexes. — En opposition avec l'instabilité des cyanures de fer, on connaît des sels complexes très stables, les *Ferrocyanures* et les *Ferricyanures*, qu'on peut envisager comme des combinaisons de cyanures ferreux ou ferrique avec d'autres cyanures suivant les formules

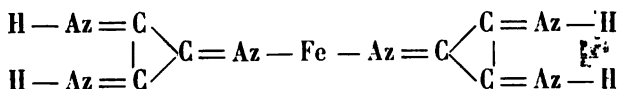


On obtient, par exemple, les ferrocyanures alcalins en dissolvant le cyanure ferreux dans les cyanures alcalins. On préfère regarder ces composés comme les sels d'acides complexes, les acides ferro- et ferricyanhydrique FeCy^6H^4 et $\text{Fe}^3\text{Cy}^{12}\text{H}^6$, qu'on a préparé de manière certaine, et à partir desquels on peut obtenir les sels considérés. Erlenmeyer^(841 a) représente l'acide ferrocyanhydrique par la figure A.



Friedel⁽⁸⁴²⁾ a proposé une constitution hexagonale B qui s'appuie sur la découverte par Müller d'une nouvelle classe de ferrocyanures. Dès 1884, Etard et Bémont avaient indiqué la formule hexagonale⁽⁸⁴³⁾.

Enfin K.-C. Browning a proposé plus récemment (1900) la formule suivante ;



ACIDE FERROCYANHYDRIQUE FeCy^6H^4

Historique. — Il a été découvert par Porret, en 1814⁽⁸⁴⁴⁾.

Préparation. — On l'obtient en décomposant les ferrocyanures par les acides : Kuhlmann l'a préparé industriellement à partir du ferrocyanure de baryum et de l'acide sulfurique. Posselt⁽⁸⁴⁵⁾ avait utilisé la précipitation du ferrocyanure de potassium concentré par l'acide chlorhydrique, en

Lehrb. d. org. Chem. 148-1867. — (842) FRIEDEL. C. R. 104-995-1887. — (843) ÉTARD et BÉ-
MONT. C. R. 99-972-1884. — (844) PORRET. Ph. T. Roy. Soc. 527-1814. — (845) POSSELT. An.

employant l'éther pour assurer une séparation complète. Etard et Bémont ont montré que le produit ainsi obtenu est une combinaison avec l'éther $\text{FeCy}^6\text{H}^4, 2(\text{C}^2\text{H}^6)^2\text{O}$, qui se détruit lentement à l'air, plus rapidement sur de la soude, en laissant de l'acide ferrocyanhydrique pur.

Propriétés. — En général petites aiguilles blanches. Suivant Porret, il serait cubique; d'après Berzélius et Robiquet, quadratique. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau. En présence de l'éther, il se gonfle en gagnant 69,4 pour 100 de son poids, pour donner la combinaison indiquée plus haut. Il absorbe l'oxygène, même à la température ordinaire, et beaucoup plus vite quand on le chauffe, en dégageant de l'acide cyanhydrique et déposant du bleu de Prusse⁽⁸⁴⁶⁾



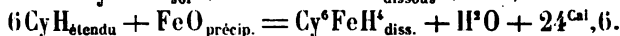
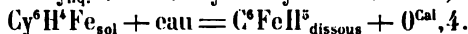
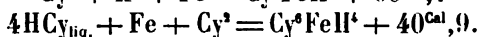
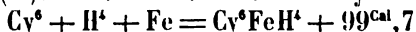
D'après Browning⁽⁸⁶⁸⁾, après plusieurs jours, à 100°, il ne reste plus que de l'oxyde de fer. Chauffé à 60° avec de l'eau privée d'air, il laisse (Browning) du cyanure ferreux. Chauffé à 300°, il donne en quelques heures le même résultat. Au contraire, d'après Etard et Bémont⁽⁸⁴⁷⁾, à 440°, il se transformerait en pentacyanure hydrodiferreux (v. plus loin):



A l'ébullition en présence de l'eau, l'acide ferrocyanhydrique⁽⁸⁴⁷⁾ laisse une substance cristallisée jaune citron: $\text{FeCy}^6\text{FeH}^2, 2\text{H}^2\text{O}$; en dissolution alcoolique, il fournit par un courant d'acide chlorhydrique, un composé complexe: $\text{C}^{18}\text{H}^{42}\text{Az}^6\text{O}^6\text{FeCl}^2$ ⁽⁸⁴⁸⁻⁸⁵⁰⁾.

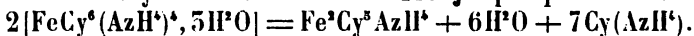
L'acide ferrocyanhydrique est un acide fort, qui, à la température ordinaire décompose les carbonates, les acétates, les tartrates, les oxalates. Il se combine avec les oxydes pour donner des ferrocyanures. On l'a combiné aux alcaloïdes et aux amines⁽⁸⁵¹⁻⁸⁵⁴⁾. Il est tétrabasique.

Thermochimie⁽⁸⁵⁵⁾. $6\text{C} + 6\text{Az} + \text{H}^4 + \text{Fe} = \text{Cy}^6\text{FeH}^4 - 122^{\text{Cal}}, 0.$



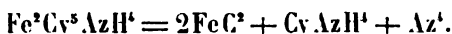
Neutralisation. $\text{Cy}^6\text{FeH}^4_{\text{diss.}} + 4\text{KOH}_{\text{diss.}} \text{ dégage } 13^{\text{Cal}}, 6 \times 4.$

Pentacyanure hydrodiferreux $(\text{FeCy}^2)^2\text{CyH} = \text{FeCy}^2\text{FeH}$. — Il bleuit à l'air, en fixant de l'oxygène et de l'eau. On peut le considérer par son hydrogène comme un acide. On obtient son sel d'ammonium en calcinant le ferrocyanure d'ammonium à 440° jusqu'à poids constant:



Ce sel, à une température plus élevée, se détruit à son tour en laissant un carbure qui paraît avoir pour composition FeC^2 :

Chem. Pharm. Lieb. **42-165-1842**. — ⁽⁸⁴⁶⁾ REIMANN et CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **413-59-1860**. — ⁽⁸⁴⁷⁾ ÉTARD et BÉMONT. C. R. **99-1024-1884**. — ⁽⁸⁴⁸⁾ BCF. An. Chem. Pharm. Lieb. **91-255-1854**. — ⁽⁸⁴⁹⁾ FREUND. Ber. chem. Gesell. **21-931-1888**. — ⁽⁸⁵⁰⁾ BERTHELOT. An. Ch. (5) **5-464-1875**. — ⁽⁸⁵¹⁾ E. FISCHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **190-184-1877**. — ⁽⁸⁵²⁾ EISENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **205-265-1880**. — ⁽⁸⁵³⁾ FRIEDLÄNDER et WELMANS. Ber. chem. Gesell. **21-5125-1888**. — ^(853 a) BEIKURTS. Ar. der Pharm. **228-547-1890**; Ber. Chem. Gesell. **23-695-1890**. — ⁽⁸⁵⁴⁾ C. WÜRSTER et L. ROSER. Ber. Chem. Gesell. **12-1822-1879**. — ⁽⁸⁵⁵⁾ JOAN-



A ces composés se rattachent deux sortes de sels : un cyanure ferroso-ferrique (FeCy^5)³Fe, ainsi que le *sel de Staedeler* FeCy^5FeK , et des nitro-ferricyanures $\text{FeCy}^5\text{FeAzO}$ (Etard et Bémont).

Ferrocyanure d'antimoine $\text{Sb}^4(\text{FeCy}^6)^5 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Précipité blanc obtenu par l'action du trichlorure d'antimoine sur le ferrocyanure de potassium (856).

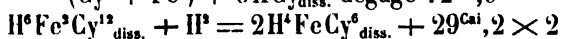
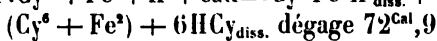
Ferrocyanure de bismuth $\text{Bi}^3(\text{FeCy}^6)^5 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Wyroutboff (857) l'a obtenu en traitant l'acide ferrocyanhydrique par le nitrate de bismuth (858).

ACIDE FERRICYANHYDRIQUE $\text{Cy}^{12}\text{Fe}^2\text{H}^6$

PRÉPARATION. — Gmelin (859) l'a préparé dissous, en décomposant le ferricyanure de plomb par l'acide sulfurique dilué, mais on ne l'a pas obtenu à l'état solide. D'ailleurs, le ferricyanure de plomb renferme en général de l'azotate, et le produit obtenu présente les réactions des nitroferrocyanures (Joannis).

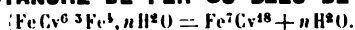
PROPRIÉTÉS. — Il est beaucoup plus instable que l'acide ferrocyanhydrique. Il précipite en bleu les sels ferreux, et ne précipite point les sels ferriques auxquels il communique seulement une coloration brune (860-861).

Thermochimie. $\text{Cy}^{12} + \text{Fe}^2 + \text{H}^6 + \text{eau} = \text{Cy}^{12}\text{Fe}^2\text{H}^6_{\text{diss.}} + 148^{\text{Cal}}, 5$ (Joannis).



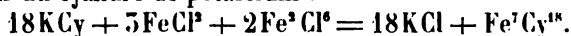
Neutralisation. $\text{Cy}^{12}\text{Fe}^2\text{H}^6_{\text{diss.}} + 6\text{KOH}_{\text{diss.}} \text{ dégage } 14^{\text{Cal}}, 5 \times 5.$

FERROCYNANURE DE FER OU BLEU DE PRUSSE



HISTORIQUE. — C'est le premier composé du cyanogène qui ait été connu. Sa découverte est due à Diesbach de Berlin, et à Dippel (1704). Woodward découvrit, en 1724, le premier procédé industriel que l'on suit encore aujourd'hui (Voir Préparation 2°).

PRÉPARATION. — 1° On précipite une dissolution de ferrocyanure de potassium par un sel ferrique. — 2° On peut employer un sel ferreux, c'est même ce que l'on fait le plus souvent, mais alors l'oxygène de l'air intervient dans la réaction — 3° On traite un mélange de sels ferreux et ferrique par du cyanure de potassium :



Il faut se garder d'un excès de sel ferreux, car alors le précipité se rapproche du bleu de Turnbull.

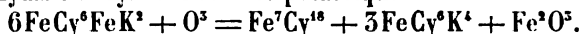
SIS. An. Ch. Ph. (5) -26-514-1882. — (856) ATTENBERG. B. Soc. Ch. (2) -24-555-1875. — (857) WYROUTBOFF. An. Ch. Ph. (5) -8-149-1876. — (858) MEUR. Jahresb. 30-282-1877. — (859) GMELIN. J. Chem. Ph. Schweig. 54-525-1822. — (860) SCHAFARICK. Jahresb. 16-508-1865. — (861) RAMMELSBURG. J. prakt. Chem. (2) -39-461-1889. — (862) CARIUS et REIMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-

4° En faisant agir de l'acide cyanhydrique sur l'hydrate ferroso-ferrique.

5° Par le mélange d'un sel ferrique et de cyanure ferreux.

6° Par l'action des oxydants sur l'acide ferrocyanhydrique ⁽⁸⁶²⁾.

7° En oxydant le cyanure ferroso-potassique :



On l'obtient avantageusement, en mélangeant 6 parties de sulfate ferreux avec 6 parties de ferrocyanure de potassium, les deux sels étant dissous chacun dans 15 parties d'eau. On ajoute ensuite au mélange une partie d'acide sulfurique concentré et 24 parties d'acide chlorhydrique fumant. Quelques heures après on verse par petites portions dans le mélange une dissolution clarifiée de chlorure de chaux. On lave ensuite le précipité et on le sèche. Dans l'industrie, on utilise surtout l'oxydation à l'air du cyanoferrure ferroso-potassique. Si le bleu de Prusse est préparé en utilisant un sel qui renferme du potassium, il en retient toujours une certaine quantité à l'état de *bleu de Prusse soluble*, celui-ci ne disparaît que quand on s'est débarrassé par lavage des sels au milieu desquels a eu lieu la précipitation, et dans lequel il est insoluble.

Le bleu de Prusse renferme des quantités d'eau variables selon son origine, celui qui provient des sulfates renferme 4H²O; celui qui provient des chlorures 8H²O; des nitrites, 9H²O; souvent il renferme 18H²O ⁽⁸⁶⁵⁻⁸⁶¹⁾.

Gintl ⁽⁸⁶⁶⁾ l'a obtenu cristallisé, en évaporant sa solution dans l'acide chlorhydrique concentré.

PROPRIÉTÉS. — Sa composition a été mise en doute par Schorlemmer et Reindel ⁽⁸⁶⁶⁾ qui la fixent à Fe⁵Cy¹²; il n'en est rien ^(867-867 a). Voir aussi Robiquet ^(867 b).

Substance d'un bleu très foncé avec reflets cuivrés, inodore, sans saveur, sans action sur l'économie. Insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides faibles; soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et, en s'altérant lentement, dans l'acide oxalique. Il est encore soluble dans l'acide molybdique, le tartrate, le molybdate et le tungstate d'ammoniaque, enfin dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool absolu ⁽⁸⁶⁸⁾. La chaleur le décompose en gaz carbonique, oxyde de carbone, carbonate et cyanhydrate d'ammoniaque, acide cyanhydrique et peut-être l'azote (Thomson) ⁽⁸⁶⁹⁾.

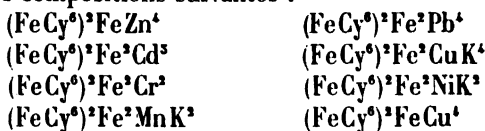
L'acide sulfurique concentré forme, avec lui, une masse blanche, poisseuse, sans dégagement d'acide cyanhydrique, ni formation de sulfate de fer : l'eau reprécipite le bleu de Prusse. Si l'acide sulfurique est *chaud*, il est réduit. L'acide azotique a une action analogue. L'eau altère le bleu de Prusse lentement (Berzélius). L'ammoniaque s'unit d'abord avec lui, puis au contact d'un excès d'alcali, le détruit. L'hydrogène sulfuré fournit la réaction $\text{Fe}^7\text{Cy}^{18} + 2\text{H}^2\text{S} = 2\text{S} + \text{H}^4\text{FeCy}^6 + 6\text{FeCy}^2$.

41-1860. — ⁽⁸⁶⁵⁾ TISSIER. C. R. **45**-252-1857. — ⁽⁸⁶⁶⁾ WILLIAMSON. An. Chem. Pharm. Lieb. **57**-225-228-1846. — ⁽⁸⁶⁶⁾ GINTL. Chem. Centr. Bl. **11**-357-1880. — ⁽⁸⁶⁶⁾ REINDEL. J. prakt. Chem. **102**-38-1867. — ⁽⁸⁶⁷⁾ SKRAUP. An. Chem. Pharm. Lieb. **186**-371-1877. — ^(867 a) REYNOLDS. J. Chem. Soc. **51**-644-1887. — ^(867 b) ROBIQUET. An. Ch. Ph. **12**-277-1819. — ⁽⁸⁶⁸⁾ E. GUIGNET. C. R. **108**-178-1889. — ⁽⁸⁶⁹⁾ THOMSON. An. Phil. **12**-202; **15**-392; **16**-217. —

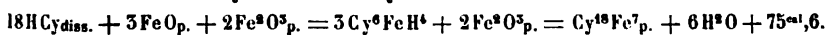
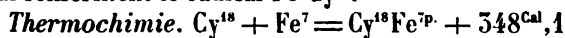
Par la potasse, il y a formation d'hydrate ferrique et de ferrocyanure de potassium. Les carbonates alcalins agissent de même, plus lentement. Les carbonates alcalino-terreux le décomposent ⁽⁸⁷⁰⁾. La chaux fournit un composé basique, jaune clair. Le fer, le zinc, l'étain, le chlorure cuivreux font du cyanure ferreux. Les polysulfures alcalins le transforment en sulfocyanate de potassium $\text{Fe}^7\text{Cy}^{18} + 9\text{K}^2\text{S}^3 = 18\text{CyKS} + \text{Fe}^7\text{S}^9$ ⁽⁸⁷¹⁻⁸⁷⁶⁾.

Bleu de Prusse soluble. — Il se produit quand on précipite du chlorure ferrique par un excès de ferrocyanure de potassium. Le précipité obtenu ne tarde pas à se dissoudre partiellement en bleu dans les eaux de lavage. Guignet a indiqué différents procédés de préparation de ce composé ^(879-879 a).

Sa constitution, discutée par Berzélius, Robiquet, Kékulé ⁽⁸⁷⁷⁻⁸⁷⁸⁾, a été fixée par Wyrouboff à $(\text{FeCy}^6)^6\text{Fe}^6\text{K}^6$. C'est un ferrocyanure qu'on peut former par l'action du ferricyanure potassique sur un sel ferreux. Il précipite les solutions métalliques en donnant des sels pour lesquels Wyrouboff a trouvé les compositions suivantes :



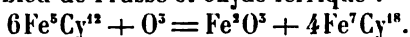
qui renferment le radical $\text{Fe}^3\text{Cy}^{12}$.



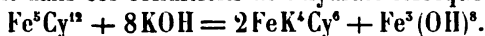
Ferricyanure ferreux ou Bleu de Turnbull $\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{Fe}^3 + x\text{H}^3\text{O}$.

PRÉPARATION. — On précipite du chlorure ferreux en excès par une solution de prussiate rouge bien exempte de prussiate jaune ; on laisse digérer quelque temps avec un excès de sel de fer, et on lave à l'eau bouillante.

PROPRIÉTÉS. — Matière bleue avec des reflets violets. On ne peut le déshydrater sans le décomposer, avec perte d'acide cyanhydrique. À l'air, il se convertit en bleu de Prusse et oxyde ferrique :

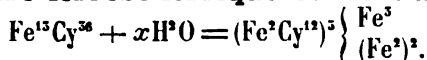


Traité à chaud par de la potasse ou du carbonate potassique, il donne de l'hydrate ferroso-ferrique, et la liqueur retient du prussiate jaune en dissolution : ceci distingue le bleu de Turnbull du bleu de Prusse, celui-ci donnant dans ces conditions de l'hydrate ferrique :



USAGES. — Il est employé dans la teinture sur calicot ⁽⁸⁹⁰⁻⁸⁹¹⁾.

Ferricyanure ferroso-ferrique ou Vert de Pelouze :



⁽⁸⁷⁰⁾ SCHEEL. Opuscula. 2-148. — ⁽⁸⁷¹⁾ CHEVREUL. C. R. 29-294-1849. — ⁽⁸⁷²⁾ POHL. J. prakt. Chem. 81-44-1860. — ⁽⁸⁷³⁾ STEIN. Z. anal. Chem. 9-128-1870. — ⁽⁸⁷⁴⁾ NICKLÈS. Polyt. J. Dingler 190-341-1868. — ⁽⁸⁷⁵⁾ SCHORAS. Ber. Chem. Gesell. 3-11-1870. — ⁽⁸⁷⁶⁾ DIEHL. Jahresb. 13-79-1860. — ⁽⁸⁷⁷⁾ GMELIN. 7-440-1854. — ⁽⁸⁷⁸⁾ KÉKULÉ. Lehrbuch der org. Chem. 1-327. — ⁽⁸⁷⁹⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Ch. (2)-27-169-1877. — ^(879 a) BRÜCKE. Jahresb. 19-288-1866. — ⁽⁸⁸⁰⁾ WILLIAMSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 57-234-1846. — ⁽⁸⁸¹⁾ WÖHLER et VELLCKEL. An.

PRÉPARATION. — Il se précipite, quand on fait passer un courant de chlore dans du prussiate jaune ou rouge. On le purifie par ébullition avec de l'acide chlorhydrique bouillant, qui lui enlève l'oxyde ferrique et le bleu de Prusse qu'il renferme toujours.

PROPRIÉTÉS. — Il s'altère lentement à l'air ou sous l'action de la chaleur en donnant du bleu de Prusse, mais incomparablement moins vite que le bleu de Prusse; par l'acide chlorhydrique, il donne un mélange de chlorures ferreux et ferrique. Le chlore le détruit difficilement.

La potasse le transforme en hydrate ferrique, ferro- et ferricyanure de potassium. L'action de l'ammoniaque est la même, mais plus lente⁽⁸⁸²⁾.

Sulfocyanate ferreux $(\text{CyS})^2\text{Fe} + 5\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par l'action du fer sur l'acide ferrocyanique en prismes clinorhombiques, volumineux, verts, solubles dans l'eau et les alcalis, qui s'altèrent rapidement à l'air en s'oxydant. Sous l'action de la chaleur, il dégage du sulfure de carbone et laisse du mellonure de fer⁽⁸⁸³⁾ $\text{Fe}^3\text{C}^9\text{Az}^{15}$.

Sulfocyanate ferrique $(\text{CyS})^6\text{Fe}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — **PRÉPARATION.** — On l'obtient (Claus, *l. c.*) en dissolvant de l'hydrate ferrique dans de l'acide sulfocyanhydrique, ou par double décomposition.

PROPRIÉTÉS. — Cubes d'un rouge foncé, légèrement solubles dans l'eau et les alcalis. Sa dissolution est extrêmement foncée; en présence d'une grande quantité d'eau, elle se décolore en déposant un sel basique brun. La présence des acides phosphorique, arsénique, iodique, fluorhydrique, oxalique, acétique, malique, citrique, lactique empêche la coloration du sulfocyanate de fer de se produire; on la rétablit par un excès d'acide chlorhydrique. La formation du sulfocyanate ferrique constitue une des réactions les plus sensibles des sels de fer⁽⁸⁸⁴⁻⁸⁹¹⁾.

ACIDE NITROSO-FERRICYANHYDRIQUE $\text{FeCy}^5\text{H}^3\text{AzO}$

HISTORIQUE. — Les nitroprussiates ont été découverts par Playfair en 1850; l'acide qui les constitue a été obtenu par la décomposition de son sel d'argent par l'acide chlorhydrique, ou du sel de baryum par l'acide sulfurique.

Sa dissolution est très instable, même à la température ordinaire, et elle perd de l'acide cyanhydrique, même dans le vide. Cependant on peut obtenir des prismes obliques, très déliquescents, d'acide nitroso-ferrocyanhydrique. L'éther ne précipite pas sa solution aqueuse⁽⁸⁹²⁾. En présence des bases il donne des sels bien caractérisés, les *Nitroprussiates*.

FORMATION. — Les nitroprussiates peuvent se former dans les conditions suivantes : 1° Action de l'oxyde azotique (Gerhardt) sur les ferricyanures

Chem. Pharm. Lieb. 35-559-1840. — ⁽⁸⁸²⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (2)-69-40-1858. — ⁽⁸⁸³⁾ CLAYS. An. Chem. Pharm. Lieb. 99-49-1856. — ⁽⁸⁸⁴⁾ MAGNANINI. Z. ph. Chem. 8-1-1891. — ⁽⁸⁸⁵⁾ ROSENHEIM et COHN. Z. anorg. Chem. 37-280-505-1901. — ⁽⁸⁸⁶⁾ LANCELOT ANDREWS. Chem. N. 70-165-1894. — ⁽⁸⁸⁷⁾ LAPICQUE. B. Soc. Ch. (5)-7-81-1892. — ⁽⁸⁸⁸⁾ KRUSS et MORANT. Z. anorg. Chem. 1-599-1892. — ⁽⁸⁸⁹⁾ VERNON. Chem. N. 66-177-191-202-214-1892; 67-66-1895. — ⁽⁸⁹⁰⁾ GLADSTONE. Chem. N. 67-1-1895. — ⁽⁸⁹¹⁾ H. BOWER. Patent-Blatt. 47-758. — ⁽⁸⁹²⁾ PLAY-

ou sur les ferrocyanures, ces derniers étant d'abord transformés en ferri-cyanures suivant : $\text{Fe}^3\text{Cy}^{12}\text{H}^6 + 2\text{AzO} = 2\text{HCy} + \text{Fe}^3\text{Cy}^{10}\text{H}^4(\text{AzO})^2$.

2° On trouvera décrit le procédé de Playfair page 426.

3° Roussin a indiqué la méthode suivante, analogue à celle qu'il a employée pour les nitrosulfures : à un mélange d'azotite de potassium et de perchlorure de fer, on ajoute du cyanure de potassium et on fait bouillir. En faisant cristalliser, il se sépare du nitroprussiate.

4° Action de l'oxyde azotique sur une solution de sulfate ferreux auquel on ajoute ensuite du cyanure potassique.

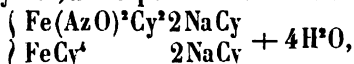
5° Double décomposition entre un nitrosulfure et le cyanure de mercure.

Les réactions 3, 4 et 5 établissent bien les relations entre les nitroprussiates et les nitrosulfures.

PROPRIÉTÉS. — Les nitroprussiates alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles. Ils sont en général très colorés : le plus souvent en rouge foncé. Les solutions de nitroprussiates alcalins sont inaltérables à chaud, excepté le sel d'ammonium. Le chlore n'agit pas sur les nitroprussiates dissous. Leur réaction caractéristique consiste dans la coloration pourpre qu'ils développent avec les sulfures alcalins : elle est extrêmement sensible, et permet de reconnaître des traces de nitroprussiate, de sulfure ou même d'alcali, après sulfuration préalable. La coloration pourpre n'est pas permanente; elle disparaît avec formation d'acide cyanhydrique, d'azote, d'ammoniaque, d'oxyde de fer, de ferrocyanure ou de sulfocyanate de potassium. La décoloration se produit plus rapidement à chaud, en donnant un nitrosulfure. L'acide sulfhydrique produit la même transformation. Le composé pourpre a été isolé par l'alcool.

Les alcalis décomposent les nitroprussiates à l'ébullition en oxyde de fer, azote, ferrocyanure et azotite.

CONSTITUTION. — Elle a été l'objet de nombreux travaux de Playfair, Stædeler, Gerhardt, Roussin, Weith, etc. ⁽⁸⁹³⁻⁸⁹⁸⁾. Plus récemment, O. Pavel ⁽⁸⁹⁹⁾ paraît avoir montré que ces sels renferment un groupement $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{Cy}^2$ analogue à celui des nitrosulfures. La formule brute du sel de soude $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{Cy}^2\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ pourrait alors se représenter par :



ce qui s'accorde avec les propriétés du sel. C'est ainsi qu'à chaud, dans une atmosphère d'acide carbonique, il y a séparation en ferrocyanure, bleu de Prusse, cyanogène et oxyde azotique.

On peut revenir des nitroprussiates aux nitrosulfures en faisant passer

FAIR. Ph. T. Roy. Soc. 2-477-1849; Ph. Mag. (3)-36-197-271-548-1850; J. prakt. Chem. 50-36-1850; An. Chem. Pharm. Lieb. 74-325-1850. — ⁽⁸⁹³⁾ STÆDELER. An. Chem. Pharm. Lieb. 154-1-1869. — ⁽⁸⁹⁴⁾ OPPENHEIM. J. prakt. Chem. 81-305-1860. — ⁽⁸⁹⁵⁾ ROUSSIN. An. Ch. Ph. (5)-52-285-1858. — ⁽⁸⁹⁶⁾ GERHARDT. C. R. des travaux de chimie. 147-1850. — ⁽⁸⁹⁷⁾ HADOW et WERTH. An. Ch. Ph. (4)-17-456-1869. — ⁽⁸⁹⁸⁾ KYD. An. Chem. Pharm. Lieb. 74-540-1850. — ⁽⁸⁹⁹⁾ O. PAVEL. Ber. Chem. Gesell. 15-2613-1892. — ⁽⁹⁰⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (1)-81-

dans les solutions de l'hydrogène sulfuré : il y a formation d'acide cyanhydrique, de bleu de Prusse, de cyanure vert et de soufre, et la liqueur bouillie et filtrée laisse déposer des cristaux de ferrinitrososulfure.

Ferricyanure de bismuth. — Précipité brun obtenu par double décomposition (Muir) ⁽⁸⁵⁸⁾.

SILICIURES DE FER

HISTORIQUE. — Berzélius, en 1812 ⁽⁹⁰⁰⁾, obtint une fonte siliciée, en chauffant ensemble de la silice, du charbon et de la limaille de fer. Bous-singault ⁽⁹⁰¹⁾, Hahn ⁽⁹⁰²⁾ ont obtenu des résultats analogues. Ce dernier signale l'existence d'un siliciure amorphe FeSi^2 . Frémy ⁽⁹⁰³⁾, le premier, a obtenu une combinaison cristallisée (Fe^2Si^2); enfin, plus récemment, Moissan ⁽⁹⁰⁴⁾ a préparé, cristallisé, FeSi^2 . De Chalmot ⁽⁹⁰⁵⁾ a préparé Fe^2Si^2 et FeSi^2 . Lebeau ⁽⁹⁰⁶⁾ a indiqué un mode de préparation de FeSi . Troost et Hautefeuille ont établi que l'union du silicium et du fer pour les proportions que l'on rencontre dans les produits métallurgiques dégage une quantité de chaleur sensiblement nulle ⁽⁹⁰⁷⁻⁹¹³⁾.

— SiFe . — **PRÉPARATION.** — Moissan l'a obtenu par union directe à 1200° dans un courant d'hydrogène, ou en traitant au four électrique ($900^{\text{amp.}} \times 50^{\text{volts}}$), soit un mélange de 400 gr. de fer et de 40 gr. de silicium cristallisé, soit de l'oxyde ferrique avec un excès de silicium; dans ce dernier cas, la silice produite se volatilise. On sépare le siliciure cristallisé obtenu par l'acide nitrique étendu qui ne dissout que le fer.

PROPRIÉTÉS. — Petits cristaux prismatiques brillants à éclat métallique, magnétiques; $D_{25} = 7,00$. Leur point de fusion est intermédiaire entre ceux du fer et de la fonte. Il est attaqué par l'acide fluorhydrique et l'eau régale, par les hydracides gazeux, entre le rouge sombre et le rouge vif, et lentement par l'acide chlorhydrique, quand il est en poudre fine. L'acide nitrique, l'azotate et le chlorate de potassium, à leur point de fusion, sont sans action sur lui. Les carbonates alcalins l'attaquent lentement, et facilement quand on les mélange avec du nitrate potassique (Moissan).

— Si^2Fe^2 . — De Chalmot ⁽⁹¹⁴⁾ l'obtient au four électrique avec du fer, du carbone et de la silice.

Cristaux ayant jusqu'à 1 centimètre de longueur; $D = 6,56$. Ils se dissolvent lentement dans l'eau régale, bien plus facilement dans l'acide fluorhydrique et les carbonates alcalins.

— SiFe . — 1° En faisant agir au rouge un grand excès de chlorure de

178-1812. — ⁽⁹⁰⁴⁾ BOUSSINGAULT. *Ann. Ch. Ph.* **16**-15-1821. — ⁽⁹⁰⁵⁾ HAHN. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **129**-57-1864. — ⁽⁹⁰³⁾ PELOUZE et FRÉMY. *Traité de chimie.* **3**-188-1864. — ⁽⁹⁰⁴⁾ MOISSAN. *C. R.* **121**-621-1895. — ⁽⁹⁰⁵⁾ DE CHALMOT. *Am. Chem. J.* **19**-118-1897; *B. Soc. Ch.* (5)-**18**-669-1897; *Am. Chem. Soc.* **21**-59-1899; *B. Soc. Ch.* (5)-**22**-756-1899. — ⁽⁹⁰⁶⁾ P. LEBEAU. *C. R.* **128**-955-1899; *B. Soc. Ch.* (5)-**21**-659-1899; *B. Soc. Ch.* (5)-**25**-5-34-1901; *C. R.* **132**-681-1901; *Ann. Ph. Ch.* (7)-26-1892; *B. Soc. Ch.* (5)-**27**-59-1902. — ⁽⁹⁰⁷⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. *C. R.* **81**-264-1875. — ⁽⁹⁰⁸⁾ JOUVE. *B. Soc. Ch.* (5)-**25**-290-1901. — ⁽⁹⁰⁹⁾ DEVILLE et CARON. *C. R.* **45**-165-1857. — ⁽⁹¹⁰⁾ WINKLER. *J. prakt. Chem.* **91**-195-1864. — ⁽⁹¹¹⁾ CARNOT et GOUTAL. *C. R.* **125**-148-1897. — ⁽⁹¹²⁾ G. GIN. *Z. Elektrochem.* **8**-502-1902. — ⁽⁹¹³⁾ DONATH et HANSSIG. *Stahl und Eisen.* **17**-670. — ⁽⁹¹⁴⁾ DE CHALMOT. *J. Am. Chem. Soc.* **17**-925-1895; *J.*

silicium sur une petite quantité de fer, Frémy a obtenu de petits cristaux cubiques, d'un jaune gris à reflets métalliques.

2° Hahn attaque un siliciure impur SiFe^3 par de l'acide fluorhydrique.

5° Lebeau mélange du siliciure de cuivre à 15-20 pour 100 avec 10 pour 100 de limaille de fer pur : en 4 minutes, au four électrique, (950^{amp.} et 450^{volt.}) on obtient un culot homogène à cassure cristalline. La matière concassée est débarrassée du siliciure de cuivre en excès par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, puis par la soude.

PROPRIÉTÉS. — Cristaux isolés (Lebeau), tétraédriques, groupés comme ceux du silicium; $D_{100} = 6,17$. Au rouge, l'hydrogène et l'oxygène sont sans action sur lui. Le fluor l'attaque à froid avec incandescence, le chlore et le brome seulement au rouge. Les acides minéraux étendus ou concentrés sont sans action. Le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique le dissout, ainsi que les alcalis et les carbonates alcalins. Il est soluble dans le siliciure de cuivre fondu.

— Si^2Fe . — De Chalmot l'obtient comme résidu de l'attaque du ferrosilicium à 59 pour 100 par l'acide fluorhydrique.

Silicates de fer. — ÉTAT NATUREL. — Il existe de nombreux minéraux qui renferment de la silice et du fer, mais rarement sans association avec d'autres silicates.

Silicate ferreux. — $\text{SiO}^2, 2\text{FeO}$. — ÉTAT NATUREL. — C'est la *Fayalite* (ile Fayal). Il se produit dans les hauts fourneaux et dans le raffinage du cuivre brut.

PROPRIÉTÉS. — Cristaux rhombiques, vert foncé avec des teintes rougeâtres, magnétiques⁽⁹¹³⁾.

— SiO^2, FeO . — C'est la *Grunérite*. On l'a reproduite en chauffant jusqu'à fusion dans un creuset de charbon les poids correspondants de silice et d'oxyde.

Le Châtelier a trouvé : $\text{FeO} + \text{SiO}^2 = \text{FeO}, \text{SiO}^2 + 5\text{Cal}$ ⁽⁹¹⁶⁻⁹¹⁹⁾.

— $\text{SiO}^2, 4\text{FeO}$. — Il se formerait (Scherer) en chauffant du fer *brut* à l'air.

— $\text{SiO}^2, \text{FeO} + 6\text{H}^2\text{O}$. — C'est la *Chlorophæite* (Mac Culloch); $D = 1,809$.

Silicates ferriques. — Ils sont très nombreux dans la nature, surtout en combinaison avec d'autres silicates. Les minéraux suivants ont des formules bien définies :

$4\text{Fe}^2\text{O}^3, 9\text{SiO}^2, 18\text{H}^2\text{O}$. — *Ilisengerite* trouvée à Reddarhytton (Suède); $D = 3,040$.

$\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$. — *Nontronite*.

$2\text{Fe}^2\text{O}^3, 9\text{SiO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — *Anthosidérite*. $D = 5,6$.

$3\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$. — *Cronstedtite*.

L'hydrate ferrique décompose les dissolutions de silicates alcalins. Le

Chem. Soc. 70-502-1896. — ⁽⁹¹⁵⁾ Gmelin. An. Ph. Chem. Pogg. 51-160-1840. — ⁽⁹¹⁶⁾ Kerl et Metzger. Jahresb. 6-722-1853. — ⁽⁹¹⁷⁾ Rammelsberg. Handb. d. Min. Ch. 435-1875. — ⁽⁹¹⁸⁾ Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-24-359-1823. — ⁽⁹¹⁹⁾ Bothé. J. prakt. Chem. 78-222-1859.

silicate $4\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$ produit, avec les solutions de chlorure ferrique, un précipité qui se redissout immédiatement et presque complètement en fournissant une liqueur brune qui, par évaporation, donne une matière à laquelle l'eau enlève du sel marin et du chlorure ferrique, en laissant un résidu qui ne renferme plus que du fer et de la silice.

Fluosilicate ferreux $\text{FeSiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$. — Isomorphe avec les fluosilicates de manganèse, nickel et cobalt ⁽⁹²⁰⁾.

Alliages de fer et de titane. — Ces alliages s'obtiennent difficilement. Il paraît s'en former au haut fourneau. Moissan a réalisé leur préparation au moyen de son four électrique. Par l'aluminothermie ⁽⁹²¹⁾ on aurait obtenu FeTi .

Fluorure double de fer et de titane $\text{FeF}_3, \text{TiF}_4, 6\text{H}_2\text{O}$. — Par la dissolution du fer titané dans l'acide fluorhydrique, on obtient des cristaux prismatiques d'un jaune verdâtre, inaltérables à l'air (Weber).

Titanate de fer. — ÉTAT NATUREL. — La *Minakonite* est un minéral noir de jais, qui renferme 45 pour 100 d'acide titanique et 51 d'oxyde de fer. L'*Iserine* paraît être un titanate neutre. Le *Chriclonite* (Bourg-d'Oysans, Dauphiné) correspond à FeO, TiO_2 .

Les *Fers titanés* sont des mélanges des minéraux précédents avec des fers oxydulés (de Marignac); celui de Washington (d'Arendal) correspond à $(\text{FeO})^3(\text{Fe}^2\text{O}^3)^4, \text{TiO}_2$ (Mosander).

ALLIAGES DE FER ET D'ÉTAIN

Les alliages de fer et d'étain sont nombreux : ils sont cassants. Le fer diminue la malléabilité de l'étain, ternit sa couleur et le durcit. L'alliage de 6 parties d'étain et une de fer a le grain de l'acier, est dur et cassant. Il a été découvert par Biberel à la fin du *xviii*^e siècle (*alliage polychrome*).

On a signalé de nombreux alliages cristallisés.

— FeSn^5 ou FeSn^6 . — Rammelsberg ⁽⁹²²⁾ l'a trouvé dans les produits de minerai de Schlackenwalde.

— Fe^3Sn . — Il provient de la distillation dans des vases de fer de l'amalgame à étamer les glaces. On le sépare de l'excès d'étain par les acides azotique ou chlorhydrique qui ne l'attaquent pas (Lassaigne).

Aiguilles prismatiques; $D = 8,752$; ne fond qu'au rouge blanc. Brûle avec étincelles en formant des fumées blanches d'oxyde d'étain.

— FeSn^2 . — Texture cristalline, inattaquable aux acides chlorhydrique et azotique; soluble dans l'eau régale; $D = 7,44$ ⁽⁹²³⁾.

— FeSn . — Deville et Caron l'ont obtenu en préparant le titanate d'étain. Substance brillante formée de larges lames métalliques; inattaquée par l'acide chlorhydrique.

Headden ⁽⁹²⁴⁾ signale 9 alliages d'étain :

— ⁽⁹²⁰⁾ DUPET. B. Soc. Min. 24-118-1901. — ⁽⁹²¹⁾ STAVENHAGEN et E. SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 35-909-1902. — ⁽⁹²²⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 120-54-1863. — ⁽⁹²³⁾ NOLLNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 115-253-1860. — ⁽⁹²⁴⁾ HEADDEN. Am. J. Sc. (5) 44-464-1892.

$\text{Fe}^n \text{Sn}^{n+1}$ ($n = 1$ à 5) puis $\text{Fe}^3 \text{Sn}$; $\text{Fe}^4 \text{Sn}$; $\text{Fe}^5 \text{Sn}$;
le premier seul étant nettement cristallisé en prismes rhombiques. Il les obtient par réduction du minerai par la chaleur en présence de fer réduit. Ils sont durs, lourds, solubles complètement dans l'acide chlorhydrique.

Chlorures de fer et de cæsium : $6 \text{CsCl}, \text{Fe}^3 \text{Cl}^6 + 2 \text{H}^2 \text{O}$;
 $4 \text{CsCl}, \text{Fe}^2 \text{Cl}^6 + 2 \text{H}^2 \text{O}$; $2 \text{CsCl}, \text{Fe}^2 \text{Cl}^6 + \text{H}^2 \text{O}$.
Ces composés sont des sels rouges (Walden)^(924a).

Bromures de fer et de cæsium. On a signalé les sels doubles suivants :

$\text{Fe}^3 \text{Br}^6, 2 \text{CsBr}$, en tables minces (Walden).

$\text{Fe}^2 \text{Br}^6, 4 \text{CsBr} + 2 \text{H}^2 \text{O}$.

Alun de fer et de cæsium. — $\text{Cs}^2 \text{SO}^4 + \text{Fe}^2 (\text{SO}^4)^2 + 24 \text{H}^2 \text{O}$.
Il a été isolé par Howe et Néal⁽⁹²⁵⁾.

Chlorure de fer et de rubidium $\text{Fe}^3 \text{Cl}^6, 4 \text{RbCl} + 2 \text{H}^2 \text{O}$. —
C'est un sel non hygroscopique (Neumann).

Bromures de fer et de rubidium $\text{Fe}^2 \text{Br}^6, 4 \text{RbBr} + 2 \text{H}^2 \text{O}$ et
 $\text{FeBr}^3, \text{Fe}^2 \text{Br}^6, \text{RbBr} + 3 \text{H}^2 \text{O}$. — Ces sels ont été isolés par Walden.

Alun de fer et de rubidium $\text{Rb}^2 \text{SO}^4 + \text{Fe}^2 (\text{SO}^4)^2 + 24 \text{H}^2 \text{O}$ ⁽⁹²⁵⁾.
— Il a été isolé par Howe et Néal.

Ferrocyanure de rubidium $\text{FeCy}^6 \text{Rb}^3 + 2 \text{H}^2 \text{O}$. — On l'obtient, en saturant l'acide ferrocyanhydrique par le carbonate de rubidium; en cristaux jaunes tricliniques⁽⁹²⁶⁾, solubles dans le $1/5$ de leur poids d'eau (Wyruboff).

Alliages de fer et de potassium. — $\text{K}^2 \text{Fe}^4$. — Calvert et Johnson en chauffant au rouge blanc un mélange de fer et de bitartrate de potassium ont obtenu $\text{K}^2 \text{Fe}^4$, plus blanc et plus fusible que l'argent; il peut être soudé et forgé; il s'oxyde facilement.

— $\text{K}^2 \text{Fe}^6$. — On l'obtient en chauffant le précédent avec du charbon pulvérisé, c'est peut-être un mélange⁽⁹²⁷⁾.

Fluorures de fer et de potassium. — $2 \text{KF}, \text{FeF}^3$. — Cristaux jaunes, légèrement verdâtres, solubles (Berzélius, Scheurer-Kestner)^(928a).

— $\text{FeFe}^3, \text{K F}, 2 \text{H}^2 \text{O}$. — Cristaux couleur chair.

— $4 \text{KF}, \text{Fe}^2 \text{F}^6, \text{H}^2 \text{O}$. — Il s'obtient par le mélange des 2 sels, le fluo-

— ^(924 a) WALDEN. Z. anorg. Chem. 7-331-1894. — ⁽⁹²⁵⁾ HOWE et NÉAL. J. Am. Chem. Soc. 20-750-1898. — ⁽⁹²⁶⁾ PICCARD. J. prakt. Chem. 86-449-1862. — ⁽⁹²⁷⁾ GIRARD et POULAIN. Chem. N. 48-1870; Ber. Chem. Gesell. 3-505-1870. — ⁽⁹²⁸⁾ SCHALFGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. Lieb. 43-117-1838. — ⁽⁹²⁹⁾ MITSCHELICH. 2-221. Berlin, 1855. — ⁽⁹³⁰⁾ CHODNEW. J. prakt. Chem. 28-221-1843. — ⁽⁹³¹⁾ SALM-HORSTMAR. J. prakt. Chem. 55-349-1852. — ⁽⁹³²⁾ G. ROUSSEAU et BERNHEIM. C. R. 107-240-1888. — ⁽⁹³³⁾ BENNELEN et KLOBBIE. J. prakt. Chem. (2)-46-497-1892. — ⁽⁹³⁴⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (5)-12-365-1844; C. R. 12-23-1841; 14-424-1842; 15-1106-1842; 16-187-1843. — ⁽⁹³⁵⁾ D. SMITH. An. Ch. Ph. (5)-10-120-1844. — ⁽⁹³⁶⁾ G. MERZ. J. prakt. Chem. 101-269-1867. — ⁽⁹³⁷⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 59-315-1843. — ⁽⁹³⁸⁾ POGGENDORF. An. Ph. Chem. Pogg. 54-373-1841. — ⁽⁹⁴⁰⁾ L. MÖSER. Ar. der Pharm. 233-521-1895. — ⁽⁹⁴¹⁾ FORSTER. Ber. Chem. Gesell. 12-846-1879. — ⁽⁹⁴²⁾ W. REYGERS. Z. ph. Chem 10-529-1892. — ^(943 a) WAGNER. Ber. Chem. Gesell. 19-897-1886. — ⁽⁹⁴³⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem.

rure ferrique étant en excès (Berzélius) ⁽⁹⁴³⁾, ou par double décomposition entre le sel ammoniacal correspondant et le sulfocyanure de potassium, ou enfin en faisant agir du fluorure de potassium sur le chlorure ferrique en présence de succinate d'ammoniaque ^(945 a). Cristaux incolores peu solubles dans l'eau froide ⁽⁹⁴⁴⁾.

— $6\text{KF}, \text{Fe}^3\text{F}^6$. — Il s'obtient comme le précédent, mais avec excès de fluorure alcalin.

Chlorures de fer et de potassium. — $2\text{KCl}, \text{FeCl}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$.

— Cristaux prismatiques vert clair, obtenus dans le mélange des deux dissolutions bouillantes et concentrées ⁽⁹⁴⁵⁾.

— $2\text{KCl}, \text{FeCl}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Prismes rouges, très hygroscopiques (Fritsche) ⁽⁹⁴⁶⁾.

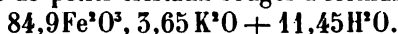
— $4\text{KCl}, \text{Fe}^3\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$. — S'obtient en dissolvant d'abord à chaud un grand excès de chlorure ferrique dans l'acide chlorhydrique concentré, puis le second chlorure. Sel rouge déliquescent, décomposable par l'eau.

Bromure de fer et de potassium $\text{KBr}, \text{FeBr}^3, \text{Fe}^3\text{Br}^6, 3\text{H}^2\text{O}$.

— Ce bromure a été préparé par Walden.

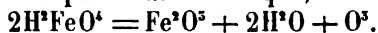
Ferrite de potassium $\text{Fe}^3\text{O}^3, \text{K}^2\text{O}$. — L'oxyde ferrique se dissout un peu dans la potasse caustique concentrée (Wöhler). Une molécule d'oxyde, en se dissolvant dans le carbonate potassique, met en liberté une molécule de gaz carbonique ⁽⁹²⁸⁾. Fremy, Mitscherlich ⁽⁹²⁹⁾ ont obtenu, par oxydation du fer au moyen du nitre ou par calcination de l'oxalate potassoferrique, des masses amorphes jaunâtres, que l'eau décompose ⁽⁹³⁰⁻⁹³¹⁾.

G. Rousseau et Bernheim ⁽⁹³³⁾, en présence de chlorure de potassium fondu, ont préparé de petits cristaux rouges à formule complexe :



Plus récemment Bemmelen et Kloblie ⁽⁹³⁵⁾, en faisant agir de l'oxyde ferrique sur une dissolution concentrée de potasse, ont séparé de petites tables microscopiques qui paraissent rhombiques. En chauffant plus fort, de manière à éliminer toute l'eau, on obtient des octaèdres réguliers $\text{Fe}^3\text{O}^4\text{K}^2$. Ceux-ci prennent encore naissance en chauffant de l'oxyde ferrique avec du carbonate et du chlorure potassiques. L'eau transforme ces combinaisons en hydrate ferrique.

Ferrate de potassium. — HISTORIQUE. — L'oxyde ferrique n'est pas le terme le plus élevé d'oxydation du fer; il existe un oxyde FeO^5 qu'on n'a pas isolé non plus que son hydrate, mais qui donne des sels que Frémy ⁽⁹³⁴⁾ a préparés le premier par l'action de l'oxyde ferrique sur les alcalis en présence de l'oxygène ou des oxydants ⁽⁹³⁵⁾. Si, de ces combinaisons on essaye de séparer l'acide ferrique, il se décompose :



Pogg. 4-129-1825. — ^(945 a) GUYOT. C. R. 71-274-1870. — ⁽⁹⁴⁴⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-35-161-1887. — ⁽⁹⁴⁵⁾ SCHABES. Sitz. Akad. Wien. 4-456-1850. — ⁽⁹⁴⁶⁾ FRITSCH. J. prakt.

PRÉPARATION. — On peut obtenir le ferrate de potassium :

1° En faisant agir au rouge l'azotate de potassium sur l'oxyde de fer ;
 2° Par l'action du chlore sur l'hydrate ferrique en suspension dans l'eau alcaline : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 10\text{KOH} + 6\text{Cl} = 2\text{K}^2\text{FeO}^4 + 6\text{KCl} + 5\text{H}^2\text{O}$.

3° En faisant passer un courant rapide de chlore dans une solution renfermant 5 parties de potasse, une partie de chlorure ferrique à 15° B et 50 parties d'eau : il faut empêcher la température de s'élever⁽⁹³⁶⁾ ;

4° En électrolysant une solution de potasse renfermée dans un vase en fonte (Poggendorf) ⁽⁹³⁷⁻⁹³⁸⁾ ;

5° Par l'action du peroxyde de potassium sur le fer métallique ;

6° En saturant d'iode une solution de potasse, et calcinant le résidu salin dans un creuset de fer pour décomposer l'iodure de potassium ;

7° L. Moeser délaye 30 à 90 gr. d'hydrate ferrique en pâte dans 80 gr. d'eau, avec 50 gr. de potasse solide, puis y ajoute à froid 50 gr. de brome, et de la potasse solide jusqu'à saturation en chauffant à 60°. On essore ensuite le ferrite de potassium déposé, on le lave à l'alcool absolu, on le dissout dans un peu d'eau et on le précipite par l'alcool ⁽⁹⁴⁰⁾ ;

8° On peut encore utiliser l'hypochlorite de sodium comme oxydant⁽⁹⁴¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le ferrate de potassium est assez stable quand il est solide ou en solution concentrée, mais ses solutions étendues dégagent de l'oxygène et laissent rapidement déposer de l'oxyde ferrique. Sa solution concentrée, de couleur rouge, supporte l'ébullition, surtout si elle renferme du chlorure de potassium ou un sel minéral. Les acides, les sels ammoniacaux, les réducteurs, produisent une décomposition rapide. Redgers a émis l'opinion qu'il serait isomorphe avec le sulfate de potassium⁽⁹⁴²⁾.

Sulfure de fer et de potassium $\text{K}^2\text{S}, 2\text{FeS}$. — On l'obtient⁽⁹⁴⁷⁾ en chauffant $\text{K}^2\text{S}, \text{Fe}^2\text{S}^3$ dans l'hydrogène ou encore en traitant 1 p. de fer par 5 p. de carbonate de potasse et 5 p. de soufre. Dans le dernier cas, il est en cristaux aciculaires ou en tables épaisses, ressemblant par leur éclat au permanganate de potassium⁽⁹⁴⁸⁾, solubles dans les acides sans dépôt de soufre.

Sulfoferrite de potassium $\text{K}^2\text{S}, \text{Fe}^2\text{S}^3$. — **PRÉPARATION.** — R. Schneider l'obtient en chauffant une p. de fer en poudre, 6 p. de carbonate de potassium sec, et 6 p. de soufre ; en reprenant par l'eau, le sulfoferrite reste à l'état d'aiguilles brillantes, pourpres, longues et flexibles, réunies en une masse feutrée. La préparation réussit mieux en ajoutant une p. de carbonate sodique. Il se rencontre comme produit accessoire dans la préparation du sulfocyanure de potassium.

PROPRIÉTÉS. — Il s'altère à l'air ; chauffé, il brûle en produisant du gaz sulfureux, de l'oxyde ferrique, et du sulfate de potassium. A l'abri de l'air, même à chaud, il ne s'altère pas ; dans l'hydrogène, il fournit $\text{K}^2\text{S}, 2\text{FeS}$. Les acides, mêmes étendus, l'attaquent en dégageant de l'hydrogène et déposant du soufre.

Chem. 18-483-1839. — ⁽⁹⁴⁷⁾ SCHNEIDER, An. Ph. Chem. Pogg. 136-460-1869. — ⁽⁹⁴⁸⁾ PREIS, J.

[R. METZNER.]

Sulfoferrate de potassium K^2S, FeS^3 . — Formule probable de la masse noire obtenue en traitant par l'hydrogène sulfuré une solution concentrée de ferrate de potassium. La solution, assez stable à l'air, se décompose par la chaleur en déposant du sulfure de fer.

Sulfites de fer et de potassium. — $2SO^2K^2 + Fe^2O^3(SO^2) + 5H^2O$. — Précipité jaune cristallin qui se prépare en faisant agir de la potasse sur la solution de sulfite ferrique (Muspratt).

— $SO^2Fe^2O^3, 2KHSO^3 + H^2O$. — Poudre jaune (^{948 a}).

Sulfate ferreux et sulfate de potassium $SO^4Fe, SO^4K^2, 6H^2O$. — Sulfate du groupe *magnésien*, qui s'obtient par le mélange des dissolutions des deux sulfates, ou en dissolvant du fer dans du bisulfate de potassium.

Cristaux verts, monocliniques, $D = 2,189$. En présence d'un excès d'acide, il cristallise avec $4H^2O$, et à 60° avec $2H^2O$ (^{949 à 953}). Sa solubilité dans l'eau, à différentes températures, a été déterminée (⁹⁵³).

Sulfate ferrique et sulfate de potassium. — $SO^4K^2 + (SO^4)^2Fe^3 + 24H^2O$ (*alun*). — PRÉPARATION. — 1° Action de l'acide azotique sur une solution renfermant 2 molécules de sulfate ferreux, une molécule de sulfate de potassium et une molécule d'acide sulfurique (⁹⁵⁴).

2° Action de l'acide sulfurique sur un mélange pulvérulent de sulfate ferreux et d'azotate de potasse (Heintz).

PROPRIÉTÉS. — Sel cubique, incolore, ou d'un violet très pâle. Par la chaleur il se décompose en acide sulfurique, sulfate ferrique et $2SO^4K^2 + 2SO^3, Fe^2O^3$ (⁹⁵⁷⁻⁹⁶⁰).

— $SO^4K^2, (SO^4)^2Fe^3, 3H^2O$ et $SO^4K^2, (SO^4)^2Fe^3, H^2O$. — Ils proviennent du traitement des eaux mères de l'alun de fer (2°) (⁹⁵³).

— $Fe^2(SO^4)^2(OH)^2, 2K^2SO^4$ et $5SO^4K^2, Fe^6(SO^4)^2(OH)^4$. — Ils ont été obtenus par Maus (⁹⁶⁴).

— $2K^2O, Fe^2O^3, 4SO^3 + 6H^2O$ ou $5K^2O, 3Fe^2O^3, 12SO^3, 18H^2O$ (Marnignac) (⁹⁶¹). — Sel obtenu par l'action de la potasse sur les dissolutions d'alun de fer, ou encore en ajoutant une dissolution bouillante de sulfate de potassium à une solution sursaturée de sulfate ferrique (Maus) (⁹⁵⁶). Prismes à six pans transparents d'un brun jaunâtre.

— $2K^2O, 5Fe^2O^3, 8SO^3 + 22H^2O$. — On fait agir du sulfate ferrique normal sur du carbonate de potassium jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent. On précipite alors la liqueur par l'alcool, et on lave le produit avec le même liquide, car il est décomposable par l'eau (Soubeiran) (^{961 a}).

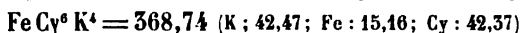
prakt. Chem. **107-10-1869**. — (^{948 a}) KÖRNE. An. Chem. Ph. Pogg. **63-144-1844**. — (⁹⁴⁹) DE SÉNARMENT. An. Ch. Ph. (3)-**33-391-1851**. — (⁹⁵⁰) MARNIGNAC. An. Min. (5)-**9-19-1856**. — (⁹⁵¹) LANGE. An. Crell. **1-50-1796**. — (⁹⁵²) MITSCHERLICH et BREWSTER. J. Chem. Ph. Schweig. **33-344**. — (⁹⁵³) TOBLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **95-193-1855**. — (⁹⁵⁴) RICHTER. Rep. für Pharm. **76-361-1842**; Ar. Apot. **23-516-1840**. — (⁹⁵⁵) HEINTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **44-271-1842**. — (⁹⁵⁶) MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. **11-78-1827**. — (⁹⁵⁷) RICHTER. Rep. für Pharm. **76-361-1842**. — (⁹⁵⁸) SCHERER. An. Ph. Chem. Pogg. **87-73-1852**. — (⁹⁵⁹) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **94-459-1855**. — (⁹⁶⁰) ANTHON. Rep. für Pharm. **76-361-1842**. — (⁹⁶¹) MARNIGNAC. An.

— $K^2O, 4Fe^2O^3, 5SO^3, 15H^2O$. — Masse ocreuse naturelle ^(962 a).
 — $K^2O, 6Fe^2O^3, 10SO^3, 18H^2O$. — Il se produit dans l'action de l'eau chaude sur le résultat de la calcination de l'alun ($2K^2O, Fe^2O^3, 4SO^3$).
 — $8K^2O, 6Fe^2O^3, 24SO^3 + 59H^2O$; $5K^2O, 2Fe^2O^3, 8SO^3 + 9H^2O$;
 $5K^2O, 3Fe^2O^3, 12SO^3 + 12H^2O$. — Ces sels ont été préparés par Scherer.

Ferrisulfatesulfites de potassium. — R. A. Hofmann a préparé les composés suivants ⁽⁹⁶³⁾



FERROCYANURE DE POTASSIUM OU PRUSSATE JAUNE DE POTASSE

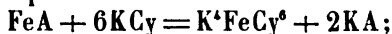


Historique. — Macquer (1749) l'a découvert dans l'action de la potasse sur le bleu de Prusse. Baumé et Berthollet en 1773 y montrèrent la présence du fer. Sage (1772) et Bergmann (1775) ont indiqué la préparation par voie sèche.

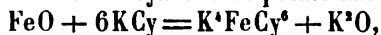
Formation. — On en a obtenu dans l'action :

1° Du cyanure ferreux sur celui de potassium;

2° Du cyanure de potassium sur un sel ferreux :



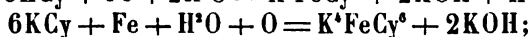
3° De l'oxyde ferreux sur le cyanure de potassium :



ou de la potasse sur le cyanure ferreux :



4° Du fer sur le cyanure de potassium dissous avec ou sans dégagement d'hydrogène, suivant qu'on opère à l'abri ou en présence de l'oxygène :



5° De la potasse sur le bleu de Prusse :



Préparation. — 1° L'ancien procédé industriel consiste à ajouter des matières organiques et du fer à du carbonate de potasse en fusion.

2° On utilise les résidus de l'épuration du gaz d'éclairage (mélange de sulfate de chaux et d'hydrate ferrique) (procédé Gauthier-Bouchard). Ces résidus, traités par la chaux, fournissent du ferrocyanure de calcium qu'on traite ensuite par du carbonate de potassium.

3° *Procédés fondés sur l'emploi de l'azote de l'air.* — A la base des hauts fourneaux, il se forme une masse de cyanure de potassium (Clark) qui est engendré (Bunsen, Playfair), aux dépens de l'azote de la soufflerie. Langlois ⁽⁹⁶⁴⁾ a montré qu'au rouge blanc ⁽⁹⁶⁵⁾ le carbonate de

Mm. (5)-9-11-1856. — ^(961 a) SOUBEIRAN. *Ann. Ch. Ph.* (2)-44-329-1850. — ⁽⁹⁶²⁾ RAMMELSBERG. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* 43-152-1858. — ^(962 a) SCHERER. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* 45-188-1858. — ⁽⁹⁶³⁾ K. A. HOFMANN. *Z. anorg. Chem.* 14-282-1897. — ⁽⁹⁶⁴⁾ LANGLOIS. *Ann. Ch. Ph.* (5)-4-111-1841. — ⁽⁹⁶⁵⁾ PLAYFAIR. *Chem. Centr. Bl.* 14-309-1891. — ⁽⁹⁶⁶⁾ GÜNZBOURG et TCHERNAC. Brevets

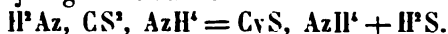
potassium et le charbon donnent, dans un courant d'azote, du cyanure alcalin. De nombreux brevets ont utilisé cette méthode.

4° *Procédé fondé sur l'emploi de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux.* — Gélis a indiqué en 1862 un procédé remarquable qui a été appliqué par Günzburg et Tchermac⁽⁹⁶⁶⁾.

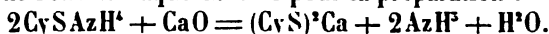
Il consiste à faire agir, en vase clos, et sous pression, du sulfure de carbone sur de l'ammoniaque d'où résulte du thiosulfocarbonate d'ammonium :



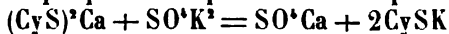
Celui-ci en solution aqueuse se décompose vers 105° en sulfocyanate d'ammonium et hydrogène sulfuré :



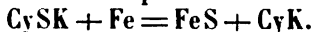
Par distillation avec de la chaux, on fait le sel de calcium en régénérant moitié de l'ammoniaque utilisée pour la préparation :



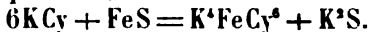
Le sulfate potassique permet de passer au sel de potassium :



qui, en agissant sur du fer métallique à 450° fournit le cyanure alcalin :



La masse, reprise par l'eau, donne directement du ferrocyanure



5° Ortlieb et Muller^(966 a) utilisent la triméthylamine. Würtz⁽⁹⁶⁷⁾ a en effet montré, qu'au rouge, elle se décompose en acide cyanhydrique, cyanhydrate d'ammoniaque et gaz carburés. Il suffit de faire absorber ces gaz par des lessives alcalines additionnées d'oxyde ferreux (celui-ci provenant de l'action de la chaux sur le sulfate ferreux), et on obtient du premier coup du prussiate jaune qui cristallise^(968 à 975).

Propriétés. — Cristaux d'un jaune citron, clinorhombiques, qui contiennent 3 molécules d'eau⁽⁹⁷⁶⁻⁹⁷⁸⁾, difficiles à pulvériser à cause de leur élasticité. $D = 1,855$ (Thomson), 1,860⁽⁹⁷⁹⁾, 2,052⁽⁹⁸⁰⁾.

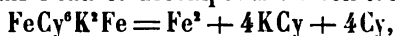
Il a une saveur salée et amère mais n'est pas vénéneux⁽⁹⁸¹⁾. Inaltérable à l'air, à la température ordinaire, il se dissout dans 2 parties d'eau bouillante, ou dans 4 parties d'eau froide (258 gr. par litre à 15° $D = 1,144$)⁽⁹⁸²⁾. Il est insoluble dans l'alcool.

Le ferrocyanure de potassium sec, chauffé dans le vide, sur une grille à analyse jusqu'à fusion pâteuse, ne dégage aucun gaz : une partie du sel est transformée en cyanure de potassium et en sel de Williamson :



français : 12 février 1878; 25 avril 1879; 24 décembre 1880. — ^(966 a) Procédé ORTLIEB et MÜLLER. B. Soc. Ch. (2)-41-449-1884. — ⁽⁹⁶⁷⁾ WÜRTZ. An. Ch. Ph. (5)-30-454-1850. — ⁽⁹⁶⁸⁾ KARMRODT. Jahreshb. 10-625-1857. — ⁽⁹⁶⁹⁾ HABICH. Jahreshb. 9-794-1856. — ⁽⁹⁷⁰⁾ HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-81-1860. — ⁽⁹⁷¹⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 38-20-1841. — ⁽⁹⁷²⁾ BRUNQUELL. Jahreshb. 9-794-1856. — ⁽⁹⁷³⁾ NÖLLNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-8-1858. — ⁽⁹⁷⁴⁾ MOÏSE. Patent-Blatt. 18-272. — ⁽⁹⁷⁵⁾ GOERLICH et WICHMANN. Patent-Blatt. 16-605. — ⁽⁹⁷⁶⁾ WYROUBOFF. An. Ch. Ph. (4)-16-204-1869. — ⁽⁹⁷⁷⁾ DUFET. C. R. 120-577-1895. — ⁽⁹⁷⁸⁾ BUSSEY. An. Ph. Chem. Pogg. 36-404-1855. — ⁽⁹⁷⁹⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-199-1860. — ⁽⁹⁸⁰⁾ BUIGNET. J. de Pharm. 40-161-1861; Jahreshb. 14-15-1861. — ⁽⁹⁸¹⁾ CARLES. J. Pharm. Ch. (5)-20-486-1889. — ⁽⁹⁸²⁾ MICHEL et KRAFFT. An. Ch. Ph. (3)-

Le cyanure peut être extrait par l'alcool; quant au sel de Williamson, il est insoluble dans l'eau et décomposable à son tour au rouge :



Le résidu n'est donc pas du fer oxydé⁽⁹⁸³⁾ mais du fer pur cristallisé⁽⁹⁸⁴⁾.

Le prussiate jaune s'altère lentement à la lumière; il en est de même de sa dissolution, qui dépose de l'oxyde ferrique et devient alcaline en dégagant de l'acide cyanhydrique; l'ébullition lui fait perdre de l'ammoniaque.

Son électrolyse fournit du ferricyanure potassique et au pôle négatif de l'hydrogène et de la potasse⁽⁹⁸⁵⁻⁹⁸⁶⁾.

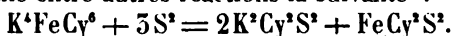
Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde vers le rouge sombre, en donnant de l'oxyde ferrique et du cyanate de potassium. Les oxydants : chlore, brome, ozone, eau oxygénée, les bioxydes de plomb et de manganèse (le dernier, surtout en présence de l'acide sulfurique), l'acide chromique, le permanganate de potassium, les acides chlorique et iodique, agissent de même^(987 à 989).

Le mélange de chlorate de potassium et d'acide sulfurique fournit du perferri-cyanure de potassium.

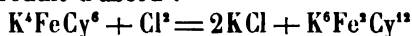
L'oxyde de mercure donne de l'oxyde ferrique, un peu de bleu de Prusse, de la potasse et du cyanure de mercure; si l'on emploie peu d'oxyde, on obtient aussi des petites tables rhomboédriques qui paraissent être une combinaison de ferrocyanure de potassium et de cyanure de mercure, quelquefois même il se produit du mercure métallique (Vauquelin).

L'acide azotique étendu, outre le ferricyanure, donne du nitroferri-cyanure de potassium; s'il est concentré, on obtient du cyanogène, de l'azote, de l'oxyde azotique et des azotates.

Le soufre donne entre autres réactions la suivante :



Le chlore *sec* produit d'abord :



puis du cyanure vert insoluble (Pelouze).

Avec le brome l'action s'arrête à la transformation en ferricyanure⁽⁹⁹⁰⁾.

L'iode, en plus du ferricyanure de potassium fournit, 2KI, K⁶Fe²Cy¹²⁽⁹⁹⁰⁾.

Le cyanogène est absorbé par sa dissolution⁽⁹⁹¹⁾.

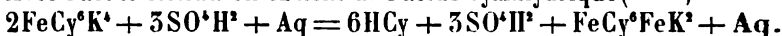
La vapeur d'eau le décompose vers 280°, en formiate de potassium, oxyde ferrique et carbonate d'ammonium⁽⁹⁹²⁾.

L'acide sulfurique *concentré* fournit de l'oxyde de carbone⁽⁹⁹³⁻⁹⁹⁴⁾,

$$\text{FeCy}^6\text{K}^4 + 6\text{SO}^4\text{H}^2 + 6\text{H}^2\text{O} = 2\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{Fe} + 3\text{SO}^4(\text{AzH}^3)^2 + 6\text{CO}.$$

41-471-1854. — (985) TERREIL. C. R. 82-455-1876. — (986) ÉTARD et BÉMONT. C. R. 100-108-1885. — (988) SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 30-145-1843. — (986) SCHLAGDENHAUFFEN. J. de Pharm. (5) 44-100-1863. — (987) BÖTTGER. J. prakt. Chem. 76-238-1859. — (988) BRODIE. An. Ph. Chem. Pogg. 120-302-1863. — (989) WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 138-142-1866. — (990) PREUSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-523-1839. — (991) GMEIN. J. Chem. Ph. Schweig. 34-530-1822. — (992) REYNOSO. An. Ch. Ph. (3) 45-111-1855. — (993) FOWNES. An. Chem. Pharm. Lieb. 48-38-1843; Ph. Mag. (3) 24-21-1844. — (994) GRIMM et RANDOHR. An. Chem. Pharm. Lieb. 98-

Avec l'acide étendu on obtient de l'acide cyanhydrique⁽⁹⁹⁵⁻⁹⁹⁶⁾



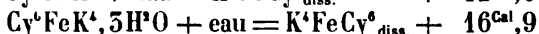
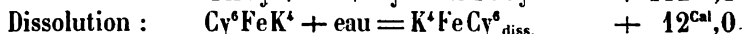
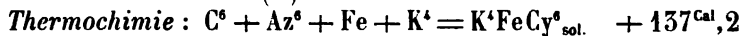
Les acides étendus séparent de sa dissolution de l'acide ferrocyanhydrique qu'on peut rassembler par l'éther.

Les sels donnent lieu à des réactions variées qu'on trouve décrites à propos de chacun d'eux; on utilise en particulier en analyse la coloration obtenue avec les dissolutions métalliques pour les caractériser, cette précipitation donne des résultats différents en présence du tartrate d'ammonium⁽⁹⁹⁷⁾.

Les sels ammoniacaux et surtout le chlorure fournissent de nombreux dérivés étudiés autrefois par Bunsen⁽⁹⁹⁸⁾ et depuis par Étard et Bémont. On a ainsi obtenu : $\text{FeCy}^6(\text{AzH}^4)2\text{AzH}^4\text{Cl}$; $\text{FeCy}^6(\text{AzH}^4)^3\text{K}$, $2\text{AzH}^4\text{Cl}$, et $\text{FeCy}^6(\text{AzH}^4)\text{KH}^2$, $2\text{AzH}^4\text{Cl}$.

Ces sels, dissous et maintenus longtemps à 100°, donnent des sels doubles CyH , MCl , $\text{Cy}(\text{AzH}^4)$, puis déposent lentement des produits cristallisés verts, insolubles dans tous les réactifs; ils constituent, par leurs propriétés et leurs combinaisons, un groupe bien caractérisé de sels complexes qu'Étard et Bémont ont appelé *Glaucocyanoferrocyanures*.

Avec parties égales de ferrocyanure et de sel ammoniac on obtient par exemple après 20 jours un sel $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{Az}^{26}\text{Fe}^6\text{OK}^2\text{O}$ que ses réactions conduisent à écrire $(\text{FeCy}^6\text{Fe})^3\text{K}^2(\text{AzH}^4)^5\text{CyH}^2, \text{H}^2\text{O}$ susceptible à son tour de nombreuses réactions⁽⁹⁹⁹⁾.



(Berthelot).

Carbonylferrocyanure de potassium. — On a extrait d'eaux mères de ferrocyanure de potassium un produit $(\text{FeK}^3\text{C}^6\text{Az}^6\text{O})^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ que l'ensemble de ses réactions conduit à écrire $[\text{Fe}(\text{CO})\text{Cy}^5\text{K}^3]^2$

+ $7\text{H}^2\text{O}$, le radical FeCOCy^5 étant trivalent $\text{Fe} \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{Cy}^5 \equiv \end{matrix}$, et auquel cor-

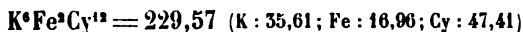
respond un *acide carbonylferrocyanhydrique*. On prépare celui-ci en produisant d'abord le sel de cuivre insoluble, qu'on décompose ensuite au sein de l'eau par l'hydrogène sulfuré. Par évaporation, l'acide se sépare sous forme de cristaux foliacés, incolores, à saveur acide avec arrière-goût astringent. Il décompose les carbonates alcalins.

Sa solution, soumise à l'ébullition, dégage de l'acide cyanhydrique et laisse déposer un précipité blanc qui, traité par la potasse, régénère le carbonylferrocyanure et un peu de carbonylferricyanure.

127-1856. — (995) WITTSTEIN. Jahresb. 2-437-1855. — (996) ASCHOFF. Jahresb. 14-338-1861. — (997) A. GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-31-456-1879. — (998) RENSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 36-404-1855. — (999) ÉTARD et BÉMONT. C. R. 100-275-1885. — (1000) J. A. MÜLLER. C. R. 104-992-

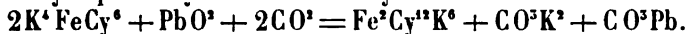
Le carbonylferrocyanure de potassium se présente sous la forme d'écaillés minces ou de tablettes rectangulaires, très solubles dans l'eau ; il est neutre au tournesol et à la phtaléine⁽¹⁰⁰⁰⁾.

FERRICYANURE DE POTASSIUM OU PRUSSIATE ROUGE DE POTASSIUM



Préparation. — 1° Il s'obtient dissous, en oxydant le ferrocyanure par le chlore. Il est important de s'arrêter quand la transformation est complète (ce qui est facile à constater au moyen de l'action d'un sel ferrique bien exempt de sel ferreux), car si l'on continuait le courant de chlore, il se formerait du cyanure vert ; or celui-ci s'oppose à la cristallisation du produit et il est difficile à séparer, bien qu'il soit insoluble, parce qu'il passe à travers les filtres : d'ailleurs, quelque précaution qu'on prenne, il se forme toujours une petite quantité de sel vert qu'on rend minima en agitant la matière.

2° L'oxyde puce oxyde bien le ferrocyanure :

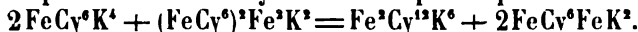


Industriellement, l'oxyde puce nécessaire à la réaction s'obtient, mélangé de carbonate calcique, par la décomposition du plombate de calcium par le carbonate de sodium :



Quant au plombate, on le prépare en fondant ensemble un mélange de chaux et d'oxyde de plomb, et il se régénère du mélange de carbonates de plomb et de chaux par calcination⁽¹⁰⁰¹⁾.

5° Pour obtenir un produit absolument pur⁽¹⁰⁰²⁾, on fait agir du ferrocyanure de potassium sur du cyanure ferricopotassique :



Il suffit de laisser digérer les deux substances, en mettant un léger excès du composé ferricopotassique, on filtre et on fait cristalliser^(845, 1003 à 1005).

Propriétés. — Cristaux rouges, monocliniques et anhydres, isomorphes avec le manganicyanure de potassium^(1006 à 1008) ; sa poudre est jaune. D = 1,8004 (Schabus), 1,865 (Wallace)⁽¹⁰⁰⁹⁾, 1,849 (Schiff)⁽¹⁰¹⁰⁾ ; 1,817 (Buignet). Sa solubilité (Wallace) varie de la manière suivante :

Température	40,4	100	150,6	370,8	1000	1000,4
Eau nécessaire pour dissoudre 1 gr. de sel.	3 ^{er} ,05	2 ^{er} ,75	2 ^{er} ,54	1 ^{er} ,70	1 ^{er} ,29	1 ^{er} ,21

Densité de la solution saturée à 15° : 1,178 (Schiff). Il est insoluble dans l'alcool.

Chauffé en vase clos ou au contact de l'air, il dégage du cyanogène et

1887 ; An. Ch. Ph. (6)-17-95-1889. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ G. KASSNER. Chem. Zeit. 13-1701-1889 ; Chem. Centr. Bl. 1-255-1891. — ⁽¹⁰⁰²⁾ WILLIAMSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 57-237-1846. — ⁽¹⁰⁰³⁾ GWF. LIN. J. Chem. Ph. Shweig. 34-325-1822. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ REICHARD. Chem. Centr. Bl. 961-1869. — ⁽¹⁰⁰⁵⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 76-258-1859. — ⁽¹⁰⁰⁶⁾ ZEUBERLICH. Polyt. J. Dingler. 238-482-1880. — ⁽¹⁰⁰⁷⁾ HANDL. Jahresh. 12-276-1859. — ⁽¹⁰⁰⁸⁾ SCHABUS. Jahresh. 3-359-1850. — ⁽¹⁰⁰⁹⁾ WALLACE. Jahresh. 7-478-1856. — ⁽¹⁰¹⁰⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-199-1860.

de l'azote, en laissant, dans le premier cas, un résidu complexe, et dans le second, surtout de l'oxyde ferrique et du cyanure de potassium. Sa dissolution bouillie régénère du ferrocyanure de potassium, surtout en présence de la potasse (Boudault) ⁽¹⁰¹¹⁾.

La lumière produit lentement la même altération, l'électrolyse agit de même : c'est la réaction inverse de celle qui a été signalée avec le ferrocyanure. Chauffé avec l'oxyde de cuivre, il devient incandescent; avec l'azotite d'ammoniaque, il détone.

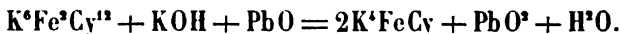
Le chlore forme, dans sa dissolution, le cyanure ferrique vert, qui se précipite par la dilution ou l'ébullition.

L'acide nitrique le dissout en donnant une solution brune qui laisse déposer de l'azotate et du nitroferrocyanure de potassium.

L'acide sulfurique le colore en jaune, et, si l'on chauffe, il se dégage des gaz combustibles (C O, Cy II) (Williamson). L'ammoniaque en dégage de l'azote :



La potasse, en agissant sur les dissolutions concentrées et chaudes, régénère du ferrocyanure; il se dépose du bleu de Prusse et il se dégage du cyanogène. Les oxydes suroxydables fixent de l'oxygène : c'est ce qui arrive à l'oxyde manganoux, aux sels stanneux, à l'oxyde de plomb; avec ce dernier on obtient :



Le chlorure ferreux donne un précipité de bleu de Prusse. Certains agents désoxydants paraissent le ramener à l'état de ferrocyanure : tels sont l'acide phosphoreux, les hypophosphites, les sulfites, les hyposulfites, le phosphore. Le fer, le zinc, mais seulement en présence de l'air, donnent un précipité bleu qui, par l'ébullition, passe au vert, puis au gris sale : la liqueur renferme du ferrocyanure. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth, l'étain, le plomb et plus difficilement le cuivre, le cadmium, le mercure et l'argent donnent des réductions analogues. Les acides sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique, les hydrogènes arsénié, phosphoré, antimonié, forment du ferrocyanure (Monthiers) (Williamson).



Il est réduit par les acides formique, acétique, tartrique, par la créosote, la morphine; avec le sucre, l'alcool, l'action ne se manifeste avec énergie qu'en présence des sels ferriques. L'acide oxalique *libre* n'agit pas et empêche même l'action des autres réactifs : hydrogène sulfuré, oxyde azotique, sucre; mais en liqueur alcaline, il fournit presque instantanément des carbonates.

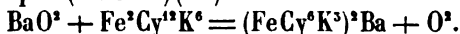
L'iode, chauffé à 100°-120° en vase clos avec du ferrocyanure de potassium, fournit de l'iodate de potassium et du cyanogène, du bleu de Prusse et du perferrocyanure de potassium. Le brome donne, dans les mêmes circonstances, le produit amorphe $Fe^3Cy^6 \cdot 5H^2O$. Celui-ci se trans-

— ⁽¹⁰¹¹⁾ BODDAULT. J. Pharm. Ch. (5)-7-457-1845. — ⁽¹⁰¹²⁾ REYNOLDS. J. Chem. Soc. 53-767-

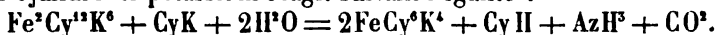
forme par la potasse en hydrate ferrique et ferrocyanure; en agissant sur le ferricyanure sec à 220°, il fournit du tribromoferricyanure, puis de l'acide cyanurique (1014); l'acide chlorhydrique le dissout lentement en donnant des chlorures ferreux et ferrique; à l'air, il se transforme lentement en bleu de Prusse :



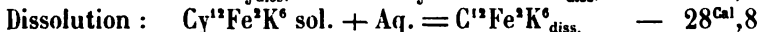
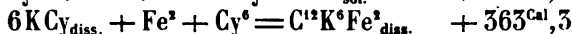
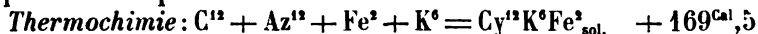
La réaction est plus rapide en présence du chlore et du brome (1012). La potasse, en présence d'eau oxygénée ou de bioxyde de baryum, dégage de l'oxygène très pur (Kassner) (1014).



Le cyanure de potassium réagit suivant l'égalité :



L'indigo est immédiatement décoloré (blanchiment des étoffes teintes) (Mercer) (1015). Le ferricyanure de potassium se comporte donc, le plus souvent, comme un oxydant, surtout en liqueur alcaline : l'action du phosphore et du soufre devient alors très intense, le sucre, l'amidon, le papier sont complètement brûlés.



Perferricyanure de potassium. — Ce composé a été entrevu par Staedeler (1016). Bong a indiqué le mode de préparation du sel auquel il donnait le nom de *Prussiate noir*.

PRÉPARATION. — Si l'on forme une pâte claire avec du ferrocyanure de potassium dissous et du chlorate de potassium, et qu'on la traite par l'acide sulfurique, il reste, si l'on chauffe, une masse noire signalée par Bong (1017). En la reprenant par l'eau, neutralisant par le carbonate de soude, puis évaporant, on obtient une cristallisation confuse.

PROPRIÉTÉS. — Ce *prussiate noir* se dissout dans l'eau en violet foncé, et à peine dans l'alcool. C'est un sel très oxydant, il est immédiatement ramené au jaune par les sulfures alcalins. L'acide azotique le transforme facilement en nitroprussiate. D'après Bong, ce corps $\text{Fe}^2\text{Cy}^{24}\text{K}^8$ serait le générateur des nitroprussiates et des nitrosulfures (1018).



— Il se prépare comme le sel de sodium (Playfair) (page 426).

Cristaux clinorhombiques d'un beau rouge rubis qui se dissolvent dans leur poids d'eau à 16°, en donnant une liqueur de laquelle l'alcool précipite un composé basique $\text{K}^4\text{Fe}^2\text{Cy}^{10}(\text{AzO})^24\text{KOH}$. A la lumière; la dissolution dépose du bleu de Prusse (1019-1020).

1888. — (1013) MERZ et WEITZ. Ber. Chem. Gesell. 16-2890-1885. — (1014) KASSNER. Chem. Zeit. 13-1701-1889. — (1015) MERCER. Ph. Mag. 34-126-1847. — (1016) STAEDELER. An. Chem. Pharm. Lieb. 154-22-1869. — (1017) BONG. B. Soc. Ch. (2)-24-268-1875. — (1018) SERRAUF. An. Chem. Pharm. Lieb. 189-568-1877. — (1019) BUNGE. Jahresb. Techn. 82-1866. — (1020) HADOW.

Sulfocyanates de fer et de potassium. — $\text{Fe}^2(\text{CyS})^6, 18\text{K CyS} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Prismes rhombiques, violet rouge foncé, très hygrométriques, difficiles à dessécher (Krüss)⁽¹⁰²¹⁾. Ils ont alors un aspect vert dichroïque. Ils sont décomposés par l'éther.

— $\text{Fe}^2(\text{CyS})^6, 13\text{K CyS} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Prismes hexagonaux ou rhomboédres, hygroscopiques.

— $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CyS})^6 + 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CyS})^6 + 4\text{H}^2\text{O}$ (Rosenheim et Cohn)⁽¹⁰²²⁾.

— $\text{Fe}^3(\text{CyS})^6, 6\text{K CyS} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Petits cristaux hexagonaux rouge orangé très hygroscopiques.

Ferrocyanure de fer et de potassium $\text{K}^3\text{Fe}^2\text{Cy}^6$. — La formule précédente est celle de Williamson. Wyruboff lui assigne la composition $\text{K}^8\text{Fe}^2(\text{FeCy}^6)^5$. C'est le composé blanc insoluble qui se forme dans la préparation de l'acide cyanhydrique à partir du ferrocyanure de potassium et de l'acide sulfurique. Il se produit encore dans l'action d'un sel ferreux sur le cyanure jaune. On l'obtient bien incolore, en servant pour la précipitation de la liqueur obtenue en dissolvant, en vase clos, du fer dans l'acide sulfureux. Il bleuit rapidement à l'air⁽¹⁰²³⁾.

Ferricyanure de fer et de potassium $\text{K}^2\text{Fe}^4\text{Cy}^{12}$. — a) Produit bleu obtenu par l'action du chlore sur le composé $\text{K}^2\text{Fe}^2\text{Cy}^6$.

b) En chauffant, à 100°, 1 p. de ferrocyanure double de potassium et de fer avec 1 p. d'acide azotique étendu de 20 fois son poids d'eau, la matière devient bleu foncé. Le produit, séché à 100°, renferme $\text{K}^2\text{Fe}^4\text{Cy}^{12} + \frac{2}{3}\text{H}^2\text{O}$: il est d'un beau violet. Chauffé avec une solution aqueuse de prussiate jaune, il la transforme en prussiate rouge. Si on a un excès de prussiate jaune, il se forme par une ébullition prolongée un produit bleu moins foncé qui serait $\text{K}^6\text{Fe}^3\text{Cy}^{24} = \text{K}^2\text{Fe}^4\text{Cy}^{12}, 2\text{K}^2\text{Fe}^2\text{Cy}^6$.

Alliage de fer, de potassium et d'antimoine. — Serullas a obtenu un alliage triple, en chauffant à une température élevée parties égales de fer, d'antimoine, et de crème de tartre.

Ferrocyanure de potassium et de bismuth. — $\text{BiKFeCy}^6 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Précipité jaunâtre volumineux (Atterberg *l. c.*).

Silicates de fer et de potassium. — $\text{K}^3\text{SiO}^3, \text{Fe}^3(\text{SiO}^3)^5$. — C'est un feldspath. Il a été obtenu par Hautefeuille et Perrey⁽¹⁰²⁵⁾, en chauffant pendant plusieurs mois à 700°, dans un creuset de platine, un mélange de 7,8 p. de vanadate de potassium, 20 p. de salpêtre, 10 p. de silice et 8 p. d'oxyde ferrique. Cristaux clinorhombiques, jaune ambré, présentant les macles de l'orthose.

— $4\text{SiO}^2, \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{K}^2\text{O}$. — Icositétraèdres, obtenus par les mêmes auteurs, en traitant un mélange de silice et d'oxyde ferrique par le vanadate de potassium en fusion.

Jahresh. Techn. 579-1866. — ⁽¹⁰²¹⁾ KRÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 260-292-1890. — ⁽¹⁰²²⁾ ROSENHEIM et COHN. Z. anorg. Chem. 27-280-1900. — ⁽¹⁰²³⁾ WILLIAMSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 57-227-1846. — ⁽¹⁰²⁵⁾ HAUTEFEUILLE et PERREY. C. R. 107-1150-1888. — ^(1025 a) NICKLÈS. J.

Fluorures de fer et d'ammonium. — $AzH^4FFeF^2 + 2H^2O$.

— Octaèdres verts (R. Wagner) (Marignac).

— $2AzH^4F, FeF^2$. — Cristaux bruns (R. Wagner, Berzélius) ^(1025 c).

— $6AzH^4F, Fe^2F^6$. — Octaèdres réguliers peu solubles dans l'eau (Marignac, Wagner) ^(1025 b).

— $2AzH^4F, Fe^2Fe^6$. — Nicklès ^(1025 a) l'obtient en précipitant le fluorure d'ammonium par le chlorure ferrique non en excès. L'alcool ajouté au mélange en sépare la totalité du fluorure double. Il est très peu soluble et décomposé à l'ébullition; le sulfocyanate ne le colore en rouge qu'après élimination de l'ammoniaque.

Chlorures de fer et d'ammonium. — $2AzH^4Cl, FeCl^2$. —

Il s'obtient : a) par le mélange des deux dissolutions (1 p. de chlorure ferreux et 4 p. de chlorure ammonique (Winkler) ^(1025 d)); b) en faisant bouillir du chlorure d'ammonium avec de la limaille de fer (Berzélius et Hisinger) ^(1025 e); il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène; c) enfin par l'action du sulfate ferroso-ammonique sur un mélange de dissolutions de sulfate ferreux et de sel ammoniac ⁽¹⁰²⁶⁾.

Sel très légèrement soluble, qui se décompose quand on le fait bouillir avec du zinc, en recouvrant celui-ci de fer métallique (Boettger).

— $4AzH^4Cl, Fe^2Cl^6 + 2H^2O$. — Il se forme par le mélange des deux dissolutions (Fritsche), ou par l'action de l'acide chlorhydrique au contact de l'air sur le sulfate ferroso-ammonique (Hensgend). (Voir Neumann, T. Walden) ^(1026 a-1026 c).

Cristaux rouge grenat, décomposables par l'eau. De 15 à 20°, ce sont des octaèdres réguliers; vers 40°, ceux-ci se transforment en aiguilles jaunes qui reproduisent le sel primitif par un abaissement de température. Il y a probablement plusieurs hydrates (Genth) ⁽³¹⁴⁾. Du chlorure ammonique cristallisant au sein d'une liqueur renfermant du chlorure ferrique donne des cubes rouges magnifiques qui ne renferment que 2 pour 100 de sel de fer (Fritsche).

Bromures de fer et d'ammonium $2AzH^4Br, Fe^2Br^6 + 2H^2O$.

— Sel vert foncé déliquescent (Walden) obtenu en mélangeant 50 gr. du premier bromure et 250 gr. du second. Walden n'a pas pu obtenir de sel correspondant au chlorure ferriammonique.

SULFATE FERROSO-AMMONIQUE $SO^3(AzH^4)^2FeSO^3 + 6H^2O$

PROPRIÉTÉS. — Cette substance, appelée quelquefois *Sel de Mohr*, s'obtient en faisant cristalliser une dissolution équimoléculaire des deux sels, ou bien en traitant une dissolution saturée de sulfate ferreux par

Pharm. Ch. (4)-7-15-1868. — ^(1025 b) MARIGNAC. An. Ch. Ph. (5)-60-506-1860. — ^(1025 c) R. WAGNER. Ber. Chem. Gesell. 19-897-1886. — ^(1025 d) WINKLER. Rep. für Pharm. 59-171-1856. — ^(1025 e) HISINGER et BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert 27-275. — ⁽¹⁰²⁶⁾ VOGEL. J. prakt. Chem. 2-192-1854. — ^(1026 a) FRITSCHÉ. J. prakt. Chem. 18-485-1859. — ^(1026 b) G. NEUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 244-529-1888. — ^(1026 c) WALDEN. Z. anorg. Chem. 7-551-1894. — ⁽¹⁰²⁷⁾ To-

une solution concentrée de sel ammoniac. Dans ce dernier cas, il se forme à la fois un chlorure et un sulfate doubles; ce dernier, moins soluble, cristallise le premier.

PROPRIÉTÉS. — Prismes volumineux d'un vert pâle, isomorphes des sulfates de magnésie et d'ammoniaque; $D = 1,815$ (¹⁰²⁶). Il est beaucoup moins altérable à l'air que le sulfate ferreux, d'où son emploi en analyse.

Sa solubilité, à différentes températures (¹⁰²⁷) est, pour 100 parties d'eau :

0°	12°	24°	50°	36°	45°	55°	60°	65°	75°
12,2	17,5	21,6	28,1	31,8	36,2	40,5	44,6	49,8	56,7

L'acide chlorhydrique concentré le transforme en chlorure ferrico-ammonique (Hensgen).

SULFATES FERRICO AMMONIQUES

1° $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2, (\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$ (¹⁰²⁸⁻¹⁰²⁹). Quand on mélange des dissolutions des deux sulfates, on obtient des cristaux qui ont la forme et la composition des aluns. Ce sel se forme encore en ajoutant de l'acide azotique à une solution renfermant 2 molécules de sulfate ferreux, une molécule de sulfate de potassium, et une molécule d'acide sulfurique, ou enfin, en traitant par l'acide sulfurique un mélange d'azotates ferreux et d'ammonium. Octaèdres volumineux, violet améthyste; $D = 1,712$ (Kopp), il est soluble à 15° dans 5 fois son poids d'eau. Vers 150°, il perd 23 molécules d'eau, la dernière ne disparaissant qu'à 230° (Lupton) (¹⁰³⁰).

2° $5(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4, 3\text{Fe}^2\text{O}^3, 7\text{SO}^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. Si, à la dissolution du sel précédent on ajoute de l'ammoniaque tant que le précipité se redissout, et qu'on fasse cristalliser lentement, il se sépare des prismes hexagonaux réguliers, jaune brun, terminés par une base perpendiculaire à l'axe sans modification. Ce sel a été découvert par Maus (¹⁰³¹), mais c'est Marignac (¹⁰³²) qui a fixé sa formule.

3° On obtient (¹⁰³³) différents sulfates ferrico-ammoniques cristallisés, en traitant le fer ou le sulfate ferreux par le sulfate d'ammoniaque fondu, à diverses températures.

A 275° il se forme $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2, \text{SO}^4\text{Fe} \cdot 4\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2 + 5\text{H}^2\text{O}$: aiguilles incolores, que l'eau chaude transforme en sel basique ($D = 2,02$).

A une température plus élevée on obtient $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2, 5\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$: aiguilles blanches, jaunes à chaud, insolubles dans l'eau froide, et décomposables par l'eau bouillante, ($D = 2,5$), puis $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2, \text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$: hexagones d'un blanc rosé, jaunes à chaud, décomposables lentement par l'eau ($D = 5,05$).

BLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-195-1855. — (¹⁰²⁸) FORCHAMMER. Annals of Philosophy 5-406. — (¹⁰²⁹) BERZÉLIUS. Scherer's An. 7-228. — (¹⁰³⁰) LUPTON. J. Chem. Soc. (2)-13-201-1875. — (¹⁰³¹) MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. 11-79-1827. — (¹⁰³²) MARIIGNAC. An. Min. (5)-9-14-1856. — (¹⁰³³) MARC LACHAUD et CH. LAPIERRE. B. Soc. Ch. (5)-7-356-1892. — (¹⁰³⁴) ORTO.

Tous ces sels sont décomposés par la chaleur en laissant de l'oxyde ferrique.

Phosphates de fer et d'ammonium. — $\text{PO}^4\text{Fe}(\text{AzH}^4) + \text{H}^2\text{O}$. Ce composé s'obtient en mélangeant du chlorure ferreux avec du phosphate disodique et de l'ammoniaque, en opérant à l'abri de l'air et avec des dissolutions chaudes (Otto) ⁽¹⁰³⁴⁾. Il est d'abord floconneux, mais devient rapidement plus dense et cristallise lentement vers 80°.

Corps verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus, tant qu'il est hydraté, mais insoluble quand il est sec, même dans les acides concentrés.

— $(\text{PO}^4\text{H})^3(\text{AzH}^4)^2\text{Fe} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Debray l'a obtenu en cristaux très nets ⁽¹⁰³⁵⁾, en laissant digérer le sel précédent avec une solution concentrée de phosphate acide d'ammoniaque.

Phosphate ammoniaco-ferrique. — En dissolvant le phosphate ferrique dans l'ammoniaque, Dobereiner a obtenu une liqueur brune que l'évaporation débarrasse de l'excès d'ammoniaque.

Heptanitrosulfonate d'ammonium $\text{Fe}^4(\text{AzO})^7\text{S}^3(\text{AzH}^4) + \text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par double décomposition à partir du sel de sodium et du carbonate d'ammonium (Pavel) ⁽¹⁰⁴⁰⁾.

Ferrodinitrosothiosulfate d'ammonium $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{S}^2\text{O}^2(\text{AzH}^4) + \text{H}^2\text{O}$. — Lames noires peu solubles obtenues comme le sel de potasse (Hofmann et Wilde) ⁽¹⁰⁴¹⁾.

FERROCYANURE D'AMMONIUM $(\text{AzH}^4)^6\text{FeCy}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$

PRÉPARATION. — On l'obtient facilement en saturant, à froid, de l'acide ferrocyanhydrique par l'ammoniaque, et précipitant par l'alcool. Berzélius avait indiqué l'action du ferrocyanure de plomb sur le carbonate d'ammoniaque. Suivant Bette, ce procédé ne donne pas de bons résultats ⁽¹⁰⁴²⁾.

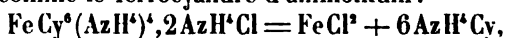
PROPRIÉTÉS. — Cristaux jaunes, isomorphes avec le ferrocyanure de potassium, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La chaleur les décompose en donnant du cyanure ammonique, et du cyanure ferreux ou les produits de sa décomposition. En dissolution, on obtient la même altération : il se dépose du bleu de Prusse, et il se forme du cyanure d'ammonium qui empêche le reste du sel de cristalliser.

— $(\text{AzH}^4)^6\text{FeCy}^6, 2\text{AzH}^4\text{Cl} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Bunsen ⁽⁹⁹⁶⁾ l'a obtenu par le mélange des dissolutions, ou bien en faisant réagir parties égales de ferrocyanure de sodium et de sel ammoniac dans 6 parties d'eau.

Cristaux volumineux, rhomboédriques, transparents et jaunes, inalté-

J. prakt. Chem. 2-469. — ⁽¹⁰³⁵⁾ DEBRAY. C. R. 59-41-1864. — ⁽¹⁰³⁶⁾ GLADSTONE. Jahresh. 284-1850. — ⁽¹⁰³⁷⁾ GLADSTONE et HOLMER. Jahresh. 149-1864. — ⁽¹⁰³⁸⁾ SCHIFF. Jahresh. 103-1857. — ⁽¹⁰³⁹⁾ GLADSTONE. Jahresh. 149-1866. — ⁽¹⁰⁴⁰⁾ PAVEL. Ber. Chem. Gesell. 12-1949-1879; 15-2600-1882. — ⁽¹⁰⁴¹⁾ HOFMANN et WILDE. Z. anorg. Chem. 9-295-1895. — ⁽¹⁰⁴²⁾ BETTE.

rables à l'air, très solubles dans l'eau. La solution aqueuse se décompose à l'ébullition comme le ferrocyanure d'ammonium :



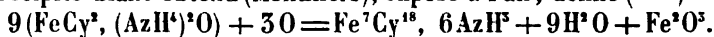
ce qui montre d'une façon nette, que, dans le ferrocyanure, le fer fonctionne comme *ferrosium*. Chauffés au contact de l'air, les cristaux décrépitent et laissent de l'oxyde ferrique. L'acide sulfurique dégage de l'acide chlorhydrique (Étard et Bémont).

— $(\text{AzH}^4)^4\text{FeCy}^6, 2\text{AzH}^4\text{Br} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient comme le précédent. Il est rhomboédrique et très soluble dans l'eau ⁽¹⁰⁴⁵⁾.

Ferricyanures d'ammonium. — $\text{Fe}^3\text{Cy}^{12}(\text{AzH}^4)^6 + 6\text{H}^2\text{O}$. Il provient de l'action du chlore sur le ferrocyanure correspondant, ou du sel ammoniac sur le ferricyanure d'argent ⁽¹⁰⁴⁵⁾. Prismes obliques verts, à base rhombe, qui bleuissent à l'air, extrêmement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool ⁽¹⁰⁴⁶⁻¹⁰⁴⁷⁾. Sa dissolution est très stable.

— $\text{FeCy}^{12}(\text{AzH}^4)^3\text{Fe}^3 + 1,5\text{H}^2\text{O}$. — Il est plus stable que le sel correspondant de potassium, et ne peut pas être séparé de sa dissolution par l'alcool.

Ferrocyanure ammoniaco-ferrique, ou Bleu de Prusse ammoniacal. — $\text{Fe}^7\text{Cy}^{18}6\text{AzH}^4 + 9\text{H}^2\text{O}$. — PRÉPARATION. — Du fer pur ayant été dissous dans l'acide chlorhydrique, on neutralise la liqueur par l'ammoniaque, et on la reçoit filtrée dans du ferrocyanure de potassium. Le précipité blanc obtenu (Monthiers), exposé à l'air, donne ^(1047 a)



On sépare l'oxyde ferrique par digestion à 80° sur du tartrate d'ammoniaque.

PROPRIÉTÉS. — Poudre d'un bleu légèrement violet. Chauffé au-dessous de 160°, il dégage de l'acide cyanhydrique sans ammoniaque. Par calcination il laisse de l'oxyde de fer. L'oxyde de mercure le décompose lentement à froid, rapidement à chaud. Les alcalis en dégagent de l'ammoniaque et laissent un résidu d'oxyde. L'ammoniaque en sépare, à la longue, de l'oxyde de fer, avec formation de ferrocyanure d'ammonium. Les acides agissent comme sur le bleu de Prusse, mais plus lentement. Il est insoluble dans le tartrate d'ammoniaque.

Nitrosoterricyanure d'ammonium $\text{Fe}^2\text{Cy}^{10}(\text{AzO})^2(\text{AzH}^4)^4 + \text{H}^2\text{O}$. Il s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le nitroprussiate de fer.

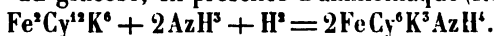
Sel très altérable ; sa dissolution se détruit par l'ébullition en donnant d'abord du bleu de Prusse, puis, quand on la concentre, des cristaux orthorhombiques de sel non altéré (Miller, Playfair).

Sulfocyanates de fer et d'ammonium. — $\text{Fe}^2(\text{Cy}^2\text{S})^6, 18(\text{AzH}^4)$

An. Chem. Pharm. Lieb. 23-120-1837. — ⁽¹⁰⁴⁵⁾ HIMLY et BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 38-208-1836. — ⁽¹⁰⁴⁶⁾ REINDEL. J. prakt. Chem. 76-542-1867. — ⁽¹⁰⁴⁵⁾ TARUGI. Gazet. ch. ital. 26-11-25-1896. — ⁽¹⁰⁴⁶⁾ JACQUEMIN. Jahresb. 17-302-1864. — ⁽¹⁰⁴⁷⁾ BETTE. An. Chem. Pharm. Lieb. 22-148-1837; 23-115-1837. — ^(1047 a) MONTHIERS. C. R. 22-435-1846. — ⁽¹⁰⁴⁸⁾ NICKLÉ. Jahrbuch für prakt. Pharm. (4)-10-14. — ⁽¹⁰⁴⁸⁾ DEVILLE. C. R. 43-970-1856. — ⁽¹⁰⁶⁰⁾ G.

$\text{CyS} + 8\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Fe}^2(\text{CyS})^6$, $6(\text{AzH}^4)\text{CyS}$. — Sels semblables aux composés correspondants de potassium (Krüss).

Ferrocyanures d'ammonium et de potassium. — $(\text{AzH}^4)\text{K}^3\text{FeCy}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$. Il se produit dans la réduction du ferrocyanure de potassium par du glucose, en présence d'ammoniaque (Reindel).



Après quelques jours, l'alcool sépare, de la liqueur devenue jaune, de petits cristaux de même couleur, isomorphes avec le cyanure de potassium, facilement solubles dans l'eau, surtout chaude. Chauffés, ils dégagent de l'acide cyanhydrique et du cyanhydrate d'ammoniaque. Avec les solutions métalliques, ils forment les mêmes précipités que le ferrocyanure de potassium. La soude et la potasse y déplacent l'ammoniaque.

— $(\text{AzH}^4)^2\text{K}^2\text{Cy}^6\text{Fe}$. — Il s'obtient en précipitant par le sulfate d'ammonium le sel correspondant de baryum, ou le sel de fer par l'ammoniaque (Reindel) ⁽¹⁶⁴⁴⁾.

Fluorures de fer et de sodium. — $4\text{NaF} + \text{Fe}^2\text{F}^6$, H^2O . — Par action du chlorure ferrique sur une dissolution concentrée de fluorure sodique, on obtient un précipité qui se redissout dans un excès du sel ferrique; l'alcool sépare de la liqueur un précipité floconneux ayant la composition ci-dessus. Le fer n'y est pas sensible au sulfocyanate de potassium (Nicklès) ⁽¹⁶⁴⁸⁾.

— 6NaF , Fe^2F^6 . — Ce fluorure double a été préparé par R. Wagner.

Chlorure de fer et de sodium. — Deville ⁽¹⁶⁴⁹⁾ a observé que le chlorure ferrique donne, avec le sel marin, vers 200° , une matière fondue, fluide à cette température.

Ferrites de sodium. — Salm-Horstman et Schaffgotsch ^(928 et 931) ont signalé la formation d'un ferrite semi-cristallin dans l'action de l'oxyde ferrique sur le carbonate de soude en fusion. G. Rousseau et Bernheim ⁽⁹³²⁾, en chauffant, pendant une heure et demie, de l'hydrate ferrique à $2\text{H}^2\text{O}$ avec du carbonate de soude, ont obtenu des aiguilles d'un brun rouge: $20\text{Fe}^2\text{O}^3$, $5\text{Na}^2\text{O}$, $52\text{H}^2\text{O}$. Van Bemmelén et Klobbie ⁽⁹³³⁾, en opérant comme pour le potassium, ont obtenu $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Na}^2$, sous la forme de prismes entrecroisés. En chauffant assez fort pour chasser toute l'eau, on obtient des lamelles hexagonales transparentes.

Ferrate de sodium. — Il n'est connu qu'en dissolution; celle-ci s'obtient ⁽¹⁰⁵⁰⁻¹⁰⁵¹⁾ en chauffant un mélange d'oxyde ferrique et de bioxyde de sodium, puis versant le produit de la fusion sur de la glace, ou encore, en traitant une dissolution concentrée de soude tenant en suspension de l'oxyde ferrique, par un courant de chlore. L'oxydation de l'oxyde

ROSELL. J. Am. Chem. Soc. **17**-760-1895; B. Soc. Ch. (3)-**16**-224-1896. — ⁽¹⁰⁵¹⁾ KNOBLOCH. Pharm. Z. **44**-780. — ⁽¹⁰⁵⁰⁾ FOSTER. J. Chem. Soc. 1879; Ber. Chem. Gesell. **12**-846-1879. — ⁽¹⁰⁵²⁾ BLOXAM. Chem. N. **54**-43-1886. — ⁽¹⁰⁵⁴⁾ G. ZIRNITO. Chem. Zeit. **12**-355-1898. —

ferrique peut encore être produite par un hypobromite alcalin (Foster) ⁽¹⁰⁵²⁾ ou par du brome (Bloxi) ⁽¹⁰⁵³⁾.

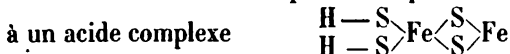
Liqueur rouge, instable, de laquelle la soude ne précipite pas le ferrate.

Perferrate de sodium. — Si l'on fait passer à chaud un courant d'air dans de la soude à 54 pour 100, placée dans un vase de fer, et tenant en suspension de l'hydrate ferrique, il se dissout du fer sans qu'il y ait coloration. La lessive ne se colore spontanément qu'au bout de quelques jours, ou instantanément par dilution : elle laisse déposer de l'oxyde ferrique. L'hydrogène sulfuré donne, dans la liqueur claire, un précipité vert-noir. G. Zirnito admet que la solution primitive renferme un perferrate de sodium ⁽¹⁰⁵⁴⁾.

Sulfures de fer et de sodium. — $\text{Na}^2\text{S}, 2\text{FeS}$. — Brünner a obtenu ce composé en cristaux prismatiques bronzés, en calcinant de l'hyposulfite de soude avec de l'oxalate de fer ⁽¹⁰⁵⁵⁾.

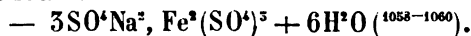
— $\text{Na}^2\text{S}, \text{Fe}^2\text{S}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient ⁽¹⁰⁵⁶⁾ en fondant ensemble une partie de limaille de fer, 6 parties de soude et 6 parties de soufre. En reprenant par l'eau la masse refroidie, il se sépare des tables microscopiques d'un brun jaune foncé. Elles ne perdent qu'une partie de leur eau à 100°. A 120°, le produit brûle à l'air en dégageant du gaz sulfureux. L'acide chlorhydrique étendu fournit de l'hydrogène sulfuré et du soufre.

L'action du nitrate d'argent conduisant à FeS^2Ag^2 montre que les 2 atomes de fer ne sont pas identiques. Schneider rattache ce composé



Sulfates de fer et de sodium. — $\text{SO}^2\text{Na}^2, \text{SO}^2\text{Fe} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Le mélange des 2 dissolutions fournit ce sel au-dessus de 45°, car, au-dessous, les 2 sulfates cristallisent séparément (Marignac). On peut aussi traiter le mélange des deux sulfates par $\frac{1}{5}$ d'acide sulfurique (Biltz) ⁽¹⁰⁵⁷⁾. Tables clinorhombiques.

— $\text{SO}^2\text{Na}^2, 4\text{Fe}^2\text{SO}^2(\text{OH})^2 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Substance naturelle, trouvée à Modum (Norvège), qui s'obtient par l'action des pyrites de fer sur l'alun de soude.



Ferrisulfitsulfates de sodium. — K.-A. Hofmann ⁽⁹⁶⁵⁾ a préparé $\text{NaSO}^2 - \text{Fe} = (\text{SO}^2\text{Na})^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Fe}^2\text{SO}^2(\text{SO}^2)^2\text{Na}^2\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Heptanitrososulfure de sodium et de fer $\text{Fe}^2(\text{AzO})^7\text{S}^2\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il est analogue au sel de potassium, légèrement soluble dans l'eau, plus facilement décomposable (Pavel).

Tetranitrososulfure de sodium et de fer $\text{Fe}^2(\text{AzO})^4\text{S}^2\text{Na}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été obtenu par Pavel.

⁽¹⁰⁵⁵⁾ BRÜNNER. Ar. Sc. ph. nat. 22-88-1865. — ⁽¹⁰⁵⁶⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 138-502-1869. — ⁽¹⁰⁵⁷⁾ MOHR. Z. anal. Chem. 12-373-1873 et BILTZ 13-126-1874. — ⁽¹⁰⁵⁸⁾ MACKINTOSH. Chem. Centr. Bl. 2-261-1890. — ⁽¹⁰⁵⁹⁾ GENTH et PENFIELD. Chem. Centr. Bl. 2-1462-1890. — ⁽¹⁰⁶⁰⁾ ARZUNI et FRENZEL. Z. Kryst. 18-595-1890. — ⁽¹⁰⁶¹⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (5)-20-

Ferrodinitrosothiosulfate de sodium. — Moins stable que le sel de potassium; il ne se conserve que dans une atmosphère d'oxyde azotique; il cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles ou en lamelles.

Ferropyrophosphate de sodium. — Ce corps n'est connu qu'en solution (Persoz) ⁽¹⁰⁶¹⁾.

Ferripyrophosphate de sodium $2\text{Na}^+\text{P}^2\text{O}_7, \text{Fe}^+(\text{P}^2\text{O}_7)^3 + 14\text{H}^2\text{O}$.

PRÉPARATION. — On traite une dissolution bouillante de pyrophosphate de soude par un excès de pyrophosphate ferrique, la liqueur filtrée est précipitée par l'alcool ⁽¹⁰⁶²⁾.

PROPRIÉTÉS. — D'après Milke, il renfermerait $20\text{H}^2\text{O}$ ^(1063 et 1061). Le sel marin le précipite de ses dissolutions; l'hydrogène sulfuré le colore en brun, mais sans le précipiter. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne d'abord une coloration verte, puis un précipité qui se dissout dans l'eau avec une coloration d'un vert brun. Les acides en précipitent du pyrophosphate de fer; le ferrocyanure et sulfocyanate ne permettent pas d'y reconnaître le fer.

— $\text{Na}^+\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}_7)^3$. — Ce sel s'obtient cristallisé, en fondant ensemble du sel de phosphore et de l'oxyde ferrique (Jorgensen) ⁽¹⁰⁶⁴⁾.

FERROCYANURE DE SODIUM $\text{Na}^+\text{FeCy}_6 + 12\text{H}^2\text{O}$

PRÉPARATION. — 1° Ce sel, étant moins soluble que le ferrocyanure de potassium, peut être préparé aux dépens de celui-ci et d'un sel de soude quelconque; on le purifie par une seconde cristallisation. Martius ⁽¹⁰⁶⁵⁾ a signalé sa combinaison avec les nitrates de soude et de potasse, mais Wyruboff a discuté l'existence de ces composés;

2° On l'obtient très pur en saturant l'acide ferrocyanhydrique par de la soude;

3° L'action du bleu de Prusse sur la soude permet de l'obtenir facilement, mais il est ainsi rarement pur, le bleu renfermant de la potasse;

4° Les méthodes industrielles, appliquées pour le sel de potassium, peuvent être utilisées, mais il n'est guère employé parce qu'il renferme un poids d'eau beaucoup plus fort;

5° Précipitation du ferrocyanure de cuivre par le sulfure de sodium ⁽¹⁰⁶⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — C'est de tous les ferrocyanures celui qui donne les plus beaux cristaux. Prismes clinorhombiques jaune pâle ⁽¹⁰⁶⁷⁻¹⁰⁶⁸⁾. Ils s'effleurissent à l'air chaud jusqu'à $10\text{H}^2\text{O}$, et sont alors bien moins solubles dans l'eau. A l'état ordinaire, il est soluble dans 415 parties d'eau froide, insoluble dans l'alcool et l'éther. L'alcool précipite de la dissolution aqueuse l'hydrate à $9\text{H}^2\text{O}$.

515-1847. — ⁽¹⁰⁶⁹⁾ FLEITMANN et H. HENNEBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-590-1848. — ⁽¹⁰⁶³⁾ MILKE. Jahresb. **18**-265-1865. — ⁽¹⁰⁶⁴⁾ JORGENSEN. J. prakt. Chem. (2) **16**-342-1877. — ⁽¹⁰⁶⁸⁾ MARTIUS. J. prakt. Chem. **97**-502-1866. — ⁽¹⁰⁶⁶⁾ REINDEL. J. prakt. Chem. **102**-43-1867. — ⁽¹⁰⁶⁷⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **36**-413-1834. — ⁽¹⁰⁶⁸⁾ WYRUBOFF. An. Ch. Ph. (4) **16**-28-1869. — ⁽¹⁰⁶⁹⁾ KRAMER. J. Pharm. Ch. **15**-98-1829. — ⁽¹⁰⁷⁰⁾ PLAYFAIR.

[R. NETSER.]

FERRICYANURE DE SODIUM $\text{Na}^6\text{Fe}^2\text{Cy}^{12} + 2\text{H}^2\text{O}$ (Bette)

Suivant Gmelin, il renferme $5\text{H}^2\text{O}$. Il se prépare comme le sel de potassium et avec les mêmes précautions.

Cristaux rouges orthorhombiques, déliquescents, solubles dans 5,4 p. d'eau froide et dans 1,25 p. d'eau bouillante, solubles dans l'alcool; sa poussière est jaune; $\text{PF} = 50^\circ$ (¹⁰⁶⁹). Chauffés, les cristaux décrépitent, deviennent verts, et se décomposent.

Par l'acide sulfurique, il devient jaune pâle, puis blanc bleuâtre, enfin il se forme des sulfates de fer et de sodium.

NITROFERRICYANURE DE SODIUM $\text{Fe}^2\text{Cy}^{10}(\text{AzO})^2\text{Na}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$

PRÉPARATION. — Playfair (¹⁰⁷⁰) indique le procédé suivant qui s'applique aussi au sel de potassium : On traite du cyanure jaune pulvérisé (422 p.) par de l'acide azotique (850 p.) étendu de son poids. Le cyanure se dissout, la liqueur se refroidit, devient laiteuse, puis brune; il se dégage de l'azote, du gaz carbonique, du cyanogène, de l'acide cyanhydrique et la liqueur renferme du nitroprussiate de sodium, du nitrate de potasse, de l'oxamide et de l'acide cyanique. A la fin de l'opération, on chauffe légèrement, et on s'assure que la liqueur ne renferme plus de sel ferreux. Par refroidissement, il se dépose de l'azotite de potasse et de l'oxamide. L'eau mère est neutralisée par du carbonate de soude, puis on la fait bouillir; on sépare un précipité vert qui se produit par cristallisation et évaporation, il se dépose des cristaux rouges qu'on sépare facilement du nitrate qui se produit en même temps. On purifie le produit par cristallisation (¹⁰⁷¹⁻¹⁰⁷²⁻¹⁰⁷³⁻¹⁰⁷⁴).

PROPRIÉTÉS. — Sel rouge rubis, clinorhombique (Playfair), ou rhombique (¹⁰⁷⁵) $D_{250,9} = 1,6876$ (¹⁰⁷⁶) ou 1,715 à 1,851 (¹⁰⁷⁷). Il n'est pas déliquescent, se dissout dans 2 p.,5 d'eau à 15° . Il ne perd pas de son poids à 100° .

Sa solution devient verte au soleil, dépose du bleu de Prusse, et dégage de l'oxyde azotique (¹⁰⁷⁸), mais elle se décompose déjà lentement à l'obscurité. A l'ébullition, elle laisse déposer de l'oxyde ferrique et il se forme de la soude, du nitrate et du ferrocyanure de sodium (¹⁰⁷⁹). Le zinc, l'étain, l'acide chlorhydrique sont sans action. L'hydrogène sulfuré donne du bleu de Berlin, du soufre et du ferrocyanure de sodium. En solution acide, il est sans action sur les oxydants, tels que Cl, Br, MnO^4K ; en solution alcaline, c'est un oxydant énergique. Il se colore en rouge foncé par les sulfures alcalins. Les bases organiques, les sels dissous à réaction alcaline.

An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-517-1850. — (¹⁰⁷¹) OVERBECK. Jahresb. **5**-438-1852. — (¹⁰⁷²) ROUSSIN. Jahresb. **5**-438-1852. — (¹⁰⁷³) WEITH. An. Chem. Pharm. Lieb. **147**-337-1868. — (¹⁰⁷⁴) BEILSTEIN. Org. Chem. **1**-681-1881. — (¹⁰⁷⁵) RAMMELSBERG. Jahresb. **5**-439-1852. — (¹⁰⁷⁶) CLARKE. Jahresb. **30**-43-1877. — (¹⁰⁷⁷) SCHRÖDER. Ber. Chem. Gesell. **13**-1073-1880. — (¹⁰⁷⁸) OVERBECK. An. Ph. Chem. Pogg. **87**-110-1852. — (¹⁰⁷⁹) STÄEDELER.

tels que le carbonate sodique, le borax, le phosphate $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}$ donnent, après traitement par l'hydrogène sulfuré, une coloration semblable par le nitroprussiate de sodium (Oppenheim) ⁽¹⁰⁸⁰⁾. La solution de sulfure de calcium n'est colorée que si elle est concentrée, à cause de la dissociation des solutions étendues qui fournit de l'hydrogène sulfuré ⁽¹⁰⁸¹⁾. La substance colorée a été séparée, mais elle est impure ⁽¹⁰⁸²⁻¹⁰⁸⁴⁾.

Sulfocyanates de fer et de sodium. — $\text{Na}^4\text{Fe}(\text{S Cy})^6 + 12 \text{H}^2\text{O}$ (Rosenheim et Cohn). — Par l'action de l'acide cyanique sur le carbonate ferreux et le cyanate de sodium.

— $\text{Na}^2\text{Fe}(\text{S Cy})^6 + 12 \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux foncés à reflets verts, donnant dans l'eau et dans l'alcool absolu un liquide violet.

Ferrocyanures de sodium et de potassium.

— $\text{KNa}^3\text{FeCy}^6, 9 \text{H}^2\text{O}$ (Reindel) ⁽¹⁰⁸⁵⁾, ou $12 \text{H}^2\text{O}$ (Wyrouboff). — Il s'obtient en faisant agir de la soude sur le ferrocyanure de potassium. Cristaux jaune pâle, isomorphes avec le ferrocyanure de sodium, s'effleurissant à l'air.

— $\text{K}^2\text{Na}^2\text{FeCy}^6 + 8 \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rhomboïdaux ⁽¹⁰⁸⁶⁾ obtenus en traitant à l'ébullition 5 parties de ferrocyanure de potassium et de baryum par 4 parties de sulfate de sodium qui se combinent avec le nitrate de potasse pour donner le composé $\text{Na}^2\text{K}^2\text{FeCy}^6 + 4 \text{K AzO}^3$ ⁽¹⁰⁸⁷⁾.

— $\text{K}^2\text{NaFeCy}^6 + 4 \text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient à partir du composé correspondant d'ammonium, ou en réduisant le ferricyanure de potassium par le glucose en présence de soude caustique.

Prismes orthorhombiques voisins du prisme quadratique, qui n'abandonnent pas leur eau au-dessous de 200° ⁽¹⁰⁸⁸⁾. Il est très soluble dans l'eau.

Ferricyanure de sodium et de potassium $\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{K}^2\text{Na}^3$. — On l'obtient par le mélange des dissolutions des deux sels.

Cubes rouge grenat qui décrépitent par la chaleur.

Laurent ⁽¹⁰⁸⁹⁾ a obtenu aussi des prismes hexagonaux à base courbe, d'un brun noir, qui renfermaient $6 \text{H}^2\text{O}$: leur dissolution reproduisait la variété cubique.

Ferrocyanure de lithium $\text{FeCy}^6\text{Li}^4 + 9 \text{H}^2\text{O}$. — C'est un sel très déliquescent paraissant appartenir au système clinorhombique (Wyrouboff).

Sulfocyanate de fer et de lithium $\text{Fe}^2(\text{CyS})^6, 18 \text{LiCyS} + \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel double ressemble au sel de potassium, mais est bien moins soluble (Krüss).

Ferrocyanure de lithium et de potassium $\text{FeCy}^6\text{K}^2\text{Li}^2$

An. Chem. Pharm. Lieb. 151-17-1869. — ⁽¹⁰⁸⁰⁾ OPPENHEIM. Jahresb. 13-255-1860. — ⁽¹⁰⁸¹⁾ BÉ-CHAMP. Jahresb. Tech. 12-382-1866. — ⁽¹⁰⁸²⁾ KYD. An. Chem. Pharm. Lieb. 74-340-1850. — ⁽¹⁰⁸³⁾ FILHOL. Rep. für Pharm. 24-242. — ⁽¹⁰⁸⁴⁾ OPPENHEIM. J. prakt. Chem. 81-305-1860. — ⁽¹⁰⁸⁵⁾ REINDEL. Z. für Chemie (2)-4-601-1868. — ⁽¹⁰⁸⁶⁾ REINDEL. J. prakt. Chem. 100-6-1867; Z. für Chemie 238-1867. — ⁽¹⁰⁸⁷⁾ MARTIUS. Jahresb. Techn. 13-519-1867. — ⁽¹⁰⁸⁸⁾ REINDEL. J. prakt. Chem. 65-450-1855. — ⁽¹⁰⁸⁹⁾ LAURENT. C. R. des travaux de chimie 324-1849.

+ 6 H²O. — Par le mélange des 2 sels, ou en décomposant le bleu de Prusse par de la lithine caustique, on obtient ce composé en cristaux clinorhombiques.

Ferrocyanure de lithium et d'ammonium FeCy⁶Li²(AzH⁴)² + 3 H²O. — Par mélange de ferrocyanure de lithium et de ferrocyanure d'ammonium, on l'obtient sous la même forme que le précédent (Wyrouboff).

Ferrite de calcium. — (CaO)⁴Fe²O⁵. — Pelouze⁽¹⁰⁹⁰⁾ l'a obtenu en ajoutant de la potasse à un mélange de une molécule de chlorure ferrique et 4 molécules de chlorure de calcium. A froid, le précipité est d'abord coloré, mais devient bientôt blanc si on évite soigneusement la présence du gaz carbonique. A chaud, il est immédiatement blanc.

PROPRIÉTÉS. — Poudre blanche, légère, amorphe, insoluble dans l'eau, décomposable par les acides, même les plus faibles. L'eau pure et l'eau sucrée ne lui enlèvent pas de chaux. L'acide carbonique le colore immédiatement, mais on peut le faire bouillir avec de la potasse sans l'altérer.

Percy⁽¹⁰⁹¹⁾ l'a préparé en cristaux volumineux à éclat métallique : D = 4,693, en chauffant au rouge blanc, et laissant refroidir lentement, un mélange d'oxyde ferrique et de chaux.

— CaO, Fe²O⁵. — Corps magnétique brun obtenu en précipitant du chlorure ferrique par de l'eau de chaux : c'est une spinelle⁽¹⁰⁹²⁾. La chaux fondue attaque le fer en donnant un oxyde double (Moissan)⁽¹⁰⁹³⁾.

Ferrate de calcium. — D'après Rosell (*loc. cit.*) il serait soluble dans l'eau.

Heptanitrososulfure de fer et de calcium. — On l'obtient en traitant le sel d'ammonium par la chaux⁽¹⁰¹⁸⁾.

Ferrocyanure de calcium Ca²FeCy⁶ + 12 H²O. — Il s'obtient par neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique, ou en faisant agir (Ittner) un lait de chaux en excès sur du bleu de Prusse : l'acide carbonique atmosphérique précipite l'excès de chaux⁽¹⁰⁹⁴⁾.

PROPRIÉTÉS. — Cristaux jaunes, tricliniques, à saveur amère, D = 1,6798. A 40°, il perd 11,5 H²O, le reste persiste jusqu'à la décomposition du sel (Wyrouboff). Très soluble dans l'eau : à 90°, 1 p. de sel se dissout dans 0,66 d'eau. Il paraît moins soluble à chaud qu'à froid.

Ferricyanure de calcium Fe³Cy¹²Ca³ + 12 H²O. — Par l'action du chlore sur le ferrocyanure correspondant. On l'obtient en aiguilles déliquescentes se conservant bien à l'air sec. L'alcool précipite ses dissolutions aqueuses.

Nitroprussiate de calcium CaFeCy⁵AzO + 4 H²O. — Prismes clinorhombiques d'un rouge foncé (Playfair) qui se produisent dans l'action d'un lait de chaux sur le sel de cuivre.

— (1090) PELOUZE. An. Ch. Ph. (5)-33-5-1851. — (1091) PERCY. Ph. Mag. (4)-45-455-1875. — (1092) LIST. Ph. Mag. (4)-45-455-1875. — (1093) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-26-287-1902. — (1094) BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 30-12-1820. — (1095) MARCHAND. J. Ch. Médic. 20-

Ferrocyanure de calcium et de potassium $\text{FeCy}^6\text{CaK}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance en précipitant à chaud un sel de chaux par une solution neutre de ferrocyanure de potassium ; il se sépare lentement à froid.

PROPRIÉTÉS. — Poudre cristalline blanc jaunâtre qui se dissout dans 785 p. d'eau froide ou 144,7 p. d'eau bouillante (¹⁰⁹⁵), soluble dans l'acide azotique ($D=1,2$), sans dégagement de gaz. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, et l'acide plus concentré le précipite. Sous l'influence de la lumière (Campbell), sa dissolution aqueuse se colore en rouge, même à l'abri de l'air et en présence de la potasse ; elle redevient incolore à l'obscurité. Pour se comporter ainsi, la solution doit être alcaline et contenir du cyanure jaune, car si on la précipite par un sel de cuivre, elle perd cette propriété pour la reprendre de nouveau quand on lui ajoute du ferrocyanure de potassium.

Ferrocyanure de calcium et d'ammonium $\text{FeCy}^6\text{Ca}(\text{AzH}^4)^2$. — On le prépare en épuisant les résidus d'épuration du gaz d'éclairage (¹⁰⁹⁷).

Ferrocyanure de calcium et de sodium $\text{CaNa}^2\text{FeCy}^6$. — Il s'obtient difficilement par le mélange des dissolutions. *C'est le seul ferrocyanure anhydre.* Cristaux quadratiques (Wyrouboff).

Ferrate de strontium FeO^4Sr . — **PRÉPARATION.** — Après avoir dissous 10 gr. de FeO^4K^2 , dans 50 cm^3 d'eau, on verse en agitant la liqueur dans une solution saturée à 20° de bromure de strontium bien neutre. Le précipité, essoré sur un entonnoir de Büchner, est lavé successivement avec du bromure de strontium, de l'alcool et de l'éther. La substance renferme 61 centièmes de FeO^4Sr , le reste étant formé par de l'oxyde ferrique, du carbonate et du bromure de strontium.

PROPRIÉTÉS. — Poudre d'un rouge foncé, un peu soluble dans l'eau avec décomposition, moins altérable par les solutions salines neutres, détruit par les acides. Les solutions saturées de bromure de strontium, l'alcool, l'éther ne le décomposent pas. Les sulfates, carbonates, oxalates en précipitent la strontiane, ce qui permet de préparer les ferrates de potassium, cæsium, rubidium, sodium, lithium, calcium, magnésium, baryum. Les trois premiers peuvent être séparés par un excès d'alcool absolu (¹⁰⁹⁸).

Ferrocyanures de strontium. — $\text{Sr}^2\text{FeCy}^6 + 15\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par saturation de l'acide ferrocyanhydrique (¹⁰⁹⁹).

Prismes rhomboïdaux obliques, jaune pâle qui perdent $8\text{H}^2\text{O}$ à l'air sec, et 14 molécules à 100°. Soluble dans 2 parties d'eau froide et moins d'une partie d'eau bouillante. Très peu soluble dans l'alcool.

— $\text{Sr}^2\text{FeCy}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en faisant cristalliser le sel précédent entre 20° et 25° en présence du ferrocyanure de lithium. Cristaux tricliniques (¹¹⁰⁰).

558-1844 — (¹⁰⁹⁷) KUNHEIM et H. ZIMMERMANN. Polyt. J. Dingler 252-478-1884. — (¹⁰⁹⁸) W. EIDMANN et L. MÖSER. Ber. Chem. Gesell. 36-2290-1905. — (¹⁰⁹⁹) BETTE. An. Chem. Pharm. Lieb. 22-148-1837. — (¹¹⁰⁰) WYROUBOFF. An. Ch. Ph. (4)-16-280-1869. — (¹¹⁰¹) WYROUBOFF.

Ferrocyanure de strontium et de potassium $\text{SrK}^2\text{FeCy}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en décomposant le bleu de Prusse par l'eau de strontiane, ou en mélangeant les solutions des deux sels.

Prismes obliques, à facettes généralement courbes, très solubles dans l'eau froide, moins solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool ⁽¹¹⁰¹⁾. Il perd la moitié de son eau à 110°.

Ferrocyanure de strontium et de calcium $\text{SrCaFeCy}^6 + 10\text{H}^2\text{O}$ (Wyrouboff). — Cristaux tricliniques très volumineux, obtenus par le mélange des deux ferrocyanures.

Alliages de baryum et de fer. — Lampadius chauffe au rouge blanc 4 parties de baryte, 4 parties de fer et une partie de charbon en poudre ⁽¹¹⁰²⁾. Clarke, à la même température, opère sur 2 p. de baryte pour une de fer ⁽¹¹⁰³⁾.

Ces alliages sont très facilement oxydables.

Ferrite de baryum $\text{BaO, Fe}^2\text{O}^3$. — G. Rousseau et Bernheim ⁽¹¹⁰⁴⁾, l'ont préparé en chauffant le ferrate correspondant, bien exempt de carbonate barytique, à 1100°, dans un mélange de baryte et de chlorure de baryum. List l'a aussi obtenu comme celui de calcium en cristaux limpides d'un brun noir.

Ferrate de baryum $\text{BaO, FeO}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en précipitant le ferrate de potassium par du nitrate de baryum. Rosell (*loc. cit.*) fait réagir le ferrate de sodium sur le chromate de baryum.

PROPRIÉTÉS. — Poudre rouge pourpre, insoluble dans l'eau. *C'est le plus stable des ferrates* : on peut le faire bouillir sans le décomposer ; le papier des filtres ne le décompose pas. Il se dissout dans l'acide acétique en donnant une liqueur rouge, qui se décolore, quand on chauffe, en dégageant de l'oxygène. Les acides énergiques en séparent immédiatement l'oxygène (de Mollins).

Ferronitrososulfure de baryum. — Ce sel est analogue à celui de calcium (O. Pavel).

Ferrocyanure de baryum $\text{Ba}^2\text{FeCy}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$. — PRÉPARATION. — 1° Margueritte et de Sourdeval l'ont obtenu industriellement, en faisant d'abord passer un courant d'air sur un mélange de charbon et de carbonate barytique. On passait ensuite du cyanure au ferrocyanure par l'action du sulfate de fer ;

2° Action du bleu de Prusse sur une solution bouillante de baryte et séparation de l'oxyde de fer ;

3° Saturation de l'acide ferrocyanhydrique ;

4° Action de 2 dissolutions bouillantes de cyanure jaune (une molécule) et de chlorure de baryum (2 molécules).

AN. CH. PH. 4)-21-276-1870. — ¹¹⁰² LAMPADIUS. AN. CHEM. PH. SCHWEIG. 15-146-1815. — ¹¹⁰³ CLARKE. AN. PH. GILBERT 62-574. — ¹¹⁰⁴ ROUSSEAU ET BERNHEIM. C. R. 106-1726-1888.

PROPRIÉTÉS. — Petits cristaux jaunes, transparents, clinorhombiques, qui ne s'altèrent pas à l'air. Ils perdent 5,5 H²O à 40°; au rouge, ils se décomposent en azote, carbure de baryum et carbure de fer. Ils sont peu solubles dans l'eau. Une partie de ce corps se dissout dans 1920 parties d'eau (Thomson), 1800 (Porret), 584 (Duflos), 500 (Joannis). L'acide sulfurique en sépare de l'acide ferrocyanhydrique. Sa dissolution, traitée par un courant de chlore, devient blanc bleuâtre, et laisse déposer un précipité verdâtre qui passe au rouge ⁽¹¹⁰⁵⁾.

Ferricyanure de baryum Ba²(FeCy⁶) + 20H²O. — Il prend naissance par saturation de l'acide ferricyanhydrique.

Nitrosferricyanure de baryum Fe²Cy¹⁰(AzO)²Ba² + 4H²O. — Beaux octaèdres quadratiques très solubles dans l'eau, qui se déshydratent dans le vide à 100°. La dissolution se trouble à l'ébullition.

Ferrocyanure de baryum et de potassium K²BaFeCy⁶ + 5H²O ⁽¹¹⁰⁷⁻¹¹⁰⁹⁾. — On l'obtient par l'action d'une dissolution concentrée de chlorure de baryum sur le ferrocyanure de potassium en excès. Cristaux rhomboédriques jaune pâle qui perdent la moitié de leur eau quand on les chauffe, solubles dans 38 parties d'eau froide et 9,5 parties d'eau bouillante. Les oxydants le transforment en ferrocyanure de potassium et sulfate de baryum. Les sulfates solubles forment avec lui des ferrocyanures doubles de la base nouvelle introduite.

Ferricyanure de baryum et de potassium K²Ba²Fe²Cy¹² + 6H²O. — **PRÉPARATION.** — Si dans le composé précédent on fait passer un courant de chlore à refus, puis qu'on chasse l'excès de gaz, le ferricyanure se sépare facilement par addition d'alcool.

PROPRIÉTÉS. — Cristaux hexagonaux courts, noirs, presque opaques, rouge foncé par transparence (lamelle mince). Poudre jaune brun. Inaltérable à l'air qui se ramollit par la chaleur et s'agglomère sans fondre, puis se décompose ⁽¹¹¹⁰⁾.

Cyanure de fer et de thorium. — Le ferrocyanure de potassium donne avec les sels de thorium une poudre blanche, dense, insoluble dans les acides, soluble dans l'eau, et se décomposant par la potasse avec séparation de thorine (Cleve) ⁽¹¹¹¹⁾.

Alliages de fer et de glucinium. — On en aurait obtenu : 1° En fondant ensemble du fer, du potassium et de la glucine; 2° En électrolysant (1000 éléments) avec 2 électrodes de fer, de la glucine humide, dans une atmosphère d'hydrogène.

Chlorure de fer et de glucinium Fe²Cl⁶, 2GlCl² + 2H²O. — Cristaux orangés obtenus par Neumann.

— ⁽¹¹⁰⁸⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **36**-416-1855. — ⁽¹¹⁰⁷⁾ DUFLOS. J. Chem. Ph. Schweig. **65**-253-1832. — ⁽¹¹⁰⁶⁾ REINDEL. J. prakt. Chem. **26**-342-1842; Répertoire de chimie pure **411**-1859. — ⁽¹¹⁰⁰⁾ MOSANDER. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-390-1852. — ⁽¹¹¹⁰⁾ BETTE. An. Chem. Pharm. Lieb. **22**-48-1857; **23**-115-1857. — ⁽¹¹¹¹⁾ CLEVE. B. Soc. Ch. (2)-**21**-119-

Ferrocyanure de glucinium. — L'action du ferrocyanure de plomb sur le bisulfate de glucinium (Berzélius) fournit une matière bleuâtre, soluble dans l'eau ; elle est toujours partiellement décomposée. Par l'ammoniaque il se sépare un ferrocyanure basique $\text{Gl}^2\text{FeCy}^6, 8\text{GlO}, 15\text{H}^2\text{O}$.

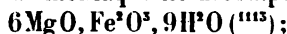
Alliages de fer et de magnésium. — Les essais pour obtenir ces alliages (Berzélius, Clarke) ont été effectués en chauffant, à température élevée, du fer et de la magnésie, pure ou mélangée de charbon. On obtiendrait ainsi une substance brillante fondant au chalumeau. Étant donné le rapport des chaleurs d'oxydation du fer, du magnésium et du charbon, le procédé ne doit pas conduire à de très bons résultats.

Chlorure de fer et de magnésium $\text{F}^2\text{Cl}^6, 2\text{MgCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux jaune brun obtenus par Neumann.

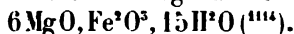
Ferrite de magnésium $\text{MgO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$. — PRÉPARATION. — Il se produit en faisant passer un courant lent de gaz chlorhydrique sur un mélange de magnésie et d'oxyde ferrique (Deville). Cristaux octaédriques (spinelle), noirs, inattaquables par l'acide nitrique bouillant.

Ferrites de magnésium hydratés. — 1° En précipitant du chlorure ferrique par la quantité voulue de magnésie, on obtient un précipité brun, très magnétique, qui, séché sur de l'acide sulfurique, correspond à $\text{MgO}, \text{Fe}^2\text{O}^3, 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹¹²⁾ ;

2° Si on précipite par la potasse un mélange de 6 molécules de chlorure de magnésium et une molécule de chlorure ferrique, on obtient un précipité blanc que l'ammoniaque ne décompose pas :

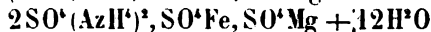
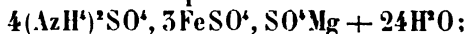


3° Enfin, on a trouvé en tables hexagonales un minéral de formule :



Sulfate de fer et de magnésium $\text{SO}^4\text{Mg}, \text{SO}^4\text{Fe} + 14\text{H}^2\text{O}$. — Il se dépose, par le mélange des dissolutions, en cristaux verdâtres. $D = 1,755$ (Schiff). On a préparé aussi un sel double $\text{SO}^4\text{Mg} + (\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹¹⁷⁾.

Enfin, on a obtenu les sels triples :



et $2\text{SO}^4\text{K}^2, \text{SO}^4\text{Fe}, \text{SO}^4\text{Mg} + 12\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹¹⁵⁻¹¹¹⁶⁾.

Heptanitrosulfure de fer et de magnésium. — On l'obtient comme le sel de calcium.

Chloroborate de fer et de magnésium. — On a trouvé dans la nature de beaux cristaux verts ayant la composition : $\text{Mg}^3\text{B}^8\text{O}^{15}, \text{Fe}^3\text{B}^8\text{O}^{15}, \text{MgCl}^2$ ⁽⁷⁹²⁾.

1874. — ⁽¹¹¹²⁾ LIST. Ber. Chem. Gesell. 11-1512-1878. — ⁽¹¹¹³⁾ KRAUT. Arder. Pharm. 2-126-36-1865 ; Jahresb. 16-191-1865. — ⁽¹¹¹⁴⁾ IJELSTRÖM. Jahresb. Min. 607-1867. — ⁽¹¹¹⁵⁾ VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-57-1855. — ⁽¹¹¹⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-59-1858. — ⁽¹¹¹⁷⁾ BASTICK. Pharm. J. 13-659. — ⁽¹¹¹⁸⁾ CALVERT et JOHNSON. An. Ch. Ph.

Ferrocyanure de magnésium $Mg^2FeCy^6 + 10H^2O$ (Bette). On l'obtient par saturation de l'acide ferrocyanhydrique. Fines aiguilles groupées en étoiles, inaltérables à l'air, solubles dans 5 parties d'eau froide.

Ferrocyanure de magnésium et de potassium MgK^2FeCy^6 . Il se prépare quand on mêle des dissolutions concentrées de ferrocyanure de potassium et de sel magnésien. Poudre blanche, légère, soluble dans 1575 parties d'eau à 15° et dans 278 parties d'eau bouillante.

Ferrocyanure de magnésium et d'ammonium. — Précipité qui se forme lentement à la température ordinaire, ou immédiatement à 100°, dans l'action d'une dissolution de sel ammoniac et de sel magnésien sur du ferrocyanure de potassium. Il renferme toujours du potassium. Fortement chauffé, il dégage du cyanogène.

Ferricyanure de magnésium. — Masse brune, amorphe, qui ne paraît pas pure, signalée par Bette dans l'action du chlore sur le ferrocyanure correspondant.

Alliages de fer et de zinc. — Ils n'ont pas été obtenus par fusion, à cause de la volatilité du zinc.

— $FeZn^{12}$. — Calvert et Johnson l'ont trouvé au fond d'une cuve à galvanisation. Le métal de celle-ci ne renfermait que des traces de fer.

Corps très dur, peu fusible, à texture grenue (^{1118 à 1120}). $D = 6.7$.

— $FeZn^{18}$. — Obtenu par Oudemans dans les mêmes conditions que le précédent (¹¹²¹). Masse à cassure brillante, plus blanche et plus lamelleuse que celle du zinc.

$FeZn^6$ et $FeZn^9$. — Ces alliages ont été préparés par Frémy en chauffant l'alliage précédent.

Warren (¹¹²²) a obtenu un alliage triple de magnésium de fer et de zinc, qui renfermait 70 pour 100 du premier, 12 pour 100 du dernier.

Fluorure de fer et de zinc $Fe^2F^6, 2ZnF^2 + 14H^2O$. — Ce sel forme de petits cristaux rougeâtres (Weinland et Köppen) (¹¹²⁵).

Ferrite de zinc ZnO, Fe^2O^3 . — PRÉPARATION. — Ébelmen (¹¹²⁴) l'a obtenu en chauffant au rouge blanc, pendant plusieurs jours, 1 partie d'oxyde ferrique, 2 parties d'oxyde de zinc et 2 parties d'anhydride borique. La masse froide reprise par l'acide chlorhydrique en sépare le produit insoluble. Daubrée (¹¹²⁵) fait réagir les vapeurs de chlorures ferrique et zincique en présence de la chaux. Enfin Listz (¹¹²⁶) l'a préparé par voie humide, en précipitant un mélange de chlorures ferreux et zincique par de la potasse, et laissant le produit s'oxyder à l'air.

PROPHÉTÉS. — Petits octaèdres cubiques, noirs, très brillants, qui

5-45-462-1855. — (¹¹¹⁶) ELSNER, J. prakt. Chem. 12-805-1857. — (¹¹²⁰) BERTHIER, An. Ph. Chem. Pogg. 52-540-1845; An. Min. (5)-17-652-1840. — (¹¹²¹) Oudemans, J. prakt. Chem. 106-36-1869. — (¹¹²²) WARREN, Chem. N. 67-78-1895. — (¹¹²⁵) WEINLAND et KÖPPEN, Z. anorg. Chem. 22-266-1900. — (¹¹²⁴) EBELMEN, An. Ch. Ph. (5)-33-47-1851. — (¹¹²³) DAUBRÉE, C. R. 39-155-1854. — (¹¹²⁶) LISTZ, Ber. Chem. Gesell. 11-1512-1878. — (¹¹²⁷) BOUSSINGAULT, An. Ph. Chem.

ressemblent à la Franklinite. $D_{18} = 5,152$. L'acide chlorhydrique ne les attaque que s'il est concentré et bouillant.

Sulfure de zinc et de fer $3ZnS \cdot FeS$. — Ce sulfure double a été rencontré dans la nature ⁽¹¹²⁷⁾.

Sulfates de zinc et de fer. — $SO_4Zn + SO_4Fe + 14H^2O$. — Les deux sulfates cristallisent ensemble. Avec plus de 15 pour 100 de sulfate ferreux, celui-ci lui impose sa forme, autrement le sel prend celle du sel de zinc ⁽¹¹²⁸⁾.

— $2(SO_4Zn)(SO_4Fe), SO_4H^2$. — Sel rose formé en précipitant le mélange des dissolutions concentrées par l'acide sulfurique froid en excès ⁽¹¹²⁹⁾.

— $SO_4Zn, SO_4Fe, 2SO_4K^2 + 12H^2O$ et $SO_4Zn, SO_4Fe, 2SO_4(AzH^2)^2 + 12H^2O$. — Ils s'obtiennent par le mélange des dissolutions. Le dernier est isomorphe avec le sel correspondant de magnésium.

— $SO_4Zn + (SO_4)^2Fe^2 + 24H^2O$. — Sel préparé par Bastick ⁽¹¹¹⁷⁾.

Ferrocyanure de zinc $Zn^2FeCy^6 + 5H^2O$ (Schendeler) ⁽¹¹³⁰⁾ ou $4H^2O$ (Wyrouboff). — Il se forme par précipitation du sulfate de zinc en léger excès, par du ferrocyanure de potassium, ou mieux, saturation de l'acide ferrocyanhydrique. La formule de ce composé serait $3Zn^2FeCy^6 + K^4FeCy^6 + 12H^2O$ (Wyrouboff). Poudre blanche à laquelle on ne peut enlever que la moitié de son eau sans la décomposer.

Le ferricyanure de zinc ammoniacal $Zn^2FeCy^6 + 6AzH^2 + 2H^2O$ ⁽¹¹³¹⁻¹¹³²⁾ s'obtient en traitant un sel de zinc par de l'ammoniaque, puis par du ferrocyanure de potassium, dans certaines conditions.

Ferricyanure de zinc. — Poudre orangée obtenue en précipitant un sel de zinc par le ferricyanure de potassium; elle est insoluble dans l'ammoniaque et le sel ammoniac, et se transforme en ferrocyanure correspondant par l'action du sulfate de zinc ou de l'iodure de potassium: dans ce dernier cas, l'iode est mis en liberté (dosage des ferricyanures).

Nitrosoterricyanure de zinc $ZnFeCy^5AzO$. — Précipité rose saumon, peu soluble dans l'eau froide, obtenu par le nitrosoterricyanure de potassium et un sel de zinc.

Chlorure de fer et de cadmium $2CdCl^2, FeCl^2 + 12H^2O$. — Ce sel, isomorphe avec le chlorure de cadmium et de manganèse, s'obtient par le mélange équimoléculaire des 2 composants (V. Hauer) ⁽¹¹³³⁾.

Sulfure de fer et de cadmium. — On l'obtient par action du chlorure de cadmium sur le sulfure double K^2S, Fe^2S^3 .

Ferrocyanure de cadmium $Cd^{10}K^6(FeCy^6)^8, 22H^2O$. — Wyrouboff précipite le ferrocyanure de potassium par le sulfate de cadmium et obtient un précipité blanc, peu soluble dans l'ammoniaque, soluble dans les sels ammoniacaux. L'ammoniaque conduit au sel $(Cy^6Fe)^2Cd^5_4(AzH^2O)$.

Pogg. 17-399-1829. — ⁽¹¹²⁸⁾ MURMANN. Sitz. Akad. Wien. 27-172-1858. — ⁽¹¹²⁹⁾ ÉTARD. C. R. 87-602-1878. — ⁽¹¹³⁰⁾ SCHENDELER. Magaz. für Pharm. 35-71. — ⁽¹¹³¹⁾ MONTIERS. J. Pharm. Ch. (5)-44-255-1847. — ⁽¹¹³²⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 34-156-1855. — ⁽¹¹³³⁾ V. HAUER

Ferricyanure de cadmium — Précipité jaune, soluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, qui s'obtient aux dépens du ferricyanure de potassium et du sulfate de cadmium.

Ferrocyanure de cadmium et de potassium $K^2CdFeCy^6 + H^2O$. et $Cd^5K^64FeCy^6 + 12H^2O$ (¹¹³⁴). — Ces deux sels ont été préparés par Hermann.

Nitrosoterricyanure de cadmium $CdFeCy^5AzO$. — On l'obtient par l'action du nitrosoterricyanure de potassium sur le nitrate de cadmium. Précipité couleur chair (¹¹³⁵).

Alliages de fer et d'aluminium. — Ces matières importantes ont été étudiées par Crace-Calvert et Johnson (¹¹¹⁸), qui ont obtenu Al^3Fe^3 . Michel (¹¹³⁶) a préparé $FeAl^3$; Roberts-Austen, puis, plus récemment, Guillet (¹¹³⁷) sont arrivés à des résultats importants.

Les alliages actuellement connus sont les suivants :

— Al^3Fe^3 . — Calvert et Johnson chauffaient au rouge blanc 20 atomes de fer en limaille fine, 4 molécules de chlorure d'aluminium et autant de chaux. Le produit était ensuite traité par le charbon.

— Al^3Fe^3 . — Cristaux tétraédriques obtenus par Guillet par l'aluminothermie, avec 1^{kg},990 d'oxyde ferrique et 1^{kg},010 d'aluminium de thermitte. Les cristaux se séparent très bien de la masse générale; ils sont couleur de fer. $D_{300} = 5,36$, ce qui correspond à une forte contraction, la densité théorique du mélange étant 4,20. L'eau et l'oxygène ne l'attaquent qu'à 300-350°. L'acide sulfurique étendu le dissout, l'acide azotique n'a qu'une action lente même à froid. L'acide chlorhydrique et l'eau régale le dissolvent rapidement. La potasse l'attaque lentement en dissolvant l'aluminium. Le chlore le décompose rapidement à 150-200°.

— Al^3Fe^4 . — Wöhler et Michel en faisant réagir 10 gr. d'aluminium sur 5 gr. de chlorure ferreux et 20 gr. de chlorure ferricosodique ont obtenu un régule cristallin qui, traité par l'acide chlorhydrique étendu, a laissé des prismes hexagonaux.

— Al^3Fe . — Il s'obtient (Guillet) avec un mélange d'oxyde ferrique et d'aluminium correspondant à Al^3Fe , et chauffé au préalable à 800°.

Cristaux prismatiques de plusieurs centimètres de longueur. $D_{300} = 5,57$ (densité théorique $D = 3,734$) (¹¹³⁸). L'action des réactifs est la même que sur Al^3Fe^3 , cependant la potasse agit plus rapidement.

— $AlFe$ (¹¹³⁹). — Cet alliage a été décrit par Hogg.

Sulfates de fer et d'aluminium. — $(SO^4)^3Al^3, SO^4Fe + 24H^2O$ (alun). — C'est un produit naturel (*Halotrichite*) qui a été trouvé dans les mines de mercure de Morsfeld. On le reproduit en mélangeant les deux dissolutions additionnées d'un excès d'acide sulfurique (¹¹⁴⁰).

Sitz. Akad. Wien. 17-351-1855. — (¹¹³⁴) HERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 145-257-1868. — (¹¹³⁵) NORTON et JOSLIN. Am. Chem. J. 10-222-1888. — (¹¹³⁶) MICHEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 115-102-1860. — (¹¹³⁷) GUILLET. Thèse de Paris, 1902. — (¹¹³⁸) O. BRUNCK. Ber. Chem. Gesell. 34-2735-1901. — (¹¹³⁹) HOGG. J. Soc. Chem. Ind. 12-259-1893. — (¹¹⁴⁰) KLAUER. An.

[R. METZGER.]

— $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^3, 2\text{SO}^4\text{Fe}, \text{SO}^4\text{H}^2$. — Obtenu par Étard comme le précédent en présence d'un grand excès d'acide, et en chauffant à 200° . Lames hexagonales blanches insolubles dans l'eau qui les décompose à la longue.

— $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^3\text{Fe}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$. — A été trouvé à Idria.

Ferrocyanure d'aluminium. — L'aluminium se dissout en petite quantité dans l'acide ferrocyanhydrique, mais la liqueur se décompose quand on veut l'évaporer. Wyruboff a obtenu le composé $\text{Al}^3(\text{FeCy}^6)^3 + 17\text{H}^2\text{O}$ en mélangeant des solutions chaudes et concentrées de ferrocyanure de potassium et d'alun. Tissier⁽⁸⁷⁾ a préparé un bleu de Prusse aluminique $3\text{FeCy}^2 + 2\text{Al}^3\text{Cy}^6$.

Alliages de fer et de cobalt. — On ne connaît pas de combinaison définie de ces deux métaux qui paraissent pouvoir se mélanger en toutes proportions^(1141 à 1145).

Ferrite de cobalt $\text{CoO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$. — Précipité cristallin obtenu en précipitant par la potasse un mélange d'un sel ferrique et d'un sel de cobalt. Très magnétique (Elliot)⁽¹¹⁴⁴⁾.

Arséniure de fer et de cobalt $(\text{Co}, \text{Fe}^2)\text{As}$. — Il a été trouvé à Modum (Norvège)⁽¹¹⁴⁵⁾. Le fer se rencontre dans beaucoup d'arséniures de cobalt. Le fer accompagne souvent les cobalts gris.

Ferrocyanure de cobalt $\text{Co}^2\text{FeCy}^6 + 7\text{H}^2\text{O}$. — La neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique donne $\text{Co}^2\text{FeCy}^6 + 7\text{H}^2\text{O}$ qui est vert émeraude, et en présence d'un excès de sel de cobalt $\text{Co}^7(\text{FeCy}^6)^4 + 22\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹⁴⁶⁾. Quand on précipite une dissolution cobaltique par du ferrocyanure de potassium, on obtient un précipité bleu verdâtre qui s'altère rapidement à l'air en devenant rouge. Chauffé, il perd une partie de son eau, mais en se décomposant et devenant vert. A 360° , il perd en même temps du cyanhydrate d'ammoniaque; plus haut il se décompose complètement. Il se dissout en vert dans l'ammoniaque, en violet dans le carbonate d'ammoniaque. Avec l'acide sulfurique, il produit une véritable combinaison, qui se dépose de la dissolution: elle est décomposable par l'eau. D'après Wyruboff, le produit obtenu ainsi serait une matière neutre $\text{K}^2\text{CoFeCy}^6$ violet ou $\text{Co}^{10}\text{K}^{10}(\text{FeCy}^6)^8 28\text{H}^2\text{O}$ gris rosé (ce dernier en présence d'un excès de sel de cobalt).

Ferricyanure de cobalt $\text{Co}^3(\text{FeCy}^6)^2$. — Précipité rouge qu'on obtient par action du ferricyanure de potassium sur le chlorure cobalteux. L'ammoniaque le transforme sans le dissoudre en une masse brune, qu'on peut encore obtenir en ajoutant de l'ammoniaque à du ferricyanure de cobalt en présence de l'air $\text{Co}^5(\text{FeCy}^6)^2 \frac{1}{2}\text{AzH}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹⁴⁷⁾.

Alliages de fer et de nickel. — On en trouve dans les météorites.

Chem. Pharm. Lieb. **14**-261-1855. — ¹¹⁴¹ FLEITMANN. Ber. Chem. Gesell. **12**-2106-1879. — ¹¹⁴² ERDMANN. Jahrb. **19**-259-1866. — ¹¹⁴³ WEISSKE. Jahrb. **19**-240-1866. — ¹¹⁴⁴ ELLIOT. Magnetic combination. Göttingen 55-1862. — ¹¹⁴⁵ SCHEERER et FRANCIS. An. Ph. Chem. Pog. **50**-512-1840. — ¹¹⁴⁶ WYRUBOFF. Jahrb. **29**-511-1876. — ¹¹⁴⁷ BRAUN. An. Chem. Pharm.

Le nickel y est associé au fer dans la proportion de 3 à 10 pour 100. On n'a signalé aucune combinaison définie des 2 métaux, qui peuvent se mélanger en proportions quelconques, en donnant des matières importantes en raison des qualités que le nickel communique au fer. Le fer et le nickel se pénètrent par soudure dans la forge à 500-600° au-dessous du point de fusion. En présence du nickel, le fer se volatilise déjà au rouge (¹¹⁴⁸⁻¹¹⁵¹).

Signalons aussi que l'alliage à 25 pour 100 du dernier métal n'est plus magnétique, mais après un refroidissement énergique il est fortement attirable à l'aimant (^{1151 a-1151 b}). D'autre part, un alliage à moins de 25 pour 100 refroidi du rouge à - 80°, présente un allongement anormal à partir de 120° environ et qui pour 25 pour 100 est voisin de 6 mil limètres par mètre, phénomène non réversible.

Sulfates de fer et de nickel. Le sulfate ferri-nickelique est une matière verte préparée par Link, et qui s'oxyde à l'air (¹¹⁵²).

— $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^2, \text{SO}^4\text{Ni}, 2\text{SO}^4\text{H}^2$. — Obtenu par Etard comme le sel de zinc correspondant (⁸⁰).

Vohl (¹¹⁵³) a préparé les composés triples : $2\text{SO}^4\text{K}^2, \text{SO}^4\text{Fe}, \text{SO}^4\text{Ni} + 12\text{H}^2\text{O}$ et $2\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2, \text{SO}^4\text{Fe}, \text{SO}^4\text{Ni} + 12\text{H}^2\text{O}$.

Ferrocyanure de nickel $\text{Ni}^2\text{FeCy}^6 + 14\text{H}^2\text{O}$ et $11\text{H}^2\text{O}$. — Le précipité vert pomme obtenu par l'action du ferrocyanure de potassium sur un sel de nickel est, d'après Wyrubhoff, un produit triple $\text{NiFeK}^2\text{Cy}^65\text{H}^2\text{O}$, ou, en présence d'un excès de cyanure jaune, $\text{Ni}^2\text{K}^6\text{FeCy}^6, 15\text{H}^2\text{O}$. Le ferrocyanure de nickel s'obtient en faisant agir de l'acide ferrocyanhydrique sur un excès de sel de nickel, ou en faisant bouillir le ferrocyanure ammoniacal.

Ferrocyanures de nickel ammoniacaux $\text{Ni}^2\text{FeCy}^610\text{AzH}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'obtient en précipitant un sel de nickel additionné d'une grande quantité d'ammoniaque par du ferrocyanure de potassium (¹¹⁵⁴). Ce corps sec se conserve bien, mais s'il est humide, il perd de l'ammoniaque. A l'ébullition, il laisse du ferrocyanure de nickel pur. Les acides faibles agissent de même, les acides forts le décomposent.

— $\text{Ni}^2\text{FeCy}^6, 12\text{AzH}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$. — Gintl (¹¹⁵⁶) le prépare en dissolvant le ferrocyanure de nickel dans un excès d'ammoniaque. A l'air, ce produit se transforme en $\text{Ni}^2\text{FeCy}^6, 2\text{AzH}^3, 9\text{H}^2\text{O}$. A 100°, il perd une partie de son eau en donnant un produit brun foncé $\text{Ni}^2\text{FeCy}^6, 2\text{AzH}^3, 4\text{H}^2\text{O}$. A la même température dans un courant d'ammoniac, on obtient le composé $\text{Ni}^2\text{FeCy}^6, 4\text{AzH}^3, 4\text{H}^2\text{O}$.

R. METZNER,

Professeur adjoint à l'Université de Dijon.

Lieb. **125-164-1865**. — (¹¹⁴⁹) LAMPADIS. J. Chem. Ph. Schweig. **10-176-1814**. — (¹¹⁴⁹) FARADAY et STODARD. An. Ph. Gilbert **66-289**. — (¹¹⁵⁰) RILEY. Chem. Centr. Bl. **1-990-1890**. — (¹¹⁵¹) FLEITMANN. Stahl und Eisen n° 1, 1889. — (^{1151 a}) HOPKINSON. Proc. Roy. Soc. **47-25-1890**. — (^{1151 b}) DEMONT. Ar. Sc. Ph. nat. **5-351-1898**. — (^{1151 c}) DEMAS. C. R. **129-42-1890**. — (¹¹⁵²) LINK. C. R. **1-51-1796**. — (¹¹⁵³) VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. **94-57-1855**. — (¹¹⁵⁴) WYRUBHOFF. B. Soc. Ch. **12-99-1869**. — (¹¹⁵⁵) REYNOSO. An. Ch. Ph. **5-30-252-1850**. — (¹¹⁵⁶) GINTL. Z. für Chem. **(2)-4-525**.

[R METZNER.]

MÉTALLURGIE DU FER

Le développement de la métallurgie du fer est l'un des faits les plus caractéristiques du XIX^e siècle; la production mondiale de fer, qui était en 1800 de 825 000 tonnes, s'élevait à 4 700 000 tonnes en 1860 et a atteint 41 000 000 de tonnes en 1900.

Les progrès industriels qui ont amené et suivi ce développement doivent être réunis en plusieurs groupes; il faut d'abord signaler les procédés de fabrication, basés sur des principes nouveaux, qui ont été appliqués successivement. Le développement rapide de l'industrie du fer a commencé avec la fabrication de la fonte au haut fourneau et la substitution du coke au charbon de bois, qui date de la fin du XVII^e siècle. Le mode de fabrication de la fonte est resté le même, en principe, jusqu'à nos jours; mais les procédés d'affinage permettant de transformer la fonte en fer ou en acier ont subi de nombreuses modifications.

Le puddlage, imaginé par Henry Cort en 1784, ne s'est développé qu'à partir de 1840, quand Joseph Hall eut indiqué l'emploi des soles de four en oxyde de fer. Le puddlage est encore employé maintenant pour la fabrication du fer, mais son importance diminue graduellement à mesure que se développent les nouveaux procédés de fabrication de l'acier.

En 1855, Henry Bessemer prenait ses brevets et, l'année suivante, Mushet indiquait l'emploi du ferromanganèse pour désoxyder le bain d'acier après le soufflage. La fusion de l'acier sur sole, dans les fours Siemens, réalisée à Sireuil par Martin, date de 1865. Enfin en 1878, le procédé Thomas et Gilchrist permit d'étendre l'affinage Bessemer aux fontes phosphoreuses et de mettre ainsi en valeur les énormes gisements de minerais phosphoreux d'Allemagne et de Lorraine.

Une deuxième catégorie de progrès de la métallurgie du fer est relative aux procédés qui ont permis d'améliorer le rendement des opérations, de diminuer les consommations de combustible et par conséquent d'abaisser le prix de revient. Dans cet ordre d'idées, il faut citer surtout l'utilisation des gaz de hauts fourneaux, dont on comprendra l'importance si on remarque qu'un haut fourneau produisant 100 tonnes de fonte par jour dégage pendant ce temps 110 000 mètres cubes d'oxyde de carbone, représentant 530 millions de calories, sans compter l'hydrogène et les carbures.

Les gaz de hauts fourneaux furent d'abord employés au chauffage de fours, dès 1809, par Aubertot. C'est en 1837, à Wasseralfingen, qu'on les utilisa pour la première fois au chauffage du vent soufflé, chauffage dont Neilson avait montré, dès 1828, les avantages considérables et qui

n'a eu pleinement son influence économique qu'à partir du moment où il a été effectué en utilisant la puissance calorifique, jusque-là perdue ou mal utilisée, des gaz du fourneau.

Les gaz des hauts fourneaux, utilisés depuis longtemps pour le chauffage des chaudières, sont, depuis quelques années, employés à actionner directement des moteurs à gaz qui commandent généralement soit des génératrices électriques, soit des machines soufflantes des fourneaux.

L'invention des fours Siemens à récupération de chaleur a conduit aussi à une diminution considérable de la consommation de combustible pour les différentes opérations de chauffage qu'exige la métallurgie, et a seule permis d'obtenir la fusion de l'acier sur sole.

Le rendement des appareils métallurgiques a été modifié notablement par suite de l'augmentation de leurs dimensions. Les hauts fourneaux au bois avaient primitivement une capacité de 6 à 8 mètres cubes, et les hauts fourneaux au coke du commencement du XIX^e siècle, une capacité de 50 mètres cubes environ. Cette capacité a atteint 300 mètres cubes en 1860, et en 1870, on a construit des fourneaux allant jusqu'à 1170 mètres cubes. Mais ce développement a été reconnu exagéré et l'on est revenu actuellement à des capacités de 300 à 600 mètres cubes en Europe, de 700 à 800 mètres cubes en Amérique.

Les convertisseurs Bessemer ou Thomas contiennent généralement de 15 à 20 tonnes. Dans certaines usines américaines (Homestead), les convertisseurs acides sont disposés de façon à produire 160 à 180 charges par 24 heures. Les opérations au convertisseur basique sont un peu plus longues et les aciéries Thomas produisent, en général, 60 à 70 charges par 24 heures.

Les dimensions des fours Siemens-Martin ont augmenté considérablement aussi ; les fours oscillants Wellmann récemment construits pour l'application du procédé continu Talbot ont des capacités de 100 tonnes et même davantage et coulent jusqu'à trois fois par 24 heures en fournissant dans chaque coulée de 70 à 80 tonnes d'acier.

Nous ne ferons que signaler le développement de la puissance de l'outillage et des moyens de manutention mécanique. Les marteaux-pilons, introduits en 1842 au Creusot par Bourdon, et en Saxe par Nasmyth, ont atteint le poids de 100 tonnes et ont été détrônés par les presses à forger qui permettent d'atteindre de plus grandes puissances encore, telle la presse à forger de 14 000 tonnes de l'usine de Bethléem.

Enfin, après ce développement successif des procédés de production et des outils de transformation, la métallurgie tend actuellement à étendre la gamme de ses produits par l'introduction d'éléments autres que le fer et à obtenir l'amélioration des qualités par des traitements mécaniques et thermiques appropriés, de façon à fournir toute une gamme de métaux spécialement adaptés aux différentes applications.

Il n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage de suivre dans leurs détails les différentes phases de la métallurgie du fer ; mais il a paru utile de

rassembler dans les pages qui suivent quelques indications relativement aux méthodes suivies pour déterminer la composition et la constitution des produits sidérurgiques, aux procédés d'élaboration et aux propriétés des plus usuels de ces produits.

PRODUITS DE LA MÉTALLURGIE DU FER

Les produits de la métallurgie du fer sont divisés généralement en trois catégories, les fers, les fontes et les aciers, sans que, d'ailleurs, la signification de ces trois mots soit définie d'une façon bien précise. Pendant longtemps, on a appelé *fers* les produits ferreux qui ne durcissaient pas notablement par la trempe, et *aciers*, ceux qui durcissaient par la trempe, mais la démarcation ainsi tracée est loin d'être nette, et du jour où l'on ne s'est plus contenté d'apprécier la dureté d'un métal en essayant de le limer, on a dû reconnaître que tous les produits ferreux étaient modifiés par la trempe à des degrés divers ; on s'est alors appuyé sur une considération d'un tout autre ordre, et l'on a convenu, d'une façon assez générale, de désigner sous le nom d'aciers tous les produits ferreux malléables obtenus par fusion, et sous le nom de fers, les produits ferreux malléables obtenus sans passer par l'état liquide ; les aciers sont donc des métaux fondus, et les fers des métaux soudés.

Les fontes sont les produits ferreux non malléables, et, par conséquent, toujours obtenus par fusion.

Quand les produits ferreux contiennent, en proportion notable, des éléments autres que le fer et le carbone, on les désigne sous le nom d'aciers spéciaux s'ils sont malléables, et de fontes spéciales ou de ferros (ferro-manganèse, ferro-silicium) s'ils ne sont pas malléables.

Cette classification sommaire ne se rapporte, bien entendu, qu'au langage courant ; pour les applications industrielles, on a besoin d'un classement plus serré, que l'on réalise en considérant à la fois les propriétés mécaniques et la composition chimique.

Nous rappellerons brièvement ici les modes d'essai qui permettent de déterminer ces propriétés.

DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MÉTAUX *

Essais de traction. — Les essais les plus employés de beaucoup sont les essais de traction ; ils consistent à soumettre un barreau de métal, de forme et de dimensions déterminées, à un effort dirigé suivant son axe, et graduellement croissant, au moyen d'une machine qui donne à chaque instant la mesure de l'effort appliqué au barreau. Le barreau

(*) Travaux de la Commission des Méthodes d'essai des matériaux de construction, institué au ministère des Travaux Publics. Paris, Imprimerie Nationale, 1894-1900 ; Congrès de l'Association Internationale des Méthodes d'essai des matériaux de construction. Paris, 1900. Budapest, 1902.

ainsi essayé s'allonge graduellement, et finit par se rompre; on relève à divers moments les efforts supportés et les déformations produites. L'essai de traction se trouve complètement résumé par un diagramme donnant les allongements en fonction des charges, aux diverses périodes de l'essai; des appareils enregistreurs permettent d'obtenir automatiquement ce diagramme; mais, le plus souvent, on se contente de noter quelques valeurs numériques particulières, ce sont les suivantes :

La *limite élastique* est la charge sous laquelle le barreau commence à présenter un allongement permanent appréciable; on l'exprime en kilogrammes par millimètre carré de section initiale du barreau.

La *résistance* du métal, que l'on appelle souvent à tort la résistance à la rupture, est la charge la plus élevée supportée par le barreau au cours de l'essai; on l'exprime en kilogrammes par millimètre carré de section primitive du barreau; ainsi, si l'on essaie un barreau dont la section initiale est de 100 millimètres carrés, et si la plus forte charge indiquée par la machine au cours de l'essai est de 5000 kilos; on dira que le métal présente une résistance de 50 kilos par millimètre carré, sans se préoccuper de la section qu'avait réellement le barreau, au moment où la charge était de 5000 kilos.

L'*allongement* à la rupture est le rapport de l'augmentation de longueur du barreau après la rupture à la longueur primitive; ainsi, si un barreau de 100 millimètres de long présente après rupture une longueur de 120 millimètres, on dira que l'allongement à la rupture de ce barreau est de 20 pour 100.

Enfin, on note généralement aussi la *striction*; c'est le rapport de la diminution de section au point le plus contracté à la section primitive. Un métal à forte striction est un métal dans lequel il se produit une forte contraction locale avant la rupture.

Les grandeurs que l'on considère le plus souvent pour définir un acier sont la résistance et l'allongement. Ces grandeurs, il ne faut pas l'oublier, n'ont aucune signification théorique; ce ne sont que des termes conventionnels de comparaison; encore les résultats de deux essais de traction ne sont-ils comparables que si ces essais sont faits dans les mêmes conditions, à la même température, avec la même vitesse, et sur des barreaux de mêmes dimensions.

Essais mécaniques divers. — Les essais de traction sont, comme nous l'avons dit, de beaucoup les plus usités. On fait cependant quelquefois aussi dans certains cas des essais d'une autre nature, à la flexion, à la compression, à la torsion, etc....

Les essais de flexion sont surtout employés pour les fontes, pour lesquelles les essais de traction ne conviennent pas bien, à cause de la faible plasticité de ces métaux; les fontes sont aussi essayées souvent à la compression, car on utilise le plus souvent ces métaux en les faisant travailler à la compression; mais, dans ce genre d'essais, on ne déter-

mine généralement pas de coefficient numérique, et l'on se contente de vérifier que la fonte résiste à une pression déterminée sans se rompre.

Les essais de dureté sont peu pratiqués, malgré que le mot de dureté soit souvent employé pour définir la nuance d'un métal; les mesures sclérométriques sont très délicates et ne donnent sur les métaux que des résultats peu certains; le procédé recommandé par Brinnell (1) consiste à enfoncer une bille d'acier dans le métal sous une pression connue, et à déterminer la profondeur de l'empreinte; on obtient ainsi des résultats qui varient comme la résistance à la traction; en fait, quand on parle d'un métal dur, on veut souvent dire un métal présentant une résistance élevée à la traction.

Essais de choc. — Les essais que nous venons de signaler précèdent tous par efforts graduellement développés; il faut tenir compte aussi, pour définir les qualités d'un métal, de la façon dont il résiste aux actions dynamiques qui interviennent forcément dans le plus grand nombre des applications. Les métaux sont donc essayés au choc afin de les classer au point de vue de la fragilité. Ces essais sont en général purement empiriques; ils consistent à déterminer le nombre de coups d'un mouton de poids donné tombant d'une hauteur soit constante, soit graduellement croissante, qui détermine la rupture d'un barreau de dimensions déterminées.

Depuis quelques années, on a cherché à rendre cet essai moins empirique et à déterminer une valeur numérique de la fragilité. Le procédé auquel on s'est généralement arrêté consiste à employer des barreaux préalablement entaillés de façon à localiser la déformation au voisinage immédiat d'une section déterminée, ce qui permet d'obtenir la rupture même dans le cas des métaux très peu fragiles, et à produire cette rupture par un seul choc au moyen d'un dispositif qui permette de mesurer le travail absorbé. Plus le travail nécessaire pour produire la rupture d'un barreau de section déterminée est considérable, et moins le métal est fragile. On appelle quelquefois ce travail, rapporté à l'unité de surface de la section de rupture, la *résilience* du métal. La résilience est l'inverse de la fragilité. La fragilité, qui était souvent un peu négligée jusqu'à ces dernières années, paraît être une des propriétés des aciers qu'il importe le plus de considérer et l'importance des essais de choc s'accroît chaque jour davantage.

On ne peut plus se contenter aujourd'hui, comme on l'a fait souvent jusqu'ici, de définir un métal au point de vue mécanique, par sa résistance, telle que la donne l'essai de traction; il faut joindre au moins à cette grandeur une évaluation de la résilience ou de la fragilité, dont la grandeur n'a d'ailleurs aucune corrélation avec celle de la résistance à la traction.

(1) BRINNELL. Rapport présenté au Congrès International des Méthodes d'essai des matériaux

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ACIERS

Les opérations de chimie analytique qui servent, dans la pratique métallurgique, à déterminer la composition chimique des aciers sont assez spéciales pour qu'il ne soit pas inutile d'en résumer brièvement les principes.

Il s'agit de doser des proportions généralement très minimes de substances très diverses en présence d'une proportion considérable de fer, ce qui rend les séparations souvent des plus délicates. Il faut, en outre, tenir compte de ce que les analyses sidérurgiques, sur lesquelles doit se régler à chaque instant la fabrication, doivent être obtenues très rapidement, et pouvoir être facilement effectuées en séries. Aussi préfère-t-on, toutes les fois que cela est possible, les méthodes volumétriques ou colorimétriques. Ces méthodes devraient donner des résultats exacts en valeur absolue; il n'en est malheureusement pas toujours ainsi, et il arrive souvent que les résultats obtenus dans une usine, parfaitement comparables entre eux, ne sont pas comparables à ceux fournis par d'autres laboratoires.

Les éléments que l'on dose couramment dans les produits sidérurgiques sont : le carbone, le silicium, le manganèse, le soufre et le phosphore. Ce sont là les corps qui existent normalement dans les fontes et aciers, les uns provenant des minerais ou des fondants et combustibles employés dans l'élaboration du métal, les autres provenant de matières ajoutées au métal pour en faciliter l'élaboration ou en modifier les propriétés.

En dehors de ces éléments, ceux dont on peut avoir à déterminer la teneur se réduisent à peu près, en pratique, au nombre de trois : Le chrome, le nickel et le tungstène, seuls métaux réellement employés d'une façon courante dans la fabrication des aciers spéciaux.

Dosage du carbone. — Le carbone total contenu dans un produit ferreux est généralement dosé par combustion et pesée ou mesure volumétrique de l'anhydride carbonique produit. On peut séparer le carbone du métal par dissolution au moyen du bichlorure de mercure (Boussingault) ou du chlorure double de cuivre et de potassium. On peut aussi brûler directement le métal dans un courant d'oxygène et recueillir l'anhydride carbonique formé en ayant soin de tenir compte de ce qu'il peut se former de l'anhydride sulfureux.

La combustion directe du métal, qui est évidemment le procédé le plus rapide, donne des résultats très précis quand on a soin d'opérer à une température suffisamment élevée pour fondre l'oxyde de fer produit. On détermine souvent aussi l'oxydation complète du métal, par voie humide, en le dissolvant dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique.

Le carbone graphitique est dosé principalement dans les fontes, ou on l'isole en dissolvant le métal dans l'acide azotique concentré et chaud. Le résidu, insoluble dans cet acide, est considéré comme graphite (on peut vérifier, en effet, qu'il donne bien la réaction de l'oxyde graphitique) et dosé par combustion dans l'oxygène.

Le carbone dit combiné est obtenu par différence entre le carbone total et le graphite. Dans la grande majorité des aciers, il n'y a d'ailleurs que du carbone combiné.

On emploie souvent dans les aciéries, pour déterminer le carbone combiné, la méthode d'Eggertz qui consiste à dissoudre un certain poids de métal dans un volume déterminé d'acide azotique à la température de 100° et à comparer la coloration de la liqueur ainsi obtenue avec celles que donnent dans les mêmes conditions des aciers types de teneurs en carbone connues. On obtient ainsi très rapidement des résultats assez exacts, pourvu que les métaux comparés aient tous été soigneusement recuits dans les mêmes conditions. La trempe modifie en effet beaucoup la coloration du liquide obtenu dans l'essai Eggertz, ce qui a conduit à admettre l'existence d'une variété spéciale de carbone dite carbone de trempe, sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Dosage du silicium. — Le silicium est toujours pesé à l'état de silice obtenu en dissolvant le métal dans un mélange oxydant qui est soit un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, soit un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique. La silice doit être bien purifiée d'oxyde de fer et de graphite, ce qui se reconnaît à ce qu'elle ne présente pas de coloration.

Dosage du phosphore. — Le phosphore est en général précipité dans la solution azotique du métal par le molybdate d'ammonium. Il importe, si l'eau régale a été employée pour dissoudre le métal, que l'acide chlorhydrique ait été éliminé par évaporation; il est bon également de brûler les matières organiques par une addition d'acide chromique à l'acide azotique (Carnot).

Le précipité de phosphomolybdate peut être pesé après dessiccation; on peut aussi le redissoudre et précipiter le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ou le titrer volumétriquement.

Pour les analyses rapides, on se contente souvent de rassembler le précipité dans un tube de forme convenable à un état de compacité déterminée, au moyen d'un rapide mouvement de giration, et d'évaluer le volume qu'il occupe alors.

Dosage du soufre. — Le soufre est en général séparé à l'état d'acide sulfhydrique qui se dégage quand on attaque le métal par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu. Il se forme aussi dans ces conditions des gaz sulfocarbonés qu'il importe de détruire en les faisant passer dans un tube chauffé au rouge.

neers. 1899. — (5) RILEY, J. of the Iron and Steel Institute, 1877. — (6) BAKKERIS-ROOZEBODD.

On peut aussi dégager le soufre d'un acier en chauffant la limaille vers 1000° dans un courant d'hydrogène et d'anhydride carbonique (Rollet).

L'acide sulfhydrique dégagé peut être absorbé par des solutions titrées de différents sels métalliques, azotate d'argent (Boussingault), azotate de plomb (Fresenius), acétate de zinc (Campredon), dans lesquelles on dose volumétriquement l'excès de sel après absorption.

Pour les dosages rapides, on a une indication assez approchée par des méthodes colorimétriques consistant à faire agir les gaz produits par l'attaque du métal sur un papier imprégné d'un sel de plomb, ou d'un sel de cadmium (Wiborgh) et à comparer les colorations obtenues à celles que fournissent, dans les mêmes conditions, des aciers de teneurs en soufre connues.

Dosage du manganèse. — Le manganèse peut être précipité à l'état de bioxyde par l'action de différents mélanges oxydants, notamment le chlorate de potasse et l'acide azotique, ou par l'eau oxygénée en présence de l'ammoniaque (Carnot). Le précipité de bioxyde de manganèse peut être calciné et pesé ou redissous dans une quantité connue d'un réactif réducteur (acide oxalique ou sulfate ferreux) dont on titre l'excès au moyen d'une solution de permanganate.

On peut aussi transformer le manganèse en acide manganique par le bioxyde de plomb en liqueur azotique ou par le tétr oxyde de bismuth. On obtient ainsi des liqueurs colorées en violet que l'on peut titrer volumétriquement ou utiliser pour une comparaison colorimétrique avec des liqueurs provenant d'aciers de composition connue.

Dosage du chrome. — Le chrome, contenu dans un acier, peut être amené à l'état de chromate en attaquant la limaille par fusion soit avec un mélange de potasse et de chlorate de potassium, soit avec du bisulfate de potassium, soit avec du bioxyde de sodium.

Le chromate en solution peut être titré avec du sel de Mohr ou précipité à l'état de chromate de plomb ou d'oxyde de chrome.

Dosage du nickel. — La séparation du nickel et du fer se fait le plus souvent par l'ammoniaque qui précipite le fer à l'état de sesquioxyde et retient le nickel en dissolution. Mais la séparation n'est pas complète et, pour isoler tout le nickel, il faut à plusieurs reprises successives redissoudre le précipité de fer qui a retenu le nickel et précipiter à nouveau par l'ammoniaque; on réunit les solutions de nickel obtenues dans les précipitations successives et on y précipite le nickel à l'état d'oxyde ou bien on le sépare par l'électrolyse. On peut même obtenir des résultats approchés en faisant l'électrolyse sans séparer le précipité d'oxyde de fer (Ducru), ce qui accélère beaucoup l'opération.

Éléments divers. — En dehors des dosages dont on vient de rappeler sommairement le principe, et qui sont tout à fait courants en métallurgie, on peut avoir à rechercher dans les produits sidérurgiques les

éléments les plus divers, en particulier, le tungstène, le molybdène, le vanadium, le titane, l'aluminium, qui servent à la préparation de certains alliages spéciaux, le cuivre, l'étain, l'arsenic, etc... qui peuvent être introduits dans les métaux par les matières premières employées à leur préparation. Il est souvent très important aussi de connaître la proportion d'oxyde de fer ou de scorie que l'on détermine en volatilisant le métal dans un courant de chlore, ou les gaz dissous qui se dégagent quand on chauffe le métal dans le vide, mais en raison de la difficulté que présentent ces opérations, elles ne sont pas entrées dans la pratique industrielle courante.

CLASSIFICATION DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES

Ayant résumé les essais ordinaires pratiqués dans les usines, nous pouvons reprendre avec plus de précision l'exposé des modes de classification des produits sidérurgiques.

Les résultats des essais mécaniques dépendent évidemment de la composition chimique, mais la relation n'est pas simple ni facile à mettre en évidence. On a proposé pour l'exprimer diverses formules : M. Deshayes, ingénieur à Terre-Noire, a donné la première de ces formules en 1879. Il exprimait la résistance d'un acier en fonction des teneurs en divers éléments, par la formule suivante :

$$R = 30 + 18C + 56C^2 + 18Mn + 10Si + 15Ph.$$

De nombreuses formules analogues ont été proposées depuis cette époque; nous citerons seulement celle de Webster établie en 1894 en opérant sur des aciers Bessemer ou Martin à teneur peu élevée en carbone. M. Webster donne pour l'acier Bessemer :

$$R = 24,4 + 56,2C + 19,1Mn - 10,4Mn^2 + K.Ph + 35,2S$$

et pour l'acier Martin :

$$R = 22,9 + 56,2C + 19,1Mn - 10,4Mn^2 + K.Ph + 35,2S$$

le coefficient K variant de 50 à 100 quand la teneur en carbone varie de 0,08 à 0,25 pour 100.

Signalons aussi la formule établie par Juptner en 1897, qui est la suivante :

$$R = 25 + \frac{200}{5}C + \frac{200}{7}Si + \frac{100}{7}Mn,$$

et s'applique à des métaux ne contenant que des traces de phosphore et de soufre. La variabilité même de ces formules montre qu'il ne faut leur demander que peu de précision et qu'on ne peut comparer entre eux des métaux provenant de procédés de fabrication différents. En pratique, on indiquera donc toujours le mode de fabrication du métal examiné (acier Bessemer, Martin, etc..., fonte au bois, fonte au coke, fonte de 2^e fusion, etc...). On notera pour définir la *qualité*, la teneur des éléments considérés comme nuisibles, notamment le soufre et le phos-

phore; enfin on définira la *nuance* de dureté tantôt par des essais mécaniques, tantôt par la teneur en carbone. Pour les produits contenant des éléments divers autres que le fer et le carbone, ce sera naturellement la composition chimique qui servira à les caractériser.

D'après ce qui précède, voici donc comment on pourra définir et classer les principaux produits métallurgiques.

Fers. — Les fers sont des produits sidérurgiques obtenus par un procédé (le puddlage) qui ne produit pas la fusion du métal. Les fers contenant une teneur élevée en carbone et durcissant par la trempe, que l'on appelait souvent fers aciers, ou aciers puddlés, ou aciers naturels, ne sont plus fabriqués qu'exceptionnellement; et quand on parle de fer actuellement, il s'agit toujours d'un métal de nuance douce.

On distinguait autrefois les fers d'après l'aspect de leur cassure en *fers à nerf* et *fers à grain*; l'aspect *nerveux* de la cassure indique, en général, qu'il est resté une proportion notable de scorie interposée, tandis que l'on a du *grain* si cette scorie a été plus complètement expulsée par le travail du métal, mais cette distinction ne correspond pas à une réelle différence de qualité; on distingue le plus souvent aujourd'hui un certain nombre de classes de fer, d'après les résultats des essais mécaniques et d'après la façon dont le métal se comporte aux essais de forgeage.

Voici un exemple de cette classification.

NUMÉROS	DÉSIGNATION	ESSAIS DE TRACTION		NOMBRE DE PLIAGES A CHAUD AVANT RUPTURE
		Résistance.	Allongement	
2	Qualité ordinaire du commerce.	32 à 34	à 9	
	Demi-fort.	34 à 37	9 à 12	4 à 6
4	Fort.	37 à 38	12 à 15	6 à 8
5	Supérieur	38 à 39	15 à 20	8 à 10
6	Fort extra	39 à 40	20 à 25	10 à 12

Aciers. — Les aciers sont les produits ferreux malléables obtenus par fusion. Les aciers, dits ordinaires, sont formés de fer et de carbone, les autres éléments n'existant qu'en proportion relativement peu élevée.

Les aciers qui contiennent des proportions notables d'éléments autres que le fer et le carbone sont dits *aciers spéciaux*.

La teneur en carbone des aciers varie de 0,05 jusqu'à 1,50 pour 100 environ. On classe séparément les aciers contenant moins de 0,70 à 0,80 de carbone, employés pour la construction et les pièces de machines et les aciers contenant plus de 0,70 à 0,80 de carbone qui servent seulement pour la confection des outils.

Les aciers peu carburés sont classés d'après leur résistance à la traction, mesurée, en général, sur barreaux forgés et soigneusement recuits.

Le tableau suivant donne l'une des classifications adoptées pour aciers fabriqués au four Martin; pour chaque catégorie on a indiqué la teneur moyenne en carbone.

DÉSIGNATION	RÉSISTANCE en kilogs.	ALLONGEMENT pour 100.	TENEUR EN CARBONE
Extra-doux	52 à 58	50 à 55	0,05 à 0,15
Doux	58 à 65	24 à 50	0,15 à 0,50
Demi-doux	45 à 55	22 à 24	0,50 à 0,60
Demi-dur	55 à 65	18 à 22	0,40 à 0,60
Dur	65 à 75	15 à 18	0,60 à 0,70
Extra-dur	75 à 85	10 à 15	0,70 à 0,85

Le tableau suivant donne encore un exemple de classification pour les aciers déphosphorés fabriqués au convertisseur Thomas.

ÉCHELLE DE DURETÉ	RÉSISTANCE EN KILOGS par millimètre carré.	ALLONGEMENT MINIMUM pour 100	COMPOSITION CHIMIQUE			
			C	Si	Ph	Mn
N° 1 dur	75 à 70	12 à 14	0,50 à 0,55	Traces.	0,08 à 0,10	0,72
N° 2 dur	70 à 65	14 à 16	0,26 à 0,50	Id.	0,08 à 0,10	0,64
N° 3 demi-dur	65 à 60	16 à 18	0,22 à 0,26	Id.	0,08 à 0,10	0,62
N° 4 demi-dur	60 à 55	18 à 20	0,18 à 0,22	Id.	0,08 à 0,10	0,54
N° 5 doux	55 à 50	20 à 22	0,15 à 0,18	Id.	0,07 à 0,09	0,51
N° 6 doux	50 à 46	22 à 24	0,10 à 0,12	Id.	0,06 à 0,08	0,56
N° 7 très doux	46 à 42	24 à 26	0,09 à 0,10	Id.	0,06 à 0,08	0,45
N° 8 extra-doux	42 à 59	26 à 28	0,08 à 0,09	Id.	0,05 à 0,08	0,59
N° 9 spécial	— de 59	28 à 52	0,06 à 0,08	Id.	0,05 à 0,06	0,52

Pour les aciers très carburés qui, comme nous l'avons dit, sont employés seulement pour la confection des outils, les essais de traction ne présentent plus d'intérêt; la classification a lieu d'après la teneur en carbone; on distingue généralement quatre ou cinq numéros de dureté, dans lesquels la teneur en carbone varie depuis 0,75 environ jusqu'à 1,40 ou 1,50.

Parmi les aciers spéciaux, il n'en est pas qui ait reçu de nom particulier; on les définit par leur composition chimique.

Fontes. — Les fontes sont les produits ferreux non malléables obtenus par fusion; elles contiennent toujours plus de 2,5 pour 100 de carbone. On n'utilise pas de produits ferreux intermédiaires entre les aciers durs

et les fontes, c'est-à-dire contenant depuis 1,50 jusqu'à 2,50 pour 100 de carbone. Les fontes sont classées d'après l'aspect de leur cassure en fontes blanches et fontes grises. Les fontes blanches sont celles dans lesquelles tout le carbone se trouve à l'état de carbone combiné; les fontes grises sont celles dans lesquelles il existe du graphite libre; on distingue généralement plusieurs *numéros* de fontes grises, suivant que la cassure est plus ou moins noire, ce qui indique, grossièrement, que la proportion de graphite est plus ou moins élevée. Les fontes intermédiaires, entre les fontes grises et les fontes blanches, sont dites fontes *truitées*; elles sont formées par de la fonte blanche, au milieu de laquelle se distinguent des taches isolées de graphite. On distingue aussi les fontes, d'après l'emploi auquel elles sont destinées, en fontes de moulage et fontes d'affinage, c'est-à-dire en fontes destinées à être transformées par affinage en fer ou en acier. Les fontes de moulage sont des fontes grises et les fontes d'affinage sont généralement des fontes blanches.

Les tableaux suivants donnent les classifications de deux usines et la composition des fontes *finés*, c'est-à-dire très pures en soufre et en phosphore; la seconde est formée au contraire de fontes phosphoreuses préparées avec les minerais de Meurthe-et-Moselle.

N ^{os}	DÉSIGNATION DE LA CASSURE	CARBONE			Si	Mn	Ph	S
		Combiné.	Graphite.	Total.				
0	Gris foncé.	0,58	3,61	3,99	1,47	1,78	0,015	0,009
1	Gris clair	0,46	3,35	3,81	1,38	1,67	0,015	0,012
2	Id.	0,69	3,06	3,75	0,95	1,35	0,020	0,010
5	Truitée.	1,44	2,25	3,69	0,80	1,15	0,015	0,012
4	Id.	3,42	0,16	3,53	0,75	1,15	0,018	0,010
5	Id.	3,67	0,05	3,72	0,59	1,05	0,018	0,010
6	Blanche.	3,70	0,00	3,70	0,50	0,65	0,020	0,011

N ^{os}	DÉSIGNATION	CARBONE			Si	Mn	Ph	S
		Combiné.	Graphite.	Total.				
1	Fonte grise pour moulage.	0,40	3,20	»	2,70	1,50	0,09	0,04
2		0,50	3,05	»	2,50	1,40	0,07	0,06
3		0,60	3,00	»	2,00	0,90	0,10	0,05
4		1,50	2,50	»	1,40	0,85	0,09	0,09
5	Fonte Thomas.	»	»	3,20	0,50	2,00	2,00	0,04
6		»	»	3,00	0,20	1,50	2,00	0,04

Les fontes ordinaires contiennent déjà des proportions assez notables de divers éléments, carbone, phosphore, silicium, manganèse. Lorsque la proportion des éléments autres que le fer et le carbone augmente encore, on obtient des produits que l'on rapproche des fontes, mais auxquels on donne des noms spéciaux.

Nous citerons :

Les *spiegels* contenant depuis 5 jusqu'à 25 pour 100 de manganèse.

Les *ferro-manganèses* contenant de 70 à 60 pour 100 de manganèse.

Les *ferro-siliciums* contenant 12 pour 100 de silicium environ, mais que l'on obtient maintenant, au four électrique à 25, 50 et même 80 pour 100 de silicium.

Les *silico-spiegels* contenant de 10 à 14 pour 100 de silicium et de 16 à 20 pour 100 de manganèse.

Enfin les *ferro-chrome*, *ferro-tungstène*, *ferro-titane*, etc.

CONSTITUTION DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES

Les essais mécaniques et chimiques que nous avons décrits fournissent seulement des moyens de définir et de caractériser les produits sidérurgiques. Ils ne nous apprennent que peu de chose sur la constitution de ces produits, sur le mode de groupement des éléments qui les constituent et les modifications qu'apportent à ce groupement les diverses opérations qui constituent les procédés métallurgiques. De nombreuses hypothèses ont été émises sur cette constitution des produits métalliques, sans qu'aucune soit complètement satisfaisante et coordonne tous les faits connus.

Pour étudier la constitution des produits métalliques, on a recours à des procédés directs et à des procédés indirects. Parmi les procédés directs, il faut citer d'abord les études d'ordre chimique dans lesquelles on cherche à faire l'analyse immédiate des métaux, à en séparer les constituants sans les résoudre en leurs éléments. Il faut citer aussi l'étude microscopique des métaux qui a pris un développement tel qu'on en a fait une science à part, la métallographie microscopique, et qui conduit, par des moyens tout différents, aux mêmes résultats que l'analyse chimique immédiate, en donnant quelque chose de plus, la structure et la répartition physique des constituants.

Les procédés indirects consistent à étudier les différentes propriétés physiques des métaux, et à rapporter à des changements de constitution ou à des transformations des métaux toutes les anomalies observées dans les variations de ces propriétés. Les propriétés, que l'on a surtout étudiées à ce point de vue, sont les propriétés électriques et magnétiques, les chaleurs spécifiques, les coefficients de dilatation. L'une des principales difficultés que l'on rencontre dans cette étude provient de ce que les produits sidérurgiques sont toujours très complexes; il est à peu près

impossible d'éliminer complètement les divers éléments que nous avons signalés comme figurant normalement dans les produits sidérurgiques et d'obtenir, soit du fer rigoureusement pur, soit du fer allié à un élément déterminé, à l'exclusion de tout autre. Il faudra donc toujours une interprétation pour dégager des expériences, telles qu'on peut les exécuter, des conclusions relatives au rôle d'un élément particulier. Aussi n'a-t-on rien pu déduire de bien net de l'étude des alliages ferreux pris isolément, que l'on avait considérés tout d'abord, et n'est-on arrivé à classer les faits relatifs à ces alliages que lorsque l'étude des alliages métalliques plus simples eut permis de déterminer les lois générales applicables à tous les systèmes complexes de ce genre.

Nous résumerons d'abord les résultats qu'on peut considérer comme acquis, relativement à la constitution des alliages de fer et de carbone, en indiquant sommairement les procédés d'étude employés, et nous indiquerons ensuite comment viennent modifier cette constitution les principaux éléments autres que le fer et le carbone que l'on rencontre dans les produits sidérurgiques.

Combinaisons de fer et de carbone. — Le carbone se dissout facilement dans le fer en fusion, en proportion d'autant plus grande que la température est plus élevée. D'après Moissan, le fer liquide à 3500° dissout 40 pour 100 de carbone; sous cet état il est pâteux et ne coule pas lorsqu'on renverse le creuset. La courbe de fusibilité des alliages fer-

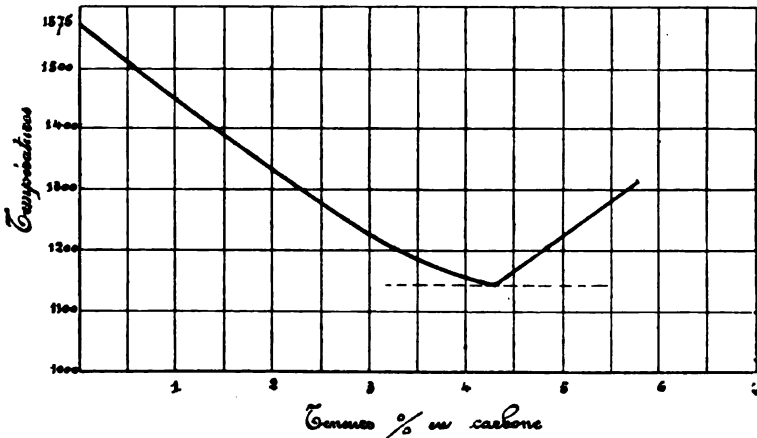


Fig. 1.

carbone est assez mal connue. D'après les plus récentes déterminations dues à Roberts-Austen^(*), elle présenterait la forme indiquée dans la figure 1.

Le point de fusion du fer étant à 1575°, la température de fusion s'abaisse quand la teneur en carbone augmente; le mélange

J. of the Iron and Steel Institute 56-1899. — ^(*) OSMOND ET WERTH. An. Min. (8)-8-6-1885. —

[G. CHARPY.]

eutectique contient environ 4,5 pour 100 de carbone et fond à 1150. Les mélanges plus riches en carbone commencent à se solidifier à une température plus élevée; il se sépare d'abord du graphite qui, en vertu de sa légèreté, tend à se rassembler à la surface du métal. On conçoit donc que, quelle que soit la proportion de carbone que l'on ait pu faire dissoudre dans le fer liquide, il soit difficile d'obtenir dans le produit solidifié une proportion de carbone supérieure à 4,5 pour 100. C'est ce qu'ont montré de nombreuses expériences, entre autres celles de Dick, Hochstätter et Riley⁽²⁾.

Dans la solidification des mélanges contenant moins de 4,5 pour 100 de carbone, il se sépare d'abord du fer, ou plutôt une solution solide contenant du fer et du carbone; la proportion de carbone qui se sépare ainsi à l'état combiné varie beaucoup avec la vitesse de refroidissement. Bakhuis-Roozeboom⁽⁴⁾ suppose que la solution solide contient environ 2 pour 100 de carbone, mais Moissan, en coulant dans l'eau froide du fer saturé de carbone à 3000°, a obtenu près de 4 pour 100 de carbone combiné.

Le carbone, comme nous l'avons déjà indiqué, existe dans les alliages de fer et de carbone, à l'état de graphite insoluble dans l'acide azotique chaud, et de carbone combiné, que l'on dose par différence entre le carbone total et le graphite. Chacune de ces variétés se subdivise elle-même en deux; on distingue souvent le graphite et le carbone graphitique de recuit (Ledebur); quant au carbone combiné, il comprend le carbone de cémentation ou carbone de carbure, et le carbone de trempe.

Le carbone graphitique de recuit se forme quand on réchauffe à une température suffisamment élevée un alliage assez riche en carbone, dans lequel une proportion élevée de carbone combiné a été maintenue par un refroidissement rapide. Il se forme avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée, entre 700 et 1200°. Aux basses températures, la réaction, très nette dans les fontes contenant du silicium, s'amorce très difficilement dans les alliages ne contenant que du fer et du carbone; mais, d'après Charpy et Grenet⁽⁵⁾, il suffit d'amorcer la réaction à une température élevée pour qu'elle se continue ensuite à basse température; il semble même qu'elle ne cesse que lorsque la totalité du carbone est transformée en graphite.

Le carbone graphitique de recuit ne se distingue pas du graphite au point de vue chimique. Comme ce dernier corps, il est insoluble dans l'acide azotique chaud et donne avec l'acide azotique et le chlorate de potasse la réaction de l'oxyde graphitique. Il se transforme en carbures d'hydrogène quand on chauffe le métal à 1000° dans un courant d'hydrogène (Forquignon)⁽⁶⁾, mais il en est de même du graphite proprement dit. La seule différence entre ces deux corps est dans leur aspect physique, et provient de leur mode de formation. Le graphite, formé pendant la

⁽²⁾ Hoop. J. of the Iron and Steel Institute 64-116-1902. — ⁽⁴⁾ OSMOND, Contribution à

solidification de la fonte, se présente sous forme de paillettes d'apparence cristalline, le carbone graphitique de recuit, formé au milieu d'un corps solide, se présente sous forme d'une poudre très ténue.

Carbure de fer ou cémentite. — On a admis depuis fort longtemps l'existence dans les alliages ferreux d'un ou quelquefois de plusieurs carbures de fer définis, mais les différents expérimentateurs leur attribuaient des formules très différentes. D'après les travaux les plus récents, il semble établi actuellement qu'il existe dans les alliages de fer et de carbone un seul carbure défini, répondant à la formule Fe^3C . Cette formule a été établie nettement pour la première fois par Abel⁽⁷⁾ qui séparait le carbure des fontes et aciers en employant comme dissolvant un mélange d'acides sulfurique et chromique. Arnold et Read⁽⁸⁾ en dissolvant le fer au moyen d'un courant électrique faible ont obtenu également le corps Fe^3C et ont signalé qu'il se présente sous deux formes ayant même composition chimique; savoir : 1° des grains microscopiques ou des lamelles extrêmement fines formant une poudre grise et 2° des cristaux plus ou moins développés. Arnold et Read signalent aussi qu'il y a toujours une différence entre la proportion de carbone que l'on peut doser dans un métal et celle que l'on peut séparer à l'état de carbure. Cette perte, plus grande dans les aciers trempés que dans les aciers recuits et dans les aciers durs que dans les aciers doux, n'est jamais nulle, quel que soit le métal sur lequel on opère.

Moissan⁽⁹⁾ a retiré le carbure Fe^3C d'une fonte obtenue en saturant du fer de carbone à 3000° et le coulant dans l'eau. Ce métal était traité par des solutions acides étendues et le résidu de l'attaque lavé avec l'acide azotique fumant.

Mylius, Forster et Schöne⁽¹⁰⁾ enfin, qui ont repris longuement l'étude des carbures contenus dans les fontes et aciers, et ont comparé les différentes méthodes de préparation, concluent également à l'existence du carbure Fe^3C . Ils recommandent, pour séparer ce produit, l'attaque des métaux par les acides très étendus, les acides organiques en particulier, et signalent l'intérêt qu'il y a à opérer à l'abri de l'air, pour éviter toute oxydation. Le carbure de fer s'oxyde, en effet, au contact de l'air quand il est humide.

On peut donc considérer comme définitivement établi qu'il peut se former dans les fontes et aciers un carbure défini correspondant à la formule Fe^3C . Ce corps, qu'on désigne souvent sous le nom de *cémentite*, se rencontrera surtout dans les fontes blanches et dans les aciers très carburés non trempés. Mais, en raison des difficultés très réelles que présente sa séparation, on n'a jusqu'à présent aucune donnée quantitative tout à fait certaine sur la façon dont varie la proportion de carbure contenue dans les aciers et les fontes avec la teneur en carbone et avec le traitement calorifique appliqué à ces produits.

l'étude des alliages métalliques (publié par la Société d'Encouragement pour l'Industrie

Diverses recherches ont été effectuées aussi pour déterminer l'état de combinaison du carbone dans les aciers d'après la nature des carbures d'hydrogène qui se dégagent quand on attaque les métaux par les acides.

Campbell⁽¹¹⁾, sans considérer ces recherches comme terminées, conclut que, pour expliquer la formation des divers carbures obtenus, il faut au moins admettre l'existence de divers états de condensation du carbure de fer Fe^5C , de la forme $Fe^{3n}C^n$. L'attaque des divers états de condensation du carbure de fer donnerait des carbures d'hydrogène plus ou moins condensés ou appartenant à différentes séries.

Carbone de trempe. — Faraday avait remarqué, dès 1822, que le résidu charbonneux de la dissolution de l'acier dans un acide n'était pas le même suivant que l'acier était trempé ou non. Eggertz, puis Carnot et Spencer avaient signalé que la méthode de dosage colorimétrique du carbone par dissolution dans l'acide azotique ne donnait pas de bons résultats si les aciers étaient trempés plus ou moins énergiquement. La coloration de la liqueur, fournie par un acier trempé, est notablement moindre que celle de la liqueur produite par la dissolution du même acier recuit. Un acier trempé accuserait donc à l'essai Eggertz une teneur en carbone inférieure à celle qu'il contient réellement. Osmond et Werth⁽¹²⁾ ont montré que l'action de l'acide azotique sur un acier varie suivant que cet acier est trempé ou non. Pour interpréter ce phénomène, ils ont supposé que le carbure de fer, contenu dans l'acier, se dissocie quand on chauffe le métal à une température suffisamment élevée. Si à ce moment on refroidit brusquement le métal en le trempant, le carbone ne peut se recombinaison au fer pour former à nouveau du carbure, et reste à l'état de carbone libre, amorphe, disséminé ou dissous dans le fer. C'est ce carbone libre, *carbone de trempe*, qui serait oxydé à froid par l'acide azotique et ne serait pas dosé par conséquent dans l'essai Eggertz. Le carbone de trempe est donc défini par l'écart entre les indications fournies par la méthode Eggertz sur un acier trempé et sur le même acier recuit. Si un acier trempé indique à l'essai Eggertz une teneur en carbone de 0,40, alors que sa teneur exacte est de 0,60, on dira que l'acier contient 0,20 pour 100 de carbone de trempe.

Cette définition suffit pour évaluer numériquement des teneurs en carbone de trempe, mais ne nous apprend rien sur la nature de ce corps. On peut supposer avec Osmond et Werth que c'est du carbone amorphe provenant de la dissociation du carbure de fer; Hogg⁽¹³⁾ admet que les aciers trempés contiennent un carbure de composition inconnue qui se décompose au contact de l'acide azotique froid; Sauveur a émis l'idée que les faits observés peuvent s'interpréter suffisamment en admettant que la trempe maintient la cémentite Fe^5C dans un état d'extrême division physique.

En résumé, les recherches d'ordre chimique sur les alliages de fer et

Nationale). — ⁽¹⁵⁾ STEAD. J. of the Iron and Steel Institute, 1902. — ⁽¹⁶⁾ CHARPY. Appareils

de carbone nous apprennent que le carbone peut exister dans ces alliages : 1° sous forme d'un corps présentant tous les caractères chimiques du graphite et pouvant se former soit pendant la solidification, soit par recuit subséquent ; 2° sous forme d'un carbure défini, Fe^3C , ou de polymères de ce carbure ; 3° sous une forme encore mal déterminée et appelée carbone de trempe qui peut être soit du carbone libre, soit un carbure différent de Fe^3C , soit même un état de condensation particulier de Fe^3C .

Ces études chimiques n'ont d'ailleurs pas été poussées bien loin ; elles n'ont sûrement pas encore fourni tous les résultats qu'on peut en attendre.

Étude micrographique de l'acier. — Rappelons d'abord brièvement quelle est la technique adoptée dans l'étude micrographique des métaux. Les échantillons à examiner doivent d'abord être soigneusement polis. Après y avoir pratiqué une face plane au moyen d'une machine-outil, on fait disparaître toute irrégularité de surface en employant d'abord des limes ou des meules de plus en plus fines, puis des papiers d'émeri de plus en plus fins ; enfin, on achève le polissage au moyen de poudres spécialement préparées par lévigation, de façon à éliminer tout grain susceptible de produire une rayure ; on emploie dans ce but, soit la potée d'émeri, soit le colcothar, l'oxyde de chrome, l'alumine précipitée, etc....

Le polissage suffit déjà, dans un certain nombre de cas, à faire apparaître en relief les éléments les plus durs du métal ; mais, le plus souvent, on a recours à l'action d'un réactif chimique qui, attaquant inégalement les constituants, permet de les différencier les uns des autres.

Dans l'étude micrographique de l'acier, les réactifs les plus usités sont l'acide azotique étendu et la teinture d'iode. On obtient aussi d'excellents résultats avec une solution alcoolique d'acide picrique.

Les réactifs n'agissant pas toujours d'une façon parfaitement uniforme sur les différents points de la surface, on a quelquefois avantage à continuer le polissage en même temps que l'on effectue l'attaque. Osmond⁽¹⁴⁾ a recommandé la méthode qu'il a appelée le polissage-attaque et qui consiste à polir le métal en le frottant sur du parchemin en même temps qu'on le soumet à l'action d'un réactif ; Osmond emploie une décoction de bois de réglisse, mais on peut aussi obtenir de bons résultats avec des liquides mieux définis chimiquement, tels que les solutions étendues de sels ammoniacaux.

On peut aussi utiliser, comme réactif, l'oxygène de l'air à une température suffisamment élevée. Quand on chauffe graduellement un échantillon de métal poli, les colorations dues à la formation d'oxyde se développent successivement sur les différents constituants suivant qu'ils sont plus ou moins oxydables. Ce procédé, préconisé d'abord pour les alliages

pour l'examen microscopique des corps opaques. Revue Générale des Sciences pures et

de cuivre, sur lesquels il donne de magnifiques résultats, a été appliqué avec succès à l'acier par M. Stead ⁽¹⁵⁾.

L'échantillon, ainsi préparé, est examiné au moyen d'un microscope muni d'un dispositif spécial pour l'éclairage des corps opaques. Ce dispositif consiste généralement en un prisme à 45° couvrant une partie de la surface de l'objectif et renvoyant un faisceau de lumière suivant l'axe du microscope ⁽¹⁶⁾.

L'examen microscopique d'un échantillon de métal poli permettra quelquefois de distinguer certains constituants qui ont une couleur différente de celle de la masse; mais, le plus souvent, il faudra avoir recours à l'attaque chimique qui mettra en évidence des parties claires et des parties sombres. Ces dernières sont celles qui ont été attaquées ou colorées par le réactif employé. La définition d'un constituant microscopique sera donc donnée en général par sa forme et son degré de résistance à un certain mode d'attaque chimique. Il sera donc nécessaire, en général, d'employer successivement plusieurs réactifs, car on conçoit facilement que, dans un corps qui contient trois constituants, un réactif en attaque un et laisse intacts les deux autres que l'on serait ainsi amené à confondre. Si l'on se propose de définir chimiquement ces constituants, il faudra comparer les résultats de l'examen micrographique à ceux de l'analyse chimique et chercher comment varie la proportion de tel constituant quand on fait varier la composition chimique d'une façon déterminée. Cette étude peut même prendre un caractère quantitatif si, comme l'a proposé M. Albert Sauveur, on mesure au moyen du planimètre la surface occupée sur une coupe microscopique par un constituant déterminé, ce qui revient à déterminer la proportion de ce constituant dans le corps examiné.

Les premières recherches sur l'étude microscopique de l'acier sont dues à Sorby ⁽¹⁷⁾ et datent de 1864.

Sorby distingue trois constituants dans les aciers recuits. Ces constituants sont aujourd'hui désignés assez généralement sous les noms de *ferrite*, *cémentite*, et *perlite*.

La *ferrite* est formée par des grains cristallins de fer à peu près pur; la *cémentite* correspond au carbure de fer, Fe^3C ; la *perlite*, enfin, ou constituant perlé de Sorby, est formée par des lamelles très fines, alternées de cémentite et de ferrite; quelquefois, à la place de lamelles, ce sont des grains mélangés de ferrite et de cémentite.

Sorby a signalé que les aciers, à faible teneur en carbone, sont formés de grains de ferrite entourés de perlite, ce dernier élément augmentant en même temps que la teneur en carbone. Dans les métaux contenant plus de 1 pour 100 de carbone, la perlite entoure des grains de cémentite, ces grains devenant plus grands et plus nombreux quand la teneur en carbone augmente. Les alliages contenant de 0,7 à 1 pour 100 de

appliquées. — ⁽¹⁷⁾ SORBY. Sheffield literary and philosophical Society. 1864; J. of the

carbone sont formés par de la perlite à peu près pure, c'est-à-dire ne présentant ni ferrite ni cémentite en excès.

En examinant les aciers trempés, Sorby a trouvé qu'ils présentent une texture sensiblement homogène; il les regarde comme formés par un constituant unique, très dur, qu'il appelle « le constituant perlé non cristallisé », il signale que, dans les aciers riches en carbone, il reste parfois au milieu de ce constituant des grains de cémentite peu développés.

Les fontes blanches sont formées de cémentite en excès et de perlite, ou du constituant dur des aciers trempés. Dans les fontes grises, on distingue facilement le graphite mélangé avec de la ferrite et de la perlite.

Les résultats obtenus par Sorby ont été complètement vérifiés par toutes les recherches ultérieures et forment, encore aujourd'hui, la majeure partie de ce que nous savons sur la texture microscopique des aciers.

Osmond et Werth, dans leur théorie cellulaire de l'acier⁽¹⁵⁾, ont interprété de façon différente des observations microscopiques. Ils considèrent l'acier comme formé de cellules (probablement les grains de ferrite entourés de perlite), mais cette théorie semble complètement abandonnée aujourd'hui et l'on est revenu à la conception de Sorby, cherchant à déterminer dans les métaux des constituants chimiquement définis.

Parmi les études effectuées récemment sur la structure microscopique de l'acier, plusieurs ne se rapportent qu'indirectement au problème de la constitution de l'acier et ont plutôt pour but de déterminer les structures correspondant soit à diverses qualités, soit à divers traitements thermiques de l'acier. La plus importante est due à Stead⁽¹⁶⁾ qui a démontré les variations de texture de l'acier et notamment de l'acier doux avec le traitement thermique. Stead en particulier a établi que les grains de ferrite qui forment l'acier doux pouvaient se développer considérablement, au point d'acquérir des dimensions de plusieurs millimètres, par recuit à des températures peu élevées, 600 à 700°, et que cette cristallisation conférait à l'acier une grande fragilité.

Osmond a consacré d'importants mémoires à la constitution de l'acier. En dehors des constituants décrits par Sorby, il en admet d'autres qui se rencontrent surtout dans l'acier trempé et qui, d'ailleurs sont assez imparfaitement définis.

Osmond appelle *martensite* le constituant dur qui, d'après Sorby, forme les aciers trempés; il a montré que ce constituant n'est pas complètement amorphe et laisse voir dans certaines conditions d'attaque des sortes de stries ou de fibres orientées parallèlement aux trois côtés d'un triangle équilatéral. Il admet, de plus, l'existence des constituants suivants :

Iron and Steel Institute, 1887. — (16) STEAD. J. of the Iron and Steel Institute 53-145-1898.

La *sorbite* formerait, dans quelques cas, les lamelles douces de la perlite qui, dans certaines conditions, se colore par les réactifs, ce qui indiquerait qu'elles contiennent du carbone; la *sorbite* serait donc de la ferrite contenant une faible proportion de carbone dissous, proportion non définie d'ailleurs, car Osmond parle de perlite formée de « deux sorbites inégalement colorées ».

La *troostite* formerait des bandes interposées entre la martensite et la ferrite dans les aciers mi-durs trempés incomplètement, « la troostite est une forme de transition entre le fer doux et l'acier trempé ».

Enfin, Osmond a encore admis l'existence d'un autre constituant des aciers trempés, l'*austénite*, qui se produirait en trempant, dans l'eau très froide, des aciers très carburés chauffés à haute température, et aurait pour principale caractéristique d'être notablement moins dure que la martensite.

L'austénite, la martensite, la troostite, la sorbite, ne sont pas, à proprement parler, des constituants; d'après Osmond lui-même, ce sont « des étapes, partiellement immobilisées à la température ordinaire, que parcourent les fers carburés » en passant de l'état complètement trempé à l'état complètement recuit.

Il n'existe donc, comme constituants microscopiques des alliages fer-carbone nettement caractérisés, que ceux définis par Sorby, la ferrite et la cémentite, et le mélange des deux appelé perlite, plus toute une gamme de produits intermédiaires, d'apparence homogène, donnant, dans les conditions indiquées au paragraphe précédent, une proportion plus ou moins grande de carbone de trempe, mais sur la constitution chimique desquels on n'a aucune donnée.

Étude physique des transformations des fers et aciers.

— Gore⁽¹⁹⁾ remarqua, en 1869, qu'un fil d'acier chauffé à haute température et abandonné à lui-même ne se refroidissait pas régulièrement, mais subissait une variation brusque de longueur, semblant correspondre à un dégagement de chaleur avant d'arriver au rouge sombre. Ce dégagement de chaleur, étudié depuis par Barrett⁽²⁰⁾ et d'autres, constitue le phénomène de la *recalescence*. Il est l'indice d'une transformation que l'on a cherché à étudier par des méthodes plus précises. Ces méthodes consistent en général à déterminer la variation avec la température d'une propriété physique; il faut citer à part la méthode qui consiste à suivre la vitesse d'échauffement et de refroidissement et à déduire des variations brusques de cette vitesse les absorptions ou dégagements de chaleur produits dans les aciers.

Essais par la méthode du refroidissement. — Le procédé indiqué par F. Osmond⁽²¹⁾ consiste à employer le pyromètre thermo-électrique Le Châtelier dont la soudure est serrée entre deux fragments du métal à étudier; on chauffe le métal au moyen d'un four à gaz et on le laisse

— (19) GORE. Proc. Roy. Soc. 17-265-1869. — (20) BARRETT. Ph. Mag. 46-472-1875. —

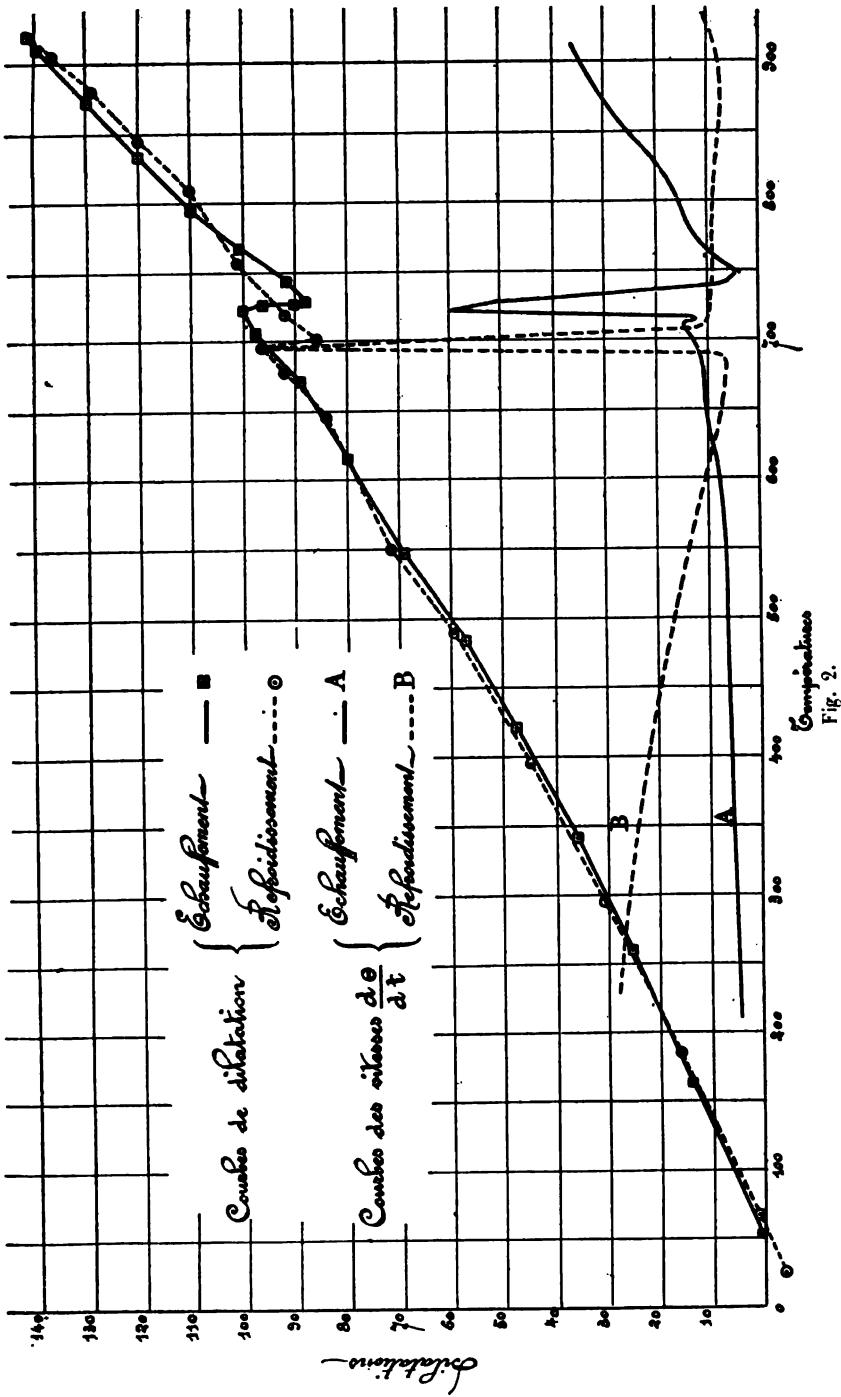


Fig. 2.

[G. CHARPY.]

refroidir en notant les durées qui s'écoulent entre des intervalles égaux de température.

On représente graphiquement le résultat de l'observation en portant en ordonnées les temps qui s'écoulent pour parcourir un intervalle de température déterminé et en abscisses les températures. On obtient ainsi des courbes telles que celles de la figure 2. Les pointes formées à certaines températures indiquent qu'à ces températures le refroidissement a subi un ralentissement qui doit correspondre à un dégagement de chaleur.

Cette méthode a subi de nombreuses modifications de détail, qui rendent l'observation plus ou moins commode, mais ne changent pas notablement les résultats. Il faut citer cependant la méthode de Roberts-Austen⁽²¹⁾ dans laquelle les deux soudures du pyromètre sont placées l'une dans le métal à étudier, l'autre dans un métal ne présentant pas d'anomalies de refroidissement, tel que le platine, et chauffé à côté du premier. Les déviations du galvanomètre indiquent ainsi les différences de température entre les deux métaux, différences qui s'accroissent lorsque l'un des métaux donne lieu à un phénomène thermique anormal.

Par cette méthode, on observe divers dégagements de chaleur à des températures que l'on désigne habituellement sous le nom de points critiques.

On observe d'abord très nettement dans les alliages de fer et de carbone un dégagement brusque de chaleur qui se produit un peu au-dessous de 700°, et dont l'intensité, très faible dans les aciers peu carburés, augmente avec la proportion de carbone, atteint un maximum pour la teneur en carbone de 0,90 environ et diminue ensuite si le carbone (combiné) continue à augmenter.

Ce point critique, qui correspond au phénomène de la *recalescence*, est désigné par la notation a_1 . C'est le seul qui se présente dans les aciers à teneur moyenne en carbone.

Dans les aciers à faible teneur en carbone, on observe d'autres points critiques, moins bien marqués en général. Cependant, dans les métaux qui se rapprochent le plus du fer pur, on observe nettement un dégagement de chaleur vers 880°; quand la teneur en carbone augmente, il semble que ce point critique, que l'on désigne par la notation a_2 , s'abaisse graduellement et vienne se confondre avec a_1 .

On observe aussi dans les aciers très doux (moins de 0,3 de carbone) un point critique beaucoup moins net et qui semble s'étaler sur un grand intervalle de température de part et d'autre de 740°; on le désigne par la notation a_3 .

En dehors de ces trois points a_1 , a_2 , a_3 , il en a été signalé d'autres. Le Dr Ball⁽²²⁾ a observé un point critique à une température de 1140° environ; Arnold⁽²³⁾ a signalé vers 950° un point qu'il attribue, il est vrai, à la présence du soufre dans le métal, et, au lieu d'un point a_4 étalé

⁽²¹⁾ OSMOND. Mémorial de l'Artillerie de Marine 15-573-1887; 19-1-1891. — ⁽²²⁾ BALL. J.

de part et d'autre de 740° , il a observé deux points, l'un à 717° , l'autre à 755° . Roberts-Austen a obtenu dans la plupart des aciers un point vers 600° et dans le fer électrolytique des points vers 580° , 490° et 260° , qu'il attribue à la présence de l'hydrogène.

Dans les aciers durs, contenant plus de 0,9 de carbone, on observe, outre le point de 700° , un deuxième point, très peu accentué, à une température d'autant plus élevée que la teneur en carbone est plus forte.

Quand on cherche à résumer tous ces résultats, on voit que le fait qui se dégage le plus nettement est l'existence du dégagement de chaleur de la recalescence, qui paraît lié à la teneur en carbone. D'autres transformations existent certainement, mais il est difficile de les localiser aussi nettement et de séparer la part qui revient dans leur existence aux impuretés toujours contenues dans le fer. On a souvent publié que le fer pur présentait deux points critiques, savoir : a_1 vers 740° , a_2 vers 880° ; en

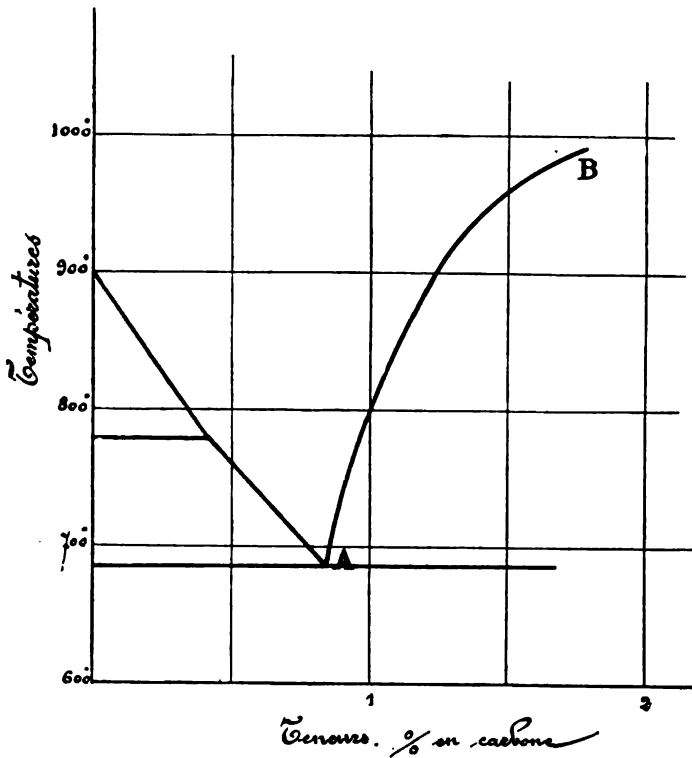


Fig. 3.

fait on n'a jamais obtenu de fer pur. Osmond a observé ces deux points sur du fer électrolytique, mais ce fer électrolytique contenait 0,08 de carbone et d'autres impuretés. Roberts-Austen a également opéré

of the Iron and Steel Institute, 1890. — (23) ARNOLD. J. of the Iron and Steel Institute,

[G. CHARPY.]

sur du fer électrolytique dont il ne donne pas l'analyse: il a obtenu 5 points, dont 2 correspondent, il est vrai, à α_2 et α_3 ; il attribue les autres à l'hydrogène, car ils disparaissent après chauffage dans le vide et reparaissent après chauffage dans l'hydrogène, mais les chauffages qui font disparaître les points inférieurs, atténuent considérablement, d'après Roberts-Austen, les points de 780 et 740°; on ne peut donc considérer ces points comme complètement indépendants des impuretés.

Roberts-Austen a résumé ses recherches, les plus récentes et les plus étendues sur ce sujet, dans le diagramme reproduit dans la figure 5, diagramme qui a servi de base à la plupart des discussions récentes sur la constitution de l'acier. Il faut faire remarquer cependant qu'il n'y a pas un point critique α_2 , mais bien une transformation qui se produit dans un intervalle de température étendu et d'ailleurs mal défini par les expériences de refroidissement, la ligne horizontale, tracée sur la figure, interprète donc mal le phénomène observé.

Étude des propriétés physiques. — Les propriétés physiques des aciers qui ont été étudiées à diverses températures et donnent des indications relativement aux transformations des aciers sont : les propriétés magnétiques; la résistance électrique; la thermo-électricité; la dilatation.

Résistance électrique. — La variation de la résistance électrique de l'acier en fonction de la température a été étudiée d'abord par Hopkinson⁽²⁴⁾ qui a trouvé qu'à une certaine température, la courbe, représentant les résistances en fonction de la température, subissait un changement brusque de direction; la température de cette transformation était de 855° pour un acier très doux et de 812° pour un acier à 0,72 de carbone.

H. Le Châtelier trouve que, pour le fer, la transformation de 850°, difficilement visible par la méthode du refroidissement, est au contraire très nettement accusée par la méthode électrique. Cette transformation existerait dans les aciers comme dans le fer doux. Au contraire, la transformation de 740° et celle de la recalescence se font à peine sentir sur la résistance électrique.

Boudouard⁽²⁵⁾ a récemment consacré un important travail à l'étude des résistances électriques à diverses températures, en multipliant les précautions expérimentales. L'ensemble des résultats obtenus établit d'abord la parfaite réversibilité des transformations à l'échauffement et au refroidissement. La courbe de variation de la résistance électrique, en fonction de la température, subit un changement de direction quand on arrive à la température de 700° environ où commencent les transformations. Il se produit alors des transformations nettement progressives et embrassant un certain intervalle de température, puis, à une température qui correspond à celle du point critique α_2 , la courbe de variation de la résistance prend une forme sensiblement rectiligne et peu inclinée sur l'axe des températures.

1894. — (24) HOPKINSON. Ph. Mag. 47-158-1889-1890. — (25) BOUDOUARD. Bulletin So-

Propriétés magnétiques des aciers. — La variation des propriétés magnétiques du fer a été étudiée d'abord par Hopkinson ⁽²⁴⁾ qui a trouvé une transformation magnétique vers 770°. Curie ⁽²⁷⁾ a étudié également des échantillons de fer dont il ne donne malheureusement pas la composition, mais qui étaient certainement très peu carburés; il conclut que « l'examen des courbes montre qu'il n'y a pas une température déterminée pour laquelle le fer se transforme. D'une manière générale, l'intensité d'aimantation baisse d'abord lentement, puis de plus en plus vite quand la température s'élève et la chute du magnétisme atteint son maximum de vitesse vers 740° ou 750°; les courbes ont alors un point d'inflexion. L'expression *température de transformation magnétique* du fer, qui est d'un usage très commode, a donc une signification un peu vague ».

Les essais magnétiques de P. Curie ont montré une transformation brusque et très nette vers 1280°, c'est-à-dire sensiblement à la température où le D^r Ball avait signalé un dégagement de chaleur.

Thermo-électricité des aciers. — La mesure de la force électromotrice à différentes températures d'une pile thermo-électrique formée par un acier et un métal non transformable, tel que le platine, a été employé comme moyen d'étude des transformations par Osmond et Bayard ⁽²⁸⁾, et plus récemment par Belloc ⁽²⁹⁾.

Belloc conclut de ses essais que la courbe, représentant en fonction de la température les valeurs de $\frac{dE}{dt}$ pour un couple acier-platine, présente toujours 1° un minimum commun à tous les couples, vers 580°; 2° un maximum dont la position change avec la teneur en carbone, qui varie de 680 à 820° et coïncide sensiblement avec le point a_3 de la courbe de refroidissement; 3° un minimum correspondant à une température différant de celle du maximum de 120° environ.

D'autre part, Belloc conclut de l'étude des cycles thermo-électriques que « le fer et les aciers sont le siège de transformations isomériques qui s'opèrent dans un intervalle de températures s'étendant de 700 à 1250° ».

Les essais de Belloc ont fait voir combien sont importantes les variations de composition des aciers chauffés soit dans le vide soit dans les gaz supposés inertes. La décarburation intense, qui se produit dans les couches superficielles de fragments d'acier chauffés, peut modifier grandement les résultats des mesures faites sans tenir compte de cette particularité.

Dilatation. — La dilatation des aciers aux températures élevées a été étudiée par Svedelius, par H. Le Châtelier ⁽³¹⁾, par Charpy et Grenet ⁽³²⁾.

D'après ces derniers observateurs, il se produit vers 700°, dans les alliages fer-carbone, une contraction brusque dont l'amplitude augmente

ciété Encouragement. 440-1905. — ⁽²⁷⁾ CURIE. Thèse de Doctorat, Gauthier-Villars, 1895.

avec la teneur en carbone, atteint un maximum pour la teneur de 0,85 environ, et décroît ensuite.

Après la transformation brusque de 700°, il se produit dans les aciers à moins de 0,85 de carbone une transformation graduelle, correspondant à une contraction pour les aciers à moins de 0,85 de carbone, à une dilatation pour les aciers à plus de 0,85 de carbone, et dont la limite ne peut être fixée avec quelque précision, par la méthode dilatométrique, que pour les aciers doux.

La contraction brusque de 700° correspond au point critique α_1 de la méthode calorimétrique; la fin de la transformation graduelle paraît correspondre au point α_2 de la méthode calorimétrique; aucune particularité de la courbe de dilatation ne peut servir à définir la position d'un point intermédiaire α_3 .

Les transformations des aciers ne contenant que du carbone sont réversibles et se produisent aux mêmes températures à l'échauffement et au refroidissement, à condition que les variations de température soient très lentes.

Hypothèses relatives à la constitution des combinaisons fer-carbone. — Diverses hypothèses ont été mises en avant pour interpréter les résultats que l'on vient de rappeler, ainsi que les variations notables de propriétés que subissent les aciers quand on les trempe, c'est-à-dire quand on les refroidit brusquement après les avoir chauffés à une température supérieure à la température de transformation.

Nous ne signalerons que les plus récentes.

Osmond et Werth admettaient dans leur théorie cellulaire de l'acier que le carbure de fer se dissociait au moment de la recalescence en fer et carbone qui se dissolvait dans le fer et gardait cet état sous l'influence d'un refroidissement brusque, produisant ainsi le *carbone de trempe*.

L'hypothèse la plus répandue aujourd'hui, qui a été développée principalement par Bakhuis Roozeboom⁽⁸⁾ consiste à admettre que c'est le carbure de fer qui se dissout dans le fer, sans se dissocier.

Dans cette hypothèse, l'acier, au-dessus de la température de la recalescence, forme une solution solide homogène. Si on laisse refroidir cette solution, il se sépare à un certain moment des cristaux soit de fer (ferrite), soit de carbure de fer (cémentite), suivant que la teneur en carbone est plus ou moins élevée; la composition de la solution varie ainsi jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à la composition du mélange eutectique de fer et de carbure de fer. Ce mélange eutectique se résout alors brusquement en ses éléments, qui se séparent sous forme de fines lamelles, comme tous les mélanges eutectiques, et forme ainsi la perlite. La résolution du mélange eutectique serait la cause du phénomène de la recalescence: il se produit au point α_1 ; le point α_2 correspondrait à la fin de la dissolution ~~de la ferrite ou de la cémentite en excès à température ascendante, au~~

— (8) OSMOND et BAYARD. Mémorial de l'Artillerie de Marine, 1887. — (9) BELLOC. Thèse

commencement de la séparation de ces corps à température descendante. Cette hypothèse interprète bien la plupart des faits observés et résumés plus haut. Osmond admet en outre qu'il se produit au point a_2 une transformation allotropique du fer, qui serait à l'état α au-dessous de a_2 et à l'état β au-dessus de a_2 ; cette hypothèse n'est nécessaire que pour expliquer l'existence du point critique a_2 dans le fer pur, existence assez incertaine, d'après les observations que nous avons résumées plus haut. L'hypothèse de la dissolution du carbure de fer dans une modification du fer se produisant à la température du point a_2 paraît suffisante pour interpréter tous les autres faits observés. La variation considérable que produit la trempe dans les propriétés des divers aciers se conçoit assez bien si l'on admet que le refroidissement brusque maintient l'acier à l'état de solution solide qu'il présente à haute température. Suivant que cette solution solide serait maintenue plus près de son état initial ou aurait subi au contraire un commencement de résolution, on aurait les apparences microscopiques différentes dénommées austénite, martensite, troostite, etc., états intermédiaires entre la perlite et la solution solide. Il est naturel d'admettre que cette solution solide et les états intermédiaires obtenus soit par trempe incomplète, soit par un recuit consécutif à la trempe, présentent des propriétés très différentes de celles de l'acier.

André Le Châtelier⁽³⁵⁾ a émis l'idée que la variation des propriétés mécaniques de l'acier, produite par la trempe, pouvait s'expliquer sans recourir à l'hypothèse de l'immobilisation par le refroidissement brusque d'une modification physico-chimique de l'acier; les effets de la trempe seraient dus à l'écroutissage qui se produit dans le métal par suite de la variation de volume qui correspond à la transformation, écroutissage intense quand la transformation se produit alors que les parties extérieures de l'acier sont déjà complètement refroidies par la trempe. Il semble bien que cette influence purement mécanique de la trempe peut être au moins dans un certain nombre de cas une des principales causes de la variation des propriétés mécaniques de l'acier. Charpy et Grenet⁽³²⁾ ont montré en effet que, si une trempe extrêmement énergique modifie le coefficient de dilatation de l'acier, ce qui semble indiquer que l'acier trempé peut conserver au moins partiellement l'état de solution solide qu'il avait à chaud, le coefficient de dilatation n'est aucunement modifié par des trempes plus modérées, qui augmentent cependant beaucoup la résistance mécanique. Dans ce dernier cas, l'augmentation de résistance paraît devoir être attribuée à l'écroutissage produit par la transformation.

En résumé, les principaux faits, observés relativement à la constitution des alliages fer-carbone, peuvent s'interpréter de la façon suivante : Les alliages de fer et de carbone contenant moins de 0,9 pour 100 de carbone sont formés, quand ils sont recuits, par des grains de fer à peu près purs (ferrite), entourés de perlite; la proportion de ce dernier constituant

de Doctorat. Gauthier-Villars. 1905. — ⁽³¹⁾ H. LE CHÂTELIER. Contribution à l'étude des alliages

augmente avec la teneur en carbone et forme à peu près la totalité du métal à 0,9 pour 100 de carbone. Quand on élève la température graduellement, il se produit à 700° une absorption de chaleur, la perlite s'homogénéise et produit une solution solide ; si la température continue à s'élever, la ferrite en excès se dissout graduellement et le métal devient complètement homogène au-dessus d'une température (a_3) d'autant plus élevée que la teneur en carbone est plus faible. Par un refroidissement brusque on peut maintenir partiellement l'état correspondant à la température à laquelle était chauffé le métal, surtout dans les parties extérieures, on maintient certainement les constituants à un état de division extérieure, et l'on produit sur le métal un écrouissage énergique, toutes causes qui peuvent, suivant les circonstances, avoir une influence prépondérante, et qui tendent à modifier les propriétés du métal dans le même sens, augmentation de la résistance et diminution de la malléabilité.

Les alliages de fer et de carbone, contenant plus de 0,9 pour 100 de carbone, sont formés, quand ils sont recuits, de cristaux de carbure de fer (cémentite) enveloppés de perlite dont la proportion diminue quand la teneur en carbone augmente. Quand on chauffe le métal on obtient encore, à 700°, l'homogénéisation de la perlite, et, au-dessus, la dissolution graduelle de la cémentite. La trempe agit encore comme sur les aciers moins riches en carbone.

Cette constitution est aussi bien celle des aciers durs que celle des fontes blanches ; mais, quand la teneur en carbone devient très élevée, la cémentite tend de plus en plus à se dédoubler en formant du graphite, sous l'influence d'une élévation de température, et l'on peut obtenir des mélanges fer et carbone dans lesquels ce dernier élément est partiellement ou même totalement à l'état de graphite. Il paraît même probable que le mélange fer-graphite est l'état le plus stable des alliages fer-carbone.

État des éléments autres que le fer et le carbone contenus dans les produits sidérurgiques. — Les éléments, autres que le carbone qui se trouvent mélangés au fer dans les produits sidérurgiques, peuvent s'allier soit au fer, soit au carbure de fer, soit entre eux et donner des complexes très variés suivant leur teneur et suivant le traitement thermique subi par le métal. Les données que l'on a sur ce sujet sont encore assez incomplètes.

Silicium. — Le silicium peut former, avec le fer, différents composés ; on a signalé Fe^2Si , Fe^3Si^2 , $FeSi$, $FeSi^2$; dans les ferro-siliciums riches, préparés au four électrique, Lebeau a pu isoler le composé Fe^2Si ⁽³⁴⁾. Dans les produits sidérurgiques ordinaires, il semble que le silicium est à l'état de $FeSi$; Carnot et Goutal ⁽³⁵⁾ ont retiré ce composé de diverses fontes et ferro-siliciums ; si le ferro contient du manganèse, on y trouve un siliciure double de fer et de manganèse et mieux, si la proportion de

manganèse est assez élevée, tout le silicium paraît passer à l'état de siliciure de manganèse.

Le silicium semble exister dans les aciers à l'état de solution solide dans le fer ; l'aspect microscopique des aciers contenant 2 à 5 pour 100 de silicium est exactement le même que celui des aciers au carbone de même teneur en carbone. Le silicium agit sur le carbone de l'acier dont il facilite beaucoup la séparation à l'état de graphite. On a observé depuis fort longtemps que les fontes grises, dans lesquelles il se sépare du graphite au moment de la solidification, contiennent une proportion élevée de silicium. Moissan a publié des expériences concluantes sur ce sujet ⁽³⁴⁾. Le silicium facilite aussi la séparation du carbone à l'état de graphite par recuit. D'après Charpy et Grenet ⁽⁵⁾ la séparation du graphite par recuit commence à une température d'autant plus basse et se produit avec une vitesse d'autant plus grande à température déterminée que la teneur en silicium est plus forte.

Phosphore. — Divers phosphures de fer ont été signalés, mais il semble que le seul que l'on ait rencontré dans les produits sidérurgiques soit le phosphure Fe^3P . Ce corps a été isolé dans les fontes par Léopold Schneider et par Carnot et Goutal ⁽³⁵⁾. Ces derniers expérimentateurs ont vérifié que les résidus retirés des aciers, soit recuits, soit trempés, avaient la même composition. La trempe ne modifie donc pas l'état de combinaison du phosphore et du fer.

Suivant Stead ⁽¹⁵⁾ le phosphore existe dans les aciers doux à l'état de solution solide tant que la teneur ne dépasse pas 1,70 pour 100. L'aspect microscopique n'est pas modifié sensiblement par le phosphore, mais les grains deviennent beaucoup plus volumineux et subissent moins facilement des variations de dimensions par le traitement thermique. C'est là une première raison pour que le métal phosphoreux soit plus fragile. De plus, quand la teneur en carbone augmente, la proportion de phosphore, qui peut rester dissous dans le fer, diminue considérablement et il tend à se séparer du phosphure de fer qui forme une sorte de liséré autour des grains et constitue une surface de faiblesse. Le phosphure de fer, comme le carbure de fer, peut donc se présenter soit à l'état libre, soit à l'état dissous. Le phosphore diminue la solubilité du carbure de fer comme le carbure diminue la solubilité du phosphure de fer, mais ces deux corps ne semblent pas agir chimiquement l'un sur l'autre.

Dans les métaux carburés et phosphoreux, on peut distinguer les cristaux de carbure de fer et ceux de phosphure de fer. La plupart des réactifs agissent de la même façon sur ces deux corps, mais on peut les distinguer en chauffant graduellement le métal au contact de l'air. Dans ces conditions, le phosphure de fer se colore à une température notablement plus élevée que le carbure de fer.

Soufre. — Les composés du soufre qui paraissent intervenir dans les

et GRENET. B. Soc. Enc. 464-1905. — ⁽³³⁾ LE CHÂTELIER. B. Soc. Enc., 1556-1895. — ⁽³⁴⁾ LE-

produits sidérurgiques sont le protosulfure de fer FeS et le protosulfure de manganèse MnS . Dans les alliages ferreux ne contenant pas de manganèse, le soufre est à l'état de sulfure de fer, corps jaune fusible au-dessous de 1000° . Carnot et Goutal⁽³⁵⁾ ont isolé le sulfure de fer par dissolution du métal dans le chlorure de cuivre et de potassium (neutre). Le Châtelier et Ziegler⁽³⁶⁾ ont étudié micrographiquement la répartition du sulfure de fer dans les métaux sulfureux. Par suite de sa grande fusibilité, le sulfure de fer se solidifie en dernier lieu et forme autour des grains de ferrite des enveloppes qui constituent des surfaces de faiblesse surtout à chaud, et rendent le métal *rouverin*, c'est-à-dire impossible à laminier ou marteler.

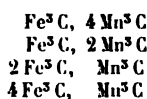
Quand le métal contient du manganèse, le soufre se combine de préférence avec ce métal. Le sulfure de manganèse, qui fond à une température supérieure à la température de fusion du fer, se présente dans le métal sous forme de globules isolés qui n'ont pas grande influence sur ses propriétés mécaniques. Brinnell a montré qu'un acier contenant $0^{\text{sr}},50$ de soufre et 1 pour 100 de manganèse se laminait parfaitement. Arnold et Waterhouse⁽³⁷⁾ ont étudié micrographiquement des aciers contenant en diverses proportions du soufre et du manganèse. Les sulfures de fer et de manganèse se voient au microscope sur le métal simplement poli, sans qu'il soit besoin de recourir à une attaque chimique; le sulfure de fer est coloré en jaune, le sulfure de manganèse est violacé. D'après Arnold et Waterhouse, dans un métal contenant $0^{\text{sr}},10$ de manganèse et $0^{\text{sr}},42$ de soufre, le soufre est à l'état de sulfure de fer; dans un métal contenant $0^{\text{sr}},45$ de manganèse et $0^{\text{sr}},47$ de soufre, on observe des quantités à peu près égales de FeS et de MnS ; enfin, dans un métal contenant $1^{\text{sr}},07$ de manganèse et $0^{\text{sr}},54$ de soufre, le soufre paraît entièrement à l'état de sulfure. Carnot et Goutal⁽³⁵⁾ ont également déduit de leurs études chimiques que, dans les produits manganésés, le soufre est à l'état de sulfure de manganèse.

Dans les produits carburés, le soufre doit former aussi des composés où intervient le carbone, car il se dégage dans l'attaque par les acides des produits carbo-sulfurés qui n'agissent pas sur l'azotate d'argent et se décomposent en formant de l'hydrogène sulfuré quand on les chauffe à 1000° environ.

Manganèse. — D'après ce qui vient d'être dit pour les éléments précédents, on voit que le manganèse, dans les produits sidérurgiques, sera en général combiné soit avec le soufre, soit avec le silicium, soit avec le carbone.

Si la proportion de manganèse contenue dans l'alliage dépasse celle qui est nécessaire pour saturer ces différents corps, le manganèse en excès semble former avec le fer une solution solide. Il produit alors une augmentation considérable de la résistance électrique et abaisse la température des points critiques, phénomène qui semble caractéristique des

corps dissous. C'est ce qui se produit dans les aciers à haute teneur en manganèse étudiés par Hadfield⁽³⁸⁾. Le métal à 15 pour 100 de manganèse, appelé souvent métal Hadfield, ne présente plus de points critiques. Les traitements thermiques ne modifient pas sensiblement ses propriétés qui sont à peu près les mêmes dans le métal trempé et le métal recuit. Nous reviendrons sur cette particularité à propos des aciers au nickel. Dans les ferro-manganèses, Carnot et Goutal⁽³⁵⁾ ont isolé les carbures doubles répondant aux formules :



suivant que l'on part d'alliages contenant une proportion plus ou moins forte de manganèse.

Le carbure de manganèse est, d'après Troost et Hautefeuille⁽³⁹⁾, formé avec un grand dégagement de chaleur et est comparable aux corps les plus stables de la chimie. Il élève notablement la limite de solubilité du carbone dans les fontes; les ferro-manganèses riches peuvent contenir jusqu'à 7,5 pour 100 de carbone. Au point de vue de la formation du graphite, le manganèse agit en sens inverse du silicium, tant au moment de la solidification que dans les recuits consécutifs, c'est-à-dire qu'il maintient le carbone à l'état combiné et gêne la séparation du graphite. Dans les ferro-manganèses on retrouve la cassure caractéristique des fontes blanches, c'est-à-dire que tout le carbone est combiné, même quand la teneur en silicium s'élève jusqu'à 2 et 2,5 pour 100.

Nickel. — Le nickel est l'un des éléments que l'on ajoute le plus fréquemment au fer pour la préparation des aciers spéciaux. Nous reviendrons plus loin sur les propriétés des aciers au nickel usuels. Le nickel, qui peut s'allier avec le fer en toute proportion, semble former avec ce métal une solution solide. Carnot et Goutal⁽³⁵⁾ n'ont pu isoler aucun composé soit du fer et du nickel, soit du nickel et du carbone, d'alliages à différentes teneurs. L'examen microscopique confirme cette conclusion, au moins en ce qui concerne les aciers ne contenant qu'une teneur assez faible en nickel et dont la structure est identique à celle des aciers ordinaires.

Comme le manganèse, le nickel abaisse la température des points critiques, tant à l'échauffement qu'au refroidissement; l'abaissement est beaucoup plus rapide pour le point critique au refroidissement, de sorte qu'il se produit entre les points critiques à l'échauffement et au refroidissement un écart qui croît avec la teneur en nickel.

Quand on chauffe progressivement un acier, il prend, au-dessus du point critique à l'échauffement, un état que, sans rien préjuger sur la nature des transformations subies, on peut appeler état stable à chaud; quand le métal se refroidit, il reprend, en traversant le point critique

MOISSAN. C. R. 119-1172-1894. — (36) LE CHÂTELIER et ZIEGLER. B. Soc. Enc. 368-1902. —

au refroidissement, l'état stable à froid. Dans les aciers au nickel (comme dans les aciers au manganèse), les points critiques à l'échauffement et au refroidissement ne se produisant pas à la même température, on peut, dans tout intervalle qui sépare ces deux points, obtenir le métal indifféremment sous l'un ou l'autre état. Quand la proportion de nickel devient suffisamment élevée (plus de 20 pour 100), le point critique au refroidissement s'abaisse au-dessous de la température ordinaire. Le métal échauffé et refroidi lentement reste alors normalement à l'état stable à chaud, quand il est revenu à la température ordinaire, alors que pour les alliages fer-carbone les trempes les plus énergiques ne maintiennent cet état que d'une façon très incomplète; pour le ramener à l'état stable à froid, il faut le refroidir au moyen d'un mélange réfrigérant. Ces métaux existent donc, à la température ordinaire, sous deux états différents; l'état stable à chaud se caractérise par l'absence de propriétés magnétiques, la résistance électrique élevée, les variations considérables du coefficient de dilatation aux températures peu élevées avec la teneur en nickel et ne présente pas non plus la même structure microscopique que l'état stable à froid. Les propriétés des alliages fer-nickel ont donné lieu, dans ces dernières années, à de nombreuses études que nous ne considérerons pas ici, car elles ne se rapportent pas à la métallurgie proprement dite.

Dans les métaux ferreux carburés, le nickel semble favoriser un peu la séparation du carbone à l'état de graphite, lorsqu'il est en proportion élevée.

Chrome. — Le chrome peut s'allier au fer non carburé et semble donner alors avec ce métal une solution solide; mais, en présence du carbone, il tend à se combiner à cet élément, et forme des carbures doubles de chrome et de fer. Le carbure de chrome Cr^3C^2 , préparé par Moissan au four électrique, paraît être le composé du chrome qui intervient le plus généralement dans les produits sidérurgiques.

Carnot et Goutal⁽⁵⁷⁾ ont retiré de ferro-chromes contenant environ 60 pour 100 de chrome et 9 pour 100 de carbone un carbure double répondant à la formule $\text{Fe}^3\text{C}^5\text{Cr}^3\text{C}^2$.

Dans les aciers faiblement chromés, on peut séparer des carbures doubles dans lesquels la proportion de carbure de fer et de carbure de chrome semble varier avec la teneur en chrome de l'alliage examiné. Carnot et Goutal ont extrait d'aciers à 2 pour 100 de chrome un carbure répondant à la formule $3\text{Fe}^3\text{CCr}^3\text{C}^2$. Le carbure de fer et de chrome se retrouve même dans les métaux qui contiennent, outre le chrome, d'autres éléments tels que le manganèse et le nickel.

Le carbure de chrome est stable comme le carbure de manganèse; le chrome agira donc comme le manganèse, sur la solubilité du carbone dans le fer, en gênant la formation du graphite et élevant la teneur en carbone qui correspond à la saturation.

(57) ARNOLD et WATERHOUSE. *J. of the Iron and Steel Institute.* 63-156-1903. — (58) HADFIELD.

Un ferro-chrome à 50 pour 100 de chrome peut contenir 7,5 pour 100 de carbone combiné; un ferro-chrome à 60 pour 100 de chrome peut contenir jusqu'à 10 pour 100 de carbone combiné.

Tungstène. — Le tungstène peut s'allier au fer non carburé; il forme alors avec ce métal, d'après Carnot et Goutal, un composé répondant à la formule Fe^3Tu . Dans les métaux carburés, aciers au tungstène ou ferro-tungstène, les mêmes expérimentateurs ont isolé un carbure double Fe^3CTuC .

Gaz dissous ou combinés. — Les éléments que nous venons d'examiner rapidement sont ceux qui se présentent le plus fréquemment dans les produits sidérurgiques; il en est d'autres cependant qui doivent intervenir d'une façon très générale mais que l'on néglige souvent non parce que leur rôle est sans importance, mais plutôt parce qu'il est difficile de les reconnaître et de les doser. Ce sont les éléments gazeux à la température ordinaire et notamment l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, éléments de l'air et de la vapeur d'eau qui sont à peu près forcément en contact avec les métaux aux diverses phases de leur élaboration et notamment au cours de la fusion. Les métaux fondus absorbent facilement les gaz et les laissent partiellement dégager au moment de leur solidification, mais il en reste une certaine proportion dans le produit solide. Muller ⁽⁴⁰⁾ en forant des trous dans des blocs d'acier plongés dans l'eau, et recueillant les gaz que laisse dégager le métal pendant cette opération, a trouvé qu'ils étaient formés d'azote, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ce dernier élément étant en proportion dominante. On peut aussi obtenir des dégagements de gaz en chauffant la plupart des métaux ferreux dans le vide. Les gaz, ainsi dégagés, sont toujours formés d'azote, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, en proportion variable; quelquefois, on a de petites quantités d'anhydride carbonique, d'ammoniac et de cyanogène.

Troost et Hautefeuille ⁽⁴¹⁾ ont retiré d'un cylindre de fonte au bois, pesant 500 grammes, en le chauffant à 800°, 16^{cc},7 de gaz contenant 74 pour 100 d'H, 5,5 pour 100 d'Az, 16,7 pour 100 de CO et 5,6 pour 100 de CO₂.

D'après Troost et Hautefeuille, on peut extraire à 800° les gaz dissous dans les métaux; au-dessus de 800° il se produit généralement entre les constituants solides des réactions qui dégagent des gaz et viennent compliquer la réaction. C'est ainsi que les métaux carburés, contenant des scories, des silicates ou autres substances oxygénées, se décarburent peu à peu quand on les maintient au-dessus de 800°, en dégageant de l'oxyde de carbone.

L'oxygène paraît exister dans les métaux ferreux à l'état de protoxyde de fer. Ce corps ne paraît pas rester dissous à froid dans le fer; il reste séparé comme le sulfure de fer, et rend également le métal *rouverin*; l'oxyde de fer existe surtout dans les métaux doux, peu carburés, obtenus par oxydation d'un métal carburé. Tous les éléments plus oxydables que

J. of the Iron and Steel Institute, 50-1888. — ⁽³⁹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. AN. CH. PH.

le fer que l'on ajoute à ce métal au cours de l'élaboration tendent naturellement à détruire l'oxyde de fer et le font disparaître complètement si les opérations ne sont pas trop rapides. On ne trouve donc généralement pas d'oxyde de fer dans les métaux qui contiennent en proportions notables du carbone, du manganèse ou du silicium.

L'hydrogène se dissout nettement dans le fer, soit à froid, soit à chaud; il agit sur la température et l'importance des points critiques et rend le métal très cassant.

Le fer électrolytique contient de fortes proportions d'hydrogène qu'il laisse dégager quand on le chauffe dans le vide; il réabsorbe ce gaz quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène. On a attribué aussi à l'absorption de l'hydrogène la fragilité que présentent certains échantillons de fer ou d'acier après avoir été décapés dans un acide étendu, fragilité qui disparaît par un chauffage à 500 ou 400°.

L'azote peut également être absorbé par le fer. Frémy admettait que ce corps jouait un rôle important dans le durcissement de l'acier par la trempe, mais ces idées sont assez généralement abandonnées aujourd'hui. Il existe certainement de l'azote dans les gaz de soufflures, dégagés au moment de la solidification et, d'autre part, on a obtenu quelquefois de l'ammoniac en chauffant de l'acier dans un courant d'hydrogène. Tollander (*) a trouvé dans des échantillons très variés des proportions d'azote allant de 0,006 à 0,02.

Composition immédiate des produits sidérurgiques. —

D'après ce qui vient d'être résumé ci-dessus, on voit que l'état de combinaison des divers éléments constitutifs d'un métal peut varier considérablement avec la proportion de chacun de ces éléments et aussi avec les conditions dans lesquelles le métal a été préparé et avec les traitements thermiques et même mécaniques qu'il a subis. Pour rapporter les propriétés d'un métal à sa composition chimique il est donc nécessaire de considérer non les résultats de l'analyse élémentaire, mais ceux de l'analyse immédiate et, dans beaucoup de cas, cette analyse immédiate n'est pas obtenue sans hypothèses. A titre d'exemple, nous donnons ici l'analyse élémentaire et l'analyse immédiate d'une fonte telle qu'elle a été établie par Carnot et Goutal (**).

Analyse élémentaire.		Analyse immédiate.	
Fer	94,00	Fer libre	64,52
Silicium	0,65	Sulfure de manganèse	0,55
Phosphore	0,15	Phosphure de fer	0,96
Arsenic	0,05	Siliciure de manganèse	0,62
Soufre	0,12	Carbure de fer et de manganèse	
Manganèse	2,00	4 Fe ³ C Mn ³ C	7,48
Carbone combiné	2,45	Carbure de fer Fe ³ C	24,70
Graphite	0,60	Carbure à l'état de sous-carbure	
	100,00	non défini	0,32
		Graphite	0,60
		Silicium non combiné	0,42
		Arsenic libre	0,05
			100,00

PROCÉDÉS D'ÉLABORATION DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES

Réactions métallurgiques. — Le fer s'obtient toujours à l'état métallique en réduisant par le charbon un produit oxydé. L'étude théorique des opérations métallurgiques doit donc avoir pour premier objectif la détermination des équilibres et des transformations des systèmes formés par le fer, le carbone et l'oxygène et les composés définis de ces éléments, savoir : le carbure de fer, les oxydes de fer, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique.

L'étude des transformations de ces systèmes est loin d'être complète et on n'a que des données partielles sur un certain nombre de points.

Nous avons déjà signalé quelques indications sur les équilibres des systèmes fer-carbone.

La courbe de fusibilité des alliages fer-carbone, telle qu'elle résulte des mesures de Roberts-Austen, est indiquée dans la figure 1.

Dans les alliages solides, on admet, comme nous l'avons indiqué, que le fer et le carbone donnent, au-dessus d'une certaine température, des solutions solides; la composition de ces solutions est différente suivant qu'elle est, à une même température, en équilibre soit avec le carbone libre (à l'état de graphite), soit avec le carbure de fer ou cémentite. Les courbes de solubilité soit du graphite, soit de la cémentite, sont imparfaitement déterminées.

Pour le graphite, Royston ⁽⁴³⁾ a trouvé que le fer dissout à 720°, 0,82 pour 100; et à 1030°, 1,50 pour 100 de carbone en présence du graphite.

Charpy et Grenet ⁽⁵⁾ ont trouvé :

à 720°	0,45	pour 100	de carbone	dissous.
à 800°	1,51	—	—	—
à 1000°	1,74	—	—	—
à 1100°	1,74	—	—	—
à 1170°	2,71	—	—	—

Pour la cémentite, on n'a pas de détermination directe; on admet que la courbe de solubilité coïncide avec la courbe des points critiques a³, soit avec la branche AB de la figure 3. Mannesmann ⁽⁴⁴⁾ a déterminé la teneur en carbone qui sature le fer soumis à la cémentation à différentes températures et en a déduit les chiffres suivants :

à 700°	0,45	pour 100.
à 900°	0,75	—
à 1000°	1,50	—
à 1100°	4,00	—
à 1170°	5,50	—

Mais Charpy ⁽⁴⁵⁾ a montré que dans la cémentation à température cons-

(5)-9-56-1876. — (40) MÜLLER. Génie Civil 4-385. — (41) TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch.

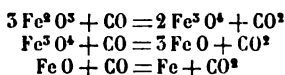
tante, on n'obtenait pas une solution solide pure et qu'il se produisait dans la généralité des cas soit du graphite libre, soit de la cémentite en excès.

Nos connaissances relativement aux systèmes fer-carbone se réduisent donc à des indications sur la courbe de fusibilité de ces alliages, et sur les courbes de solubilité de la cémentite et du graphite dans le fer solide.

L'action du carbone sur les oxydes de fer produit la réduction à des températures variables avec la nature et l'état physique de l'oxyde. D'après Lowthian-Bell ⁽⁴⁶⁾, on observe un commencement de réduction de certains minerais à la température de 200°; et le degré de réduction de l'oxyde augmente à mesure que la température s'élève, comme s'il se formait toute une succession de produits oxydés intermédiaires entre le fer et le sesquioxyde Fe³O³.

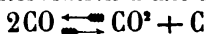
D'après Ledebur ⁽⁴⁷⁾, il faut atteindre une température de 800° environ pour ramener les oxydes de fer à l'état de fer métallique.

La réduction du sesquioxyde de fer par l'oxyde de carbone donne successivement, d'après Moissan ⁽⁴⁸⁾, les différents oxydes du fer; on obtient les réactions :



Ces réactions sont réversibles et l'anhydride carbonique peut jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis du fer et de ses différents oxydes; on ne peut donc, comme l'a fait Lowthian-Bell, résumer l'action de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique sur le fer et ses oxydes par un tableau indiquant une température limite pour chaque réaction. Il faut déterminer une série de courbes donnant à chaque température la composition du mélange de CO et CO² qui est en équilibre soit avec le fer, soit avec les différents oxydes.

Les expériences qui auraient pu donner des points de ces courbes ont été souvent faussées par l'intervention d'une autre réaction



qui se produit surtout en présence du fer et de l'oxyde de fer, mais sans que ces corps interviennent autrement que par action de présence. Si l'on se contente de déterminer l'anhydride carbonique produit, on ne distingue pas la proportion de ce gaz qui provient de la réaction de CO sur l'oxyde de fer et celle qui provient de la dissociation de CO avec formation de carbone.

Baur et Glassner ⁽⁴⁹⁾ ont résumé, dans les diagrammes de la figure 4, leurs recherches sur les équilibres entre les oxydes de carbone et les oxydes de fer. Ces diagrammes constituent les données les plus probables que l'on ait sur les réactions qui interviennent dans la métallurgie du fer. La courbe supérieure indique la composition du mélange CO + CO² qui est en équilibre à différentes températures avec un mélange de Fe et FeO.

Ph. (5)-7-455-1876. — ⁽⁴⁶⁾ TOLLANDER. Stahl und Eisen, 1889. — ⁽⁴⁷⁾ ROYSTON. J. of the Iron

La courbe inférieure indique la composition du gaz en équilibre avec un mélange de $\text{FeO} + \text{Fe}^3\text{O}^4$.

La courbe transversale, en pointillé, représente l'équilibre $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}^2 + \text{C}$ d'après Boudouard⁽⁵⁰⁾. Ces différentes courbes correspondent à la pression atmosphérique.

Entre autres conséquences intéressantes au point de vue pratique, on

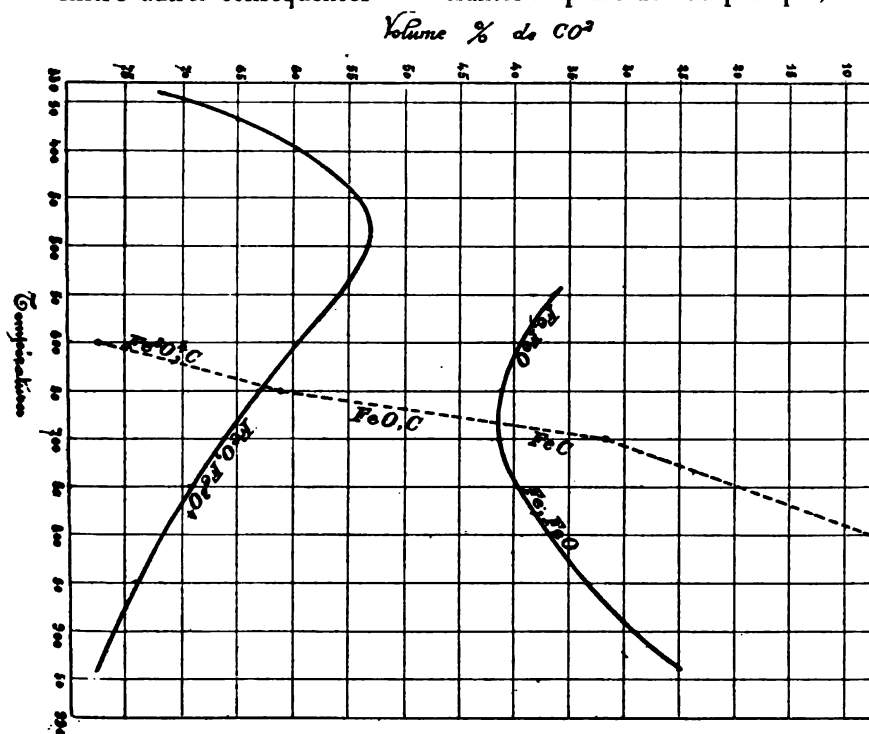


Fig. 4.

déduit de ces courbes que le carbone n'est stable en présence de Fe^3O^4 et d'un gaz de teneur déterminée en CO et CO^2 que jusqu'à 645° ; entre 645 et 685° il n'est stable qu'en présence de FeO ; et au-dessus de 685° qu'en présence du fer métallique. Le dépôt de carbone provenant de la réaction $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$ qui est parfois très gênant dans les hauts fourneaux n'apparaît donc qu'aux températures inférieures à 685° et peut être diminué par accroissement de la température.

On voit aussi que la réduction des oxydes de fer exige une proportion d'oxyde de carbone dans le mélange gazeux d'autant plus faible que l'oxyde est plus riche en oxygène et la température plus élevée.

Charpy⁽⁴⁵⁾ a constaté que l'oxyde de carbone en excès peut ramener les

and Steel Institute 51-166-1897. — (44) MANNESMANN. Z. der Ver. zur Beförderung des

oxydes de fer à l'état de fer métallique à toutes les températures comprises entre 200 et 1100°, mais, par suite de la décomposition de CO en $\text{CO}^2 + \text{C}$, il faut un excès considérable de gaz aux basses températures.

Les phénomènes de réduction et de carburation que l'on vient de considérer sont ceux qui interviennent dans l'extraction du fer de ses minerais et la préparation de la fonte. Ce sont au contraire les phénomènes d'oxydation qu'il y a lieu de considérer, en ce qui concerne la transformation de la fonte en acier.

Dans un alliage de fer et de carbone, l'oxygène se portera de préférence sur le carbone, comme on peut le prévoir puisque le carbone réduit les oxydes de fer. Quand l'oxydation est très rapide, en particulier quand on fait passer de l'air à travers la fonte liquide, l'action de l'oxygène donne, à la fois, de l'oxyde de fer qui se dissout dans le métal et de l'oxyde de carbone qui se dégage. La proportion de fer oxydé dépend principalement de la température, de la vitesse du courant gazeux et des substances qui forment les parois du récipient et peuvent se combiner plus ou moins facilement avec cet oxyde à mesure qu'il se forme. On est donc très loin des conditions qui correspondent à l'établissement d'un équilibre chimique.

La même observation s'applique aux phénomènes de réduction qui sont fortement modifiés non seulement par la présence de corps autres que le fer et le carbone, mais aussi par l'état de division et de compacité des corps mis en présence, par la vitesse des courants gazeux et par la durée des contacts à différentes températures. Les données chimiques qu'on vient de rappeler, tout en donnant des indications générales sur la marche des opérations métallurgiques, ne permettent pas d'en prévoir les détails qui doivent être examinés directement dans chaque cas particulier.

Minerais de fer. — Les principaux minerais de fer sont formés de carbonate de fer (fer carbonaté spathique et sphéro-sidérite), de sesquioxyde de fer (hématite rouge si le sesquioxyde est pur et anhydre, hématite brune si le sesquioxyde est pur et hydraté), d'oxyde magnétique de fer (magnétite). On utilise couramment les minerais qui contiennent au moins 50 pour 100 et même 25 pour 100 de fer. Nous donnons, dans chacune des trois catégories, des analyses de minerais riches et de minerais pauvres (voir le tableau, p. 477).

Les minerais, principalement les plus pauvres, sont soumis à diverses préparations destinées à les enrichir et à en faciliter la réduction; ces préparations comprennent le broyage, le lavage, qui sépare les matières terreuses, le grillage, qui rend les minerais plus poreux et plus facilement réductibles; élimine au moins partiellement les matières volatiles telles que l'eau, l'anhydride carbonique, et, dans certaines conditions, le soufre et l'arsenic; le grillage est appliqué généralement aux minerais carbonatés et aussi aux minerais magnétiques compacts.

	FER	Mn.	SILICE	ALUMINE	CHAUX	MAGNÉSIE	SOUFRE	PHOSPHORE	ACIDE CARBONIQUE
Fer spathique de Marienhütte.	26,58	1,81	1,10	»	15,90	8,47	0,40	0,02	28,80
Sphéro-sidérite de Yorkshire.	28,76	0,74	19,13	7,63	2,89	2,29	0,10	0,21	25,41
Id. de Meissen.	40,46	1,22	8,76	1,55	2,15	0,51	0,15	0,24	28,25
									Eau
Hématite brune de Buchenberge.	37,84	0,17	33,43	0,89	0,59	»	0,06	0,57	7,77
Id. Id. de Bilbao.	34,80	0,37	8,80	1,15	0,50	0,02	0,04	0,02	10,55
Id. Id. (minette).	40,90	0,40	16,63	4,95	5,60	0,40	0,10	1,13	11,78
Id. rouge de Mokta.	66,54	1,95	3,80	1,71	»	0,50	0,02	0,04	»
Id. Id. de Westphalie.	27,95	0,15	7,19	1,12	21,91	0,67	0,04	0,15	»
Minérai magnétique de Suède.	63,73	0,26	6,48	1,35	0,75	2,14	0,02	0,02	»
Id. Id. du lac Champlain	48,35	0,10	30,05	1,70	0,65	»	0,01	0,04	»

Enfin, dans certains cas, on soumet le minérai à un triage magnétique qui permet de séparer les matières non ferrugineuses.

Procédés directs. — Les minerais de fer ont d'abord été soumis à l'action réductrice du charbon dans des appareils rudimentaires appelés foyers catalans, bas-foyers, fours à loupe, etc.... En réglant convenablement la proportion de charbon et le soufflage du foyer, on arrivait à obtenir directement le fer à l'état de grumeaux que l'on assemblait par soudage. Ces procédés, à peu près complètement disparus, ne subsistent plus que dans quelques contrées éloignées où l'on traite des minerais très riches au charbon de bois, notamment en Finlande et en quelques points de l'Amérique du Nord.

On a essayé, par un très grand nombre de procédés, d'extraire directement le fer de ses minerais, sans passer par l'intermédiaire de la fonte, notamment en réduisant le minérai par l'oxyde de carbone préparé dans les gazogènes. Aucun de ces procédés n'a réussi jusqu'à présent et la presque totalité des minerais exploités est passée dans les hauts fourneaux.

Hauts Fourneaux. — Dans les hauts fourneaux, on introduit par la partie supérieure, appelée gueulard, le minérai mélangé de coke ou de charbon de bois et de diverses substances destinées à jouer le rôle de *fondants* et à faciliter la formation du *laitier*. Le *lit de fusion*, ainsi constitué, descend à travers la *cuve* du haut fourneau qui va en s'élargissant jusqu'en un point appelé *ventre*; au-dessous, le diamètre du haut fourneau se rétrécit, formant une partie conique appelée *étalages* qui conduit les matières en face des *tuyères* par où l'on insuffle de l'air généralement chauffé préalablement. C'est dans la région des tuyères, appelée *ouvrage*, que se produit la fusion de la fonte qui tombe à l'état liquide dans le *creuset*, d'où on la fait écouler à intervalles réguliers.

cation du fer et de l'acier. Traduction Hallopeau, 1888, — (47) LEDEBUR. Manuel de la Métal-

Le coke brûle au contact du vent soufflé par les tuyères et les gaz produits se dirigent vers le haut du fourneau à travers les matières du lit de fusion. Dans toute la hauteur du fourneau, la température va en décroissant graduellement. Le minerai, à mesure qu'il descend, se trouve donc porté à une température de plus en plus élevée, tout en étant en contact avec du charbon et avec un gaz contenant une forte proportion d'oxyde de carbone. Il se produit alors les phénomènes de réduction des oxydes et de carburation du métal réduit que nous avons indiqués précédemment. Aux températures moyennement élevées, c'est la réduction par l'oxyde de carbone qui joue le principal rôle; la décomposition de l'oxyde de carbone donne en même temps du charbon très divisé en contact direct avec le minerai. Aux températures très élevées, le minerai commence à se ramollir et même à fondre; il vient alors en contact intime avec le carbone qui agit comme réducteur et comme carburant. La proportion de coke, ajouté au minerai, est variable avec sa composition et avec le produit que l'on se propose d'obtenir. Pour élever la température, il faut augmenter la proportion de coke et aussi élever, si possible, la température du vent. La température doit être plus grande quand on veut faire passer dans le métal des éléments dont les oxydes sont plus difficilement réductibles que l'oxyde de fer, notamment la manganèse et le silicium. Si on laisse de côté la préparation des ferro-manganèses et des ferro-siliciums, qui nécessitera des températures très élevées et des proportions considérables de coke, pour ne considérer que les fontes, on comprendra qu'il faudra une température plus élevée et par suite une proportion de coke plus forte pour la fonte grise (qui doit contenir du silicium) que pour la fonte blanche. Les fondants ajoutés au lit de fusion doivent être déterminés de façon qu'en se combinant avec la gangue du minerai ils forment un laitier suffisamment fusible pour se séparer nettement et facilement de la fonte, et assez réfractaire pour ne pas fondre prématurément et entraîner de l'oxyde de fer, non encore réduit; enfin, il faut une proportion convenable de laitier.

On modifie pour cela le rapport entre les teneurs en chaux, silice, alumine et magnésie du lit de fusion. Dans la majorité des cas, la gangue du minerai contient un excès de silice ou d'alumine et l'on peut se contenter d'ajouter comme fondant de la chaux soit à l'état libre, soit à l'état de calcaire ou *castine*, ou encore de la dolomie. Dans quelques cas, on a des gangues basiques; on ajoute alors au lit de fusion des matières siliceuses. D'après ce qui a été dit pour les températures de formation de la fonte blanche et de la fonte grise, on comprend que les laitiers pour fonte blanche devront se former à température plus basse et être plus fusibles que les laitiers pour fonte grise. On obtient ce résultat en faisant varier la proportion de chaux et d'alumine. Les laitiers de fonte grise au coke contiennent généralement de 50 à 55 de silice, de 10 à

15 d'alumine et de 50 à 55 de chaux et magnésie; les laitiers de fonte blanche contiennent de 35 à 40 de silice, de 10 à 20 d'alumine et de 45 à 55 de chaux et magnésie.

La proportion de silicium contenue dans le lit de fusion qui passe dans la fonte varie donc dans une proportion considérable avec la température réalisée dans l'ouvrage et les étalages; il en est de même pour le manganèse, dont une fraction importante est toujours perdue, tant dans les laitiers que par volatilisation.

Le soufre peut être absorbé en partie par les laitiers, surtout quand ils sont chargés en chaux. Le phosphore, contenu dans le lit de fusion, passe en majeure partie dans la fonte dans la presque totalité des cas.

Voici, à titre d'exemple, d'après Ledebur, les principales données relatives à la marche d'un haut fourneau au coke ayant 25 mètres de hauteur, 580 mètres cubes de capacité et produisant par 24 heures 65 tonnes de fonte grise.

Le lit de fusion comprend 2440 kilogrammes de minerai (hématite grillée), 625 kilogrammes de castine (à 45 pour 100 de CO^2) et 1100 kilogrammes de coke à 8 pour 100 de cendre. Ces quantités produisent 1000 kilogrammes de fonte contenant 5,4 de carbone, 1,2 de silicium, 0,5 de manganèse, 1,5 de phosphore et 1480 kilogrammes de laitier.

On souffle du vent chauffé à 780° ; les gaz, sortant du gueulard, contiennent environ 29 pour 100 d'oxyde de carbone et 14 pour 100 d'anhdyride carbonique et ont une température de 412° .

Les quantités de chaleur fournies à l'appareil proviennent de la combustion du carbone (en partie à l'état de CO , en partie à l'état de CO^2), soit 5533 calories, et de l'air chaud qui apporte 914 calories, en tout 4447 calories.

Cette quantité de chaleur est employée :

1° A produire la réduction des éléments de la fonte, fer, silicium, manganèse, phosphore, soit	1864 calories.
2° A vaporiser l'eau, décomposer les carbonates, etc.	370 —
3° Une partie est emportée par la fonte, les laitiers, les gaz.	1667 —
4° La différence entre les chaleurs absorbées et les chaleurs fournies correspond aux pertes par rayonnement, refroidissement des tuyères, etc.	546 —

Préparation du fer soudé. — Affinage. — Puddlage. —

La fonte peut être transformée en fer sous l'influence d'une action oxydante qui élimine le carbone et en même temps les éléments plus oxydables que le fer, silicium, manganèse, phosphore, sans qu'il soit besoin d'aller jusqu'à la température de fusion du fer. Les particules de fer décarburé, mélangées de scories, peuvent être réunies par soudage et former une *loupe* que l'on soumet ensuite au *cinglage* sous un marteau-pilon pour éliminer la majeure partie de la scorie qui est encore liquide.

L'affinage de la fonte s'obtient soit au bas-foyer, ou feu d'affinerie, où l'oxydation se produit à la fois sous l'influence de l'air soufflé et sous

21-199-1880. — ⁽⁴⁰⁾ BAUR et GLASSNER. Stahl und Eisen. 556-1905. — ⁽⁵⁰⁾ BOUQUARD. Thèse

l'influence de minerais ou de battitures que l'on ajoute au métal, soit par le procédé du *puddlage*, à peu près seul employé aujourd'hui. Le *puddlage* consiste à chauffer la fonte dans un four à réverbère au contact d'oxyde de fer, en brassant continuellement le mélange de façon à assurer le contact entre la fonte et la scorie oxydante, et à rapprocher les grains de fer à mesure qu'ils se forment pour les agglomérer en loupe. L'oxydation porte à la fois sur tous les éléments de la fonte; les produits de l'oxydation se rassemblent dans la scorie; l'ordre et la vitesse de l'élimination varient considérablement avec la température et avec la composition de la fonte et de l'oxyde employés; le silicium et le manganèse s'éliminent très rapidement dès le début de l'opération, surtout quand ils sont en forte proportion; le carbone diminue d'une façon à peu près régulière; quant au phosphore, il reste d'abord dans le métal et ne passe dans la scorie qu'à la fin de l'opération, quand le métal est déjà nettement décarburé et que la scorie contient une forte proportion d'oxyde de fer.

Préparation de l'acier fondu. — Procédés Bessemer et Thomas. — L'affinage de la fonte, d'après le procédé Bessemer, est produit par l'oxygène de l'air que l'on insuffle à travers la fonte préalablement amenée à l'état liquide. Cette opération ne peut être effectuée avec un alliage de fer et de carbone, car la chaleur, dégagée par la combustion de ces éléments, n'est pas suffisante pour maintenir le métal à l'état liquide en raison de l'élévation du point de fusion qui correspond à la décarburation. Pour que le métal reste liquide pendant toute la durée de l'affinage, il faut que la fonte contienne des éléments oxydables dont la combustion dégage une quantité de chaleur considérable.

Ledebur donne les valeurs suivantes pour l'élévation de température produite dans un bain de fonte à 1500° par la combustion de 1 pour 100 de divers éléments :

Fer	28°
Carbone	6°
Silicium	190°
Manganèse	46°
Phosphore	120°

L'opération, d'après le procédé Bessemer, est effectuée dans une *cornue* ou *convertisseur*, garnie de matières réfractaires siliceuses. Dans ces conditions, la scorie qui se forme par union des produits de la combustion avec le garnissage du four est nettement siliceuse et ne peut dissoudre de phosphore, l'acide phosphorique étant réduit immédiatement par le métal. L'élément combustible à utiliser est donc le silicium. Les fontes destinées à être traitées par le procédé Bessemer *acide*, c'est-à-dire par garnissage siliceux, doivent donc contenir une certaine proportion de silicium, de 1 à 2 pour 100 et quelquefois plus. Le manganèse peut également jouer le rôle du combustible; il diminue la proportion de

fer oxydé. Le phosphore ne doit exister qu'à l'état de traces, puisqu'il se retrouve presque intégralement dans le métal. Le soufre s'élimine partiellement, mais jamais d'une façon complète; il ne doit donc exister qu'en très faible proportion. Suivant la température, qui varie avec la température initiale de la fonte, et la rapidité du soufflage, l'oxydation se porte plus rapidement sur l'un ou l'autre des éléments combustibles. A haute température, le carbone semble s'oxyder plus vite que le silicium et le manganèse; c'est l'inverse à basse température. On aura donc, en général, un départ rapide de silicium et de manganèse au début de l'opération, puis la vitesse d'oxydation de ces éléments diminue, tandis que celle du carbone augmente. La durée de l'opération doit être réglée empiriquement pour chaque nature de fonte. L'aspect de la flamme qui sort du convertisseur, examinée soit à l'œil, soit au moyen du spectroscope, permet de suivre approximativement l'élimination des divers éléments et de tenir compte, par conséquent, des différences qui se produisent forcément d'une opération à l'autre.

Thomas et Gilchrist ont montré, en 1878, qu'on pouvait utiliser, dans le procédé Bessemer, des fontes phosphoreuses en employant un garnissage basique (à base de dolomie) et en ajoutant de la chaux dans le convertisseur. Il se forme une scorie qui contient une faible proportion de silice et qui peut retenir l'acide phosphorique sans que celui-ci soit réduit par le fer métallique. Cette réduction n'est arrêtée qu'autant que le fer est à peu près décarburé; elle reparait dès que l'on introduit du carbone dans le métal ou que la proportion de silice dans le laitier dépasse 20 pour 100 environ. Les fontes employées dans le procédé Bessemer basique, ou procédé Thomas, ne doivent donc pas contenir de silicium en proportion notable, mais cela n'a pas d'inconvénient, car le phosphore peut jouer le rôle de combustible pour élever la température.

Les fontes Thomas contiennent généralement moins de 0,8 de silicium, 2 à 2,5 pour 100 de phosphore et 1,50 à 2 pour 100 de manganèse.

L'élimination du carbone, du silicium et du manganèse commence dès le début; celle du phosphore n'a lieu que lorsque le carbone a été en majeure partie éliminé. Pour assurer l'élimination complète du phosphore, on prolonge le soufflage pendant quelques instants après que le carbone a presque complètement disparu; c'est pendant cette période de *sursoufflage* que le phosphore passe dans la scorie et peut ne subsister dans le métal qu'à l'état de traces. Cette manière de conduire l'opération prolonge naturellement un peu et augmente la perte de fer par oxydation. L'opération Bessemer acide dure de 10 à 15 minutes et donne un déchet de 12 pour 100 en moyenne; l'opération Bessemer basique dure de 14 à 20 minutes et donne un déchet de 14 pour 100 environ.

Dans les deux cas, le métal après soufflage retient en dissolution une certaine proportion d'oxyde de fer et rendrait le métal *rouverin*; on l'élimine par une addition de ferro-manganèse; le manganèse, plus

(²⁴) Le four électrique, G. Steinheil. Paris, 1897.

oxydable, réduit l'oxyde de fer et se scorifie facilement. L'addition de ferro-manganèse permet en même temps d'introduire du carbone et d'augmenter ainsi la résistance de l'acier.

Fusion de l'acier sur sole. — Procédé Martin. — L'acier peut être obtenu par fusion sur sole, au moyen des fours Siemens à récupération de chaleur. Cette manière de procéder, imaginée par Martin, à Sireuil, en 1865, donne lieu à de nombreuses variantes.

On peut opérer sur sole acide ou sur sole basique, de même que dans l'opération Bessemer. La sole acide, qui donne lieu à des réactions très ralenties, avec un laitier bien fluide qui n'a pas d'action oxydante sur le bain et le protège contre l'action des flammes, sera à préférer quand on traite des matières très pures et que l'on veut préparer des métaux de nuance dure. Sur sole basique, les réactions sont au contraire beaucoup plus rapides, le laitier est nettement oxydant; le carbone du bain disparaît rapidement, on peut donc préparer des métaux de nuance douce et employer des matières premières phosphoreuses, le phosphore passant dans le laitier dès que le métal est suffisamment décarburé.

L'opération Martin peut être une simple fusion, avec affinage très restreint si on emploie des riblons de fer et d'acier auxquels on ajoute une quantité de fonte juste suffisante pour compenser l'oxydation produite pendant la fusion, ou un véritable affinage où un bain de fonte est additionné de minerai. Le procédé aux riblons et le procédé au minerai peuvent être employés indifféremment dans les mêmes appareils et suivant les matières premières dont on dispose.

De nombreuses variantes ont été proposées et appliquées, soit en combinant le procédé Bessemer avec le procédé Martin, soit en travaillant avec deux fours dans l'un desquels on traite la fonte par le minerai, tandis que dans l'autre on additionne le métal provenant du premier de riblons et de matières carburantes (procédé Bertrand Thiel), soit enfin au moyen des fours oscillants Wellmann qui permettent de couler seulement une partie de la charge du four et de conserver sur la sole un bain liquide que l'on oxyde et dans lequel on ajoute de la fonte liquide de façon à produire une réaction très rapide (procédé Talbot).

Le procédé Martin, malgré les améliorations qu'il a reçues récemment, paraît rester plus coûteux que le procédé Bessemer; il a l'avantage de permettre l'utilisation des chutes et débris de fer et d'acier; d'autre part, il permet de régler beaucoup plus commodément la marche d'une opération qui dure plusieurs heures au lieu de durer quelques minutes; il est tout naturellement indiqué pour la préparation des produits de qualité supérieure, pour la composition desquels on doit se maintenir entre des limites très rapprochées, et pour la préparation des aciers spéciaux dans lesquels on doit introduire diverses substances en proportions déterminées.

Fusion de l'acier au creuset. — Bien que les réactions soient beaucoup moins intenses dans le procédé Martin que dans le procédé Bessemer, elles ne sont pas nulles; il n'est pas possible, notamment,

d'éviter complètement l'influence oxydante des flammes ; c'est pourquoi, dans les aciers de qualité tout à fait supérieure, on emploie encore la fusion au creuset, dans laquelle les réactions sont à peu près nulles et se réduisent à une faible action du silicium et quelquefois du carbone contenu dans le creuset lui-même. La fusion au creuset, qui était avant l'apparition du procédé Bessemer le seul procédé de préparation de l'acier fondu, est aujourd'hui réservé presque exclusivement à la fabrication des aciers pour outils ou pour quelques pièces mécaniques particulièrement délicates. On y utilise seulement des matières premières de qualité supérieure, notamment des fers de Suède, obtenus par affinage de fontes au bois que l'on carbure par cémentation et que l'on refond au creuset ensuite.

Fusion de l'acier au four électrique. — Le four électrique, qui s'est développé rapidement dans ces dernières années, a surtout été appliqué à la préparation d'alliages très réfractaires, ferro-chromes, ferro-tungstènes, ferro-silicium, ferro-titane à haute teneur. Ces préparations industrielles découlent des études de Moissan sur le four électrique⁽⁵¹⁾. Mais diverses tentatives ont été faites pour appliquer également cet appareil à la production des fontes et des aciers ordinaires. Nous rappellerons à ce sujet les essais de Gin et Leleux, de Gysinge, de Schneider et surtout ceux de Stassano qui remontent à l'année 1898. L'électricité fournit un moyen de chauffage extrêmement puissant et maniable, qui peut, dans certaines conditions spéciales, devenir moins coûteux que le chauffage au charbon, et pour lequel on peut prévoir, par conséquent, de nombreuses et importantes applications en métallurgie. Jusqu'à présent, en dehors de la préparation des fontes spéciales qui sont obtenues au four électrique plus facilement qu'au haut fourneau ou au cubilot, on a surtout employé l'électricité à la fusion d'aciers de qualité supérieure, destinés à se substituer aux aciers au creuset. C'est donc seulement une fusion que l'on effectue en chauffant le métal soit par le courant qui passe entre deux électrodes plongeant dans le laitier qui recouvre le bain métallique (procédé Iléroult), soit en développant dans le métal même des courants de Foucault au moyen d'un champ magnétique variable (procédé de Gysinge).

Solidification de l'acier. — L'acier provenant d'un convertisseur ou d'un four est généralement versé dans une poche garnie de matières réfractaires et de là soit dans des *moules* en sable, soit dans des *lingotières* métalliques. Pendant la solidification de l'acier, il se produit différents phénomènes qui ont une grande importance au point de vue de la qualité des produits que l'on veut fabriquer. Tout d'abord, l'acier, en se solidifiant graduellement, a une grande tendance à cristalliser, d'abord sous forme d'aiguilles perpendiculaires aux parois du moule ou de la lingotière, puis sous forme de grains polyédriques se limitant mutuellement. Il sera nécessaire de détruire le plus complètement possible cette cristallisation par un traitement mécanique ou thermique convenable, car les faces d'accolement des cristaux sont des surfaces de faiblesse. Pendant cette cristallisation, les différents éléments contenus dans l'acier ne se

déposent pas simultanément et la composition de la partie liquide se modifie lentement. Les différentes portions du lingot, après solidification, n'auront donc pas la même composition ; ce phénomène de *liquation* ou de *ségrégation* est d'autant plus accentué que la solidification est plus lente : il apparaît nettement pour le carbone et surtout pour le phosphore dont la teneur peut varier du simple au double en divers points d'un lingot.

Pendant la solidification d'un lingot d'acier, il se produit, en général, un dégagement de gaz à une période de la solidification qui varie considérablement avec la composition du métal et les conditions de la coulée, ainsi d'ailleurs que l'intensité du dégagement. Il se produit de ce fait, dans l'intérieur du lingot, des cavités ou *soufflures* qui, suivant les cas, se répartissent sur toute la section ou bien se localisent dans une région plus ou moins rapprochée de la surface du lingot. De nombreuses hypothèses ont été émises relativement au mécanisme de la formation des soufflures ; aucune ne peut être considérée comme complètement satisfaisante. Mais il est parfaitement établi que l'on peut éviter complètement le dégagement de gaz et les soufflures qui en résultent en introduisant dans l'acier, au moment où on va effectuer la coulée, certains éléments facilement oxydables, notamment le silicium et l'aluminium. Il suffit d'ajouter, dans la poche où l'on verse l'acier fondu, 0,5 à 0,6 pour 100 de silicium, ou 0,1 à 0,2 d'aluminium pour que le métal se solidifie sans donner lieu à un dégagement de gaz et présente par suite une texture absolument compacte. Si même dans le métal en voie de solidification, au moment où il se produit un dégagement de gaz, on projette un fragment d'aluminium, le dégagement s'arrête instantanément.

Enfin, par suite de la contraction que subit le métal en passant de l'état liquide à l'état solide, il se produit, à la partie supérieure et suivant l'axe du lingot, une cavité appelée *retassure* qui peut prendre une importance considérable. Pour la diminuer on peut maintenir le métal de la partie supérieure à l'état liquide pendant assez longtemps, de façon qu'il puisse *abreuver* les parties inférieures où se produit la solidification : on obtient ce résultat soit au moyen d'une source de chaleur extérieure, soit en entourant le métal d'une enveloppe non conductrice en matières réfractaires et créant ainsi une *masselotte* qui se refroidit beaucoup plus lentement que le corps du lingot ; dans les deux cas, on ralentit beaucoup la solidification et on favorise par suite la ségrégation. On a cherché aussi à obtenir la suppression de la retassure en comprimant l'acier liquide pendant sa solidification. Le procédé Harmet est incontestablement le plus parfait à ce point de vue ; il consiste à pousser le lingot par la partie inférieure dans une lingotière conique, et à le resserrer ainsi graduellement de façon à compenser le retrait de solidification ; on arrive ainsi à supprimer la poche de retassement, et, comme on peut produire sans inconvénient une solidification rapide, on diminue considérablement la ségrégation.

Traitement mécanique et thermique de l'acier. — Les lingots d'acier, après solidification, sont soumis aux opérations de for-

geage et de laminage qui les amènent à la forme sous laquelle l'acier doit être utilisé. Ces opérations, en dehors de ces modifications géométriques, ont une influence incontestable sur la texture et les propriétés de l'acier. Cette influence est considérable dans le fer soudé dont les éléments séparés par des inclusions de scorie prennent des formes et dimensions très variables suivant le *corroyage* donné à la pièce; dans le cas de l'acier fondu, le corroyage a moins d'importance, mais il agit néanmoins (parfois d'une façon nuisible), car il y a toujours dans un bloc d'acier quelques défauts ou irrégularités dont l'action est modifiée suivant qu'ils sont plus ou moins déformés.

Les propriétés des aciers sont fortement modifiées suivant la dimension des *grains* formés par les constituants. Ces dimensions peuvent être modifiées par les traitements thermiques, c'est-à-dire par des opérations de chauffage à des températures plus ou moins élevées suivies de refroidissements lents ou rapides; c'est-à-dire par des *recuits* ou des *trempe*s. D'après ce que nous avons dit précédemment, l'acier maintenu à une température supérieure à celle où se produisent les transformations tend à former une solution solide à peu près homogène; quand on le laisse refroidir, les constituants se séparent à nouveau en éléments de formes et de dimensions variables avec les conditions de refroidissement. On peut donc modifier le *grain* d'un acier, et par suite ses propriétés, rien que par une succession d'échauffements et de refroidissements; c'est ce que l'on fait sur les moulages d'acier qui reçoivent directement à la coulée la forme sous laquelle ils doivent être utilisés. Pour les pièces forgées et laminées, les déformations mécaniques facilitent considérablement les transformations de grain que peuvent produire les traitements thermiques,

La trempe d'une pièce d'acier produit, comme nous l'avons déjà indiqué, une augmentation de la résistance mécanique variable avec la composition du métal et avec la vitesse de refroidissement. Cette vitesse ne peut pas pratiquement subir de variations systématiques bien notables; en fait on n'utilise d'une façon courante que deux modes de refroidissement, la trempe à l'huile et la trempe à l'eau. Pour obtenir toutes les nuances que l'on demande actuellement aux aciers, on corrige les effets de la trempe plus ou moins complètement par un recuit à température plus ou moins élevée.

La trempe doit être effectuée à partir d'une température supérieure aux points de transformation des aciers, et les variations de température peu étendues qui satisfont également à cette condition ne modifient pas notablement l'effet de la trempe. Le recuit d'une pièce trempée commence dès les plus basses températures et agit graduellement jusqu'à la température où commencent les transformations des aciers. L'effet de la trempe est alors complètement détruit, sauf en ce qui concerne le grain, que la trempe affine beaucoup et qui paraît agir surtout sur la résistance au choc. D'une manière générale, on peut dire qu'un acier sera, à résistance égale, beaucoup moins fragile s'il est trempé et recuit, que s'il a été simplement

recuit après forgeage. Aussi soumet-on aux opérations de trempe et de recuit toutes les pièces pour lesquelles on recherche une grande résistance au choc ; si l'on veut exagérer encore cette propriété, il faut avoir recours aux aciers spéciaux, notamment aux aciers au nickel sur lesquels le traitement thermique agit encore d'une façon beaucoup plus effective que sur les aciers au carbone.

Importance relative des divers procédés d'élaboration.

— Bien que la production sidérurgique de la France ne représente qu'une petite fraction de la production mondiale, on se fera une idée assez exacte de l'importance relative des divers procédés suivis dans la métallurgie du fer en considérant les productions annuelles des divers produits. Les chiffres que nous donnons ci-dessous sont relatifs à la production métallurgique en France au cours de l'année 1903, ils proviennent des documents officiels recueillis par le service des mines.

La production de la fonte au haut fourneau a été de 2 827 000 tonnes, comprenant 2 258 000 tonnes de fonte destinées à être transformées par divers procédés, en fer ou en acier, et 569 000 tonnes directement utilisées sous forme de moulages en fonte. La sixième partie environ de ces moulages est obtenue en première fusion, c'est-à-dire directement au sortir du haut fourneau. Le reste est moulé en deuxième fusion, c'est-à-dire que la fonte préparée au haut fourneau est refondue dans un cubilot.

La production en fer soudé, obtenue à peu près exclusivement par puddlage, a été de 595 000 tonnes. Ce chiffre indique une décroissance rapide de la fabrication du fer soudé ; on avait produit, en effet, 639 000 tonnes en 1902 et 853 000 tonnes en 1899. Le fer est employé d'une façon à peu près exclusive à la fabrication de poutrelles et fers laminés divers ; il fournit, en outre, 45 000 tonnes de tôles de fer.

La production en acier, fondu au convertisseur, a atteint 1 172 000 tonnes de lingots comprenant environ 300 000 tonnes par le procédé Bessemer acide et 872 000 tonnes par le procédé Thomas. Ce métal a fourni environ 210 000 tonnes de rails, 450 000 tonnes de poutrelles et laminés divers, et 90 000 tonnes de tôles.

La production en acier fondu par le procédé Siemens-Martin a atteint 680 000 tonnes de lingots, qui ont fourni 20 000 tonnes de rails, 315 000 tonnes de poutrelles et laminés divers et 200 000 tonnes de tôles.

C'est le procédé Martin qui fournit exclusivement les produits spéciaux pour chemins de fer, bandages de roues et essieux notamment, ainsi que les produits militaires (canons, blindages) et les aciers spéciaux quelquefois employés pour les pièces délicates de construction mécanique.

La production en acier fondu au creuset a été en 1903 de 12 000 tonnes, à peu près exclusivement destinées à la confection des outils à travailler les métaux.

GEORGES CHARPY,

Docteur ès sciences,
Directeur des Forges de St-Jacques, à Montluçon.

MANGANÈSE Mn = 55

État naturel ^(1 à 83). — Le manganèse est très répandu dans la nature. Le règne minéral est particulièrement riche en composés manganésifères. Les différents oxydes (*hausmannite, braunite, pyrolusite,*

¹ KLAPROTH. An. Ch. (1)-45-1805. — ⁽²⁾ VAUQUELIN. J. des Mines, 9-481 An VII. — ⁽³⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-51-1852. — ⁽⁴⁾ BERTHIER. An. Min. (1)-6-201-1821. — ⁽⁵⁾ TURNER. J. Chem. Ph. Schweiz. 56-166-1829. — ⁽⁶⁾ LASSAIGNE. An. Ch. Ph. (2)-40-529-1829. — ⁽⁷⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 124-515-1865. — ⁽⁸⁾ ROBERT. C. R. 16-1154-1843; 17-1288-1845. — ⁽⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 121-518-1864. — ⁽¹⁰⁾ MORAWSKI et STINGL. J. prakt. Chem. (2)-15-228-1877. — ⁽¹¹⁾ MUIR. Chem. N. 35-6-1877. — ⁽¹²⁾ ROBERT. C. R. 14-584-1842. — ⁽¹³⁾ MEUNIER. C. R. 141-661-1890. — ⁽¹⁴⁾ DE SCHULTEN. C. R. 105-1265-1887. — ⁽¹⁵⁾ DANA et PENFIELD. Am. J. Sc. (5)-35-245-1888. — ⁽¹⁶⁾ GORGEU. C. R. 110-247-1890. — ⁽¹⁷⁾ GORGEU. B. Soc. Ch. (5)-9-496-1893; B. Soc. Min. 16-96 et 153-1893. — ⁽¹⁸⁾ KUNZ. Am. J. Sc. (5)-34-477-1888. — ⁽¹⁹⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 98-144-1856. — ⁽²⁰⁾ BROWNING. Am. J. Sc. (5)-40-375-1890. — ⁽²¹⁾ BREUSING. N. Jahrb. f. Miner. 13-285-1900. — ⁽²²⁾ IJELSTRÖM. Z. Kryst. 22-43-1895; 27-601-1897; 21-246-1892; 23-590-180 4. — ⁽²³⁾ IJELSTRÖM. Chem. Centr. Bl. 1441-1887; 198-1870. — ⁽²⁴⁾ IJELSTRÖM. J. prakt. Chem. 101-452-1867. — ⁽²⁵⁾ IJELSTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 122-181-1864. — ⁽²⁶⁾ IJELSTRÖM. Am. J. Sc. (5)-39-160-1890; IJELSTRÖM et RICHMOND. Am. J. Sc. 44-261-1892. — ⁽²⁷⁾ BERTHOLLET. An. Ch. (1)-10-148-1791. — ⁽²⁸⁾ LE CHEVALIER NAPION. An. Ch. (1)-10-148-1791. — ⁽²⁹⁾ BOUSSINGAULT. C. R. 95-518 et 568-1882. — ⁽³⁰⁾ WALKER. Am. Chem. J. 10-41-1888. — ⁽³¹⁾ MOORE. Chem. Centr. Bl. 8-1877. — ⁽³²⁾ PENFIELD et FOOTE. Am. J. Sc. (4)-4-105-1897. — ⁽³³⁾ LIST. An. Ph. Chem. Pogg. 110-321-1860; Ber. Chem. Gesell. 11-1512-1878. — ⁽³⁴⁾ KOBELL. J. prakt. Chem. (2)-1-425-1870. — ⁽³⁵⁾ SCHRÖCKINGER. Z. Kryst. 1-528-1877. — ⁽³⁶⁾ STROMEYER et HAUSMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 31-157-1884. — ⁽³⁷⁾ BROWN. Am. Chem. J. 6-97-1884. — ⁽³⁸⁾ ARJON et KANE. An. Ph. Chem. Pogg. 44-471-1858. — ⁽³⁹⁾ BRUSH et DANA. Am. J. Sc. (5)-39-201-1890. — ⁽⁴⁰⁾ STRADDEN. Am. J. Sc. (5)-41-415-1891. — ⁽⁴¹⁾ BERZELIUS. An. Ch. Ph. 2-12-54-1819. — ⁽⁴²⁾ GENTH. Am. J. Sc. (5)-43-184-1892. — ⁽⁴³⁾ SJÖGREN. Chem. Centr. Bl. (2)-665-1879; Ber. Chem. Gesell. 12-1725-1879. — ⁽⁴⁴⁾ SANDBERGER. Jahrbücher des Vereins für Naturkunde. Herzogthum Nassau, 9)-2-46-1855. — ⁽⁴⁵⁾ MALVERN ILES. Am. Chem. J. 3-420-1882. — ⁽⁴⁶⁾ BRUSH. Am. J. Sc. (2)-46-240-1868. — ⁽⁴⁷⁾ PENFIELD et SPERRY. Am. J. Sc. (5)-36-317-1888. — ⁽⁴⁸⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 156-85-1870. — ⁽⁴⁹⁾ HAMBURG. Rep. Chem. Zeit. 4-231-1889. — ⁽⁵⁰⁾ KOBELL. J. prakt. Chem. 97-180-1866. — ⁽⁵¹⁾ PISANI. C. R. 75-1542-1872. — ⁽⁵²⁾ FOELLON. Chem. Centr. Bl. 1126-1888. — ⁽⁵³⁾ FLINK. Chem. Centr. Bl. 20-1888. — ⁽⁵⁴⁾ FLINK. Z. Kryst. 18-361-1891. — ⁽⁵⁵⁾ SLOAN. Chem. N. 46-105-1882. — ⁽⁵⁶⁾ SCHNEIDLER. Chem. Centr. Bl. 1016-1888. — ⁽⁵⁷⁾ DUNNINGTON. Am. Chem. J. 4-158-1882. — ⁽⁵⁸⁾ THUGUTT. Z. anorg. Chem. 2-115-1892. — ⁽⁵⁹⁾ WEIBULL. Z. Kryst. 32-612-1900. — ⁽⁶⁰⁾ BÄCKSTRÖM. Chem. Centr. Bl. (1)-1219-1897. — ⁽⁶¹⁾ RAAR. N. Rep. Pharm. Büchner. 20-1-1871. — ⁽⁶²⁾ WOODWARD. Chem. N. 45-241-1882. — ⁽⁶³⁾ LJUBAVIN. Chem. Centr. Bl. 817-1882. — ⁽⁶⁴⁾ LUDWIG. Chem. Centr. Bl. 518-1882. — ⁽⁶⁵⁾ TERREIL. B. Soc. Ch. (2)-27-350-1877. — ⁽⁶⁶⁾ DIEULAFAIT. C. R. 96-718-1885; 98-589 et 634-1884. — ⁽⁶⁷⁾ BŒCHNER. Rep. für Pharm. 2-97-1855. — ⁽⁶⁸⁾ RADZOZEWSKI. Ar. der Pharm. (5)-13-459-1878. — ⁽⁶⁹⁾ THRESH. Chem. N. 45-84-1882. — ⁽⁷⁰⁾ RÜSSLER. Ar. der Pharm. (5)-15-69-1879. — ⁽⁷¹⁾ GUYARD. C. R. 97-675-1885; B. Soc. Ch. (2)-40-420-1885. — ⁽⁷²⁾ RICCIARDI. C. R. 94-586 et 1657-1882. — ⁽⁷³⁾ CORNU. C. R. 86-515-1878. — ⁽⁷⁴⁾ GUÉRIN. C. R. 125-311-1897. — ⁽⁷⁵⁾ BALLAND. C. R. 125-429-1897. — ⁽⁷⁶⁾ DE VRY. Chem. N. 23-155-1871. — ⁽⁷⁷⁾ GORUP BESANZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 100-106-1856. — ⁽⁷⁸⁾ DECHAMP. C. R. 49-395-1859. — ⁽⁷⁹⁾ CAMPANI. Ber. Chem. Gesell. 5-287-1872. — ⁽⁸⁰⁾ COTTEREAU. Jahresh. 550-1849. — ⁽⁸¹⁾ BRIN de BUSSON. Jahresh. 377-1852. — ⁽⁸²⁾ HORSFORD. Jahresh. 602-1851. — ⁽⁸³⁾ BUCHANAN. Jahresh. 1294-1876. — ⁽⁸⁴⁾ FORSCHAMMER. Jahresh. 621-1850. — ⁽⁸⁵⁾ LIPPMANN. Ber. Chem. Gesell. 30-3057-1897. — ⁽⁸⁶⁾ PICHARD. C. R. 126-550-1898. — ⁽⁸⁷⁾ DAVY. An. Ch.

acérodèse) constituent les minerais les plus répandus, mais on le trouve encore sous forme de carbonate (*rhodochrosite*), de protosulfure (*alabandine*), de bisulfure (*hanérite*), de silicate (*rhodonite*, *téphroïte*), de borate (*sussexite*), etc. Les espèces minérales les plus diverses renferment fréquemment du manganèse. Ce corps simple s'y trouve le plus souvent sous forme de protoxyde remplaçant une quantité équivalente d'une base bivalente comme la magnésie, la chaux, la baryte; quelquefois aussi à l'état de sesquioxyde à la façon du sesquioxyde de fer et d'alumine ou même de bioxyde, jouant alors un rôle analogue à celui que joue la silice dans les nombreux silicates naturels.

Cette diffusion si grande permet d'expliquer la présence du manganèse dans un grand nombre de métaux du commerce, le zinc, par exemple. Ricciardi a constaté également l'existence du manganèse dans les cendres volcaniques de l'Etna, et Cornu dans l'atmosphère du soleil.

D'après Guérin, le manganèse existerait sous forme de combinaisons nucléiniques dans le tissu ligneux de presque tous les végétaux, et les cendres de certains d'entre eux sont si riches en sels de manganèse, que Maumené a attribué à l'insuffisance ou à l'absence de métal dans le terrain, l'insuccès observé dans la culture de certaines plantes (tabac, thé, café). Si l'existence du manganèse dans le sang ne paraît pas encore démontrée d'une façon irréfutable, il est hors de doute cependant que ce métal se rencontre couramment dans le règne animal.

Historique. — La magnésie noire (bioxyde de manganèse naturel) paraît avoir été connue de toute antiquité, mais elle était confondue avec l'oxyde de fer magnétique. On l'employait couramment dans l'industrie, entre autres comme matière épurante dans la fabrication du verre⁽⁸⁹⁾. On distinguait du reste, suivant Pline, différentes espèces de « magnès » dont l'une, entre autres, était noire et tout à fait dénuée de propriétés magnétiques, variété qui très vraisemblablement n'était autre que le bioxyde de manganèse.

Pott, en 1740, ajoute un fait précis à l'histoire de la magnésie noire : il prouve que cet oxyde noir ne contient pas de fer et qu'en partant de cet oxyde, on peut obtenir une série de sels bien définis⁽⁹⁰⁾.

Les mémorables expériences de Scheele, qui le conduisirent directement à la découverte de trois éléments nouveaux, le chlore, le manganèse et le baryum, ont été publiées en 1774 et rassemblées dans les « Opuscules » parus en 1785⁽⁹¹⁾. Le manganèse n'était pas isolé, mais son existence chimique était incontestablement établie. Les travaux de Scheele, et ceux de Bergmann très intéressants aussi pour l'époque⁽⁹²⁾, permirent alors aux chimistes d'esquisser à grands traits l'histoire du nouveau métal.

Il semble du reste que le métal impur fut obtenu pour la première fois

(1. 96-105-1815. — (90) POTT. *Examen chymicum magnesia vibrariorum germanis Braunstein*, 1740. — (91) SCHEELÉ. *Opuscules*, 1785. — (92) BERGMANN. *Des mines de fer blanches*, thèse

par Bergmann, car, dans sa thèse, ce savant mentionne la réduction de boulettes faites avec de l'huile et de la magnésie noire au creuset brasqué comme donnant naissance à un régule ou plus souvent à plusieurs petits régules de densité = 6,850. Klaproth, en 1790, confirme les résultats de Bergmann⁽⁹⁵⁾. Dès cette époque, la propriété caractéristique du manganèse de fournir des sels très fortement colorés, soit en rouge, soit en vert, est mise nettement en évidence, et indiquée comme une méthode très sensible pour la recherche du nouveau métal. Les différents oxydes étaient déjà connus dès le début du XIX^e siècle, comme en témoigne un mémoire de John, paru en 1807⁽⁹⁴⁻⁹⁶⁾.

Préparation. — Les différents procédés, proposés pour la préparation du manganèse métallique, peuvent être ramenés aux types suivants :

1° *Réduction d'un oxyde par le charbon* ^(96 à 101). — C'est la méthode la plus ancienne. Cette réduction nécessite une température élevée. On peut l'effectuer sur un oxyde quelconque, en aidant la réduction, par addition de produits carbonés tels que huile, cyanure alcalin, etc. On utilise, comme creusets, soit des creusets de magnésie brasqués avec de l'oxyde de manganèse, soit des creusets de graphite ou de chaux : mais on peut dire que, jusqu'aux recherches de Moissan, le manganèse était une curiosité de laboratoire.

La méthode de préparation de Deville est aujourd'hui avantageusement remplacée par le procédé indiqué par Moissan. Ce savant utilise la chaleur de l'arc électrique, obtenu avec un courant de 500 ampères et 60 volts. En partant d'un mélange intime de protoxyde pur et de charbon, la réduction est complète en 5 ou 6 minutes et donne 120 gr. de métal. Il reste, au fond du creuset de graphite où s'est faite l'opération, un culot de manganèse bien rassemblé. En présence d'un excès de charbon, on obtient une fonte de manganèse riche en carbone; mais, le plus souvent le métal réduit retient une certaine quantité de carbone (4 à 5 pour 100). La méthode peut s'appliquer non seulement aux oxydes purs, mais aux oxydes de manganèse naturels. Elle fournit le métal en grande quantité. Avec un léger excès d'oxyde il est même possible d'obtenir du manganèse exempt de carbone.

En opérant dans un creuset fermé pour éviter la facile volatilisation du manganèse et en employant un courant de 500 ampères sous 60 volts, Moissan a obtenu, en six minutes, de 4 à 500 gr. de fonte de manganèse renfermant de 5,6 à 4,5 pour 100 de carbone. Cette fonte, chauffée à la forge dans une brasque d'oxyde, peut s'affiner superficiellement et donner un métal pur très doux qui se lime avec facilité ^(101 a).

1774. Reproduit dans les opuscules du même auteur publiés en 1785. — ⁽⁹⁵⁾ KLAPROTH. *Ann. Ch.* (1)-6-5-1790. — ⁽⁹⁶⁾ JOHN. *J. Chem. Ph. Gehen.* 3-452-1807. — ⁽⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. *Ann. Ch.* (1)-87-115-1813; (2)-5-150-1817. — ⁽⁹⁶⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann. Ch. Ph.* (3)-46-182-1856. — ⁽⁹⁷⁾ VALENCIENNES. *C. R.* 70-607-1870. — ⁽⁹⁸⁾ MASON et PARKES. *Ber. Chem. Gesell.* 4-554-1871. — ⁽⁹⁹⁾ LOUGHLIN. *Chem. N.* 25-159-1872; *B. Soc. Ch.* (2)-47-557-1872. — ⁽¹⁰⁰⁾ MOISSAN. *C. R.* 44-549-1895 et *Le four électrique*, 217-1897. — ⁽¹⁰¹⁾ HUGO-TAMM. *Chem. N.* 26-111-1872. — ^(101 a) MOISSAN. *Ann. Ch. Ph.* (7)-3-280-1896. — ⁽¹⁰²⁾ GR. et ALEX. TISSIER. *C. R.* 43-

Nous rappellerons aussi la préparation industrielle des ferro-manganèses titrant de 80 à 87 pour 100 de manganèse, préparation qui se fait aujourd'hui soit au cubilot, soit au haut fourneau.

2° *Réduction de l'oxyde par l'aluminium.* — La réduction des oxydes de manganèse par l'aluminium en poudre grossière est une belle expérience de cours et Goldschmidt ⁽¹⁰²⁾ a pu obtenir, par cette méthode et très rapidement, de grandes quantités de métal. Celui-ci est, bien entendu, exempt de carbone et souvent aussi d'aluminium lorsqu'on a la précaution d'opérer en présence d'un excès d'oxyde, mais quand il est préparé avec des oxydes naturels, ce qui est le cas général, il contient des quantités variables de silicium. La réduction du mélange se produit dans un grand creuset en terre réfractaire, et la réaction peut être allumée au moyen d'une cartouche formée d'un ruban de magnésium entouré de bioxyde de baryum. Ce procédé est aujourd'hui industriel.

3° *Réduction des dérivés halogénés.* — Le premier procédé en date est celui de Brünner. Il consiste à réduire 2 parties de fluorure de manganèse anhydre par une partie de sodium. Le mélange est recouvert d'une couche de chlorure de sodium et de spath fluor pur chauffé au rouge. On obtient en général un culot de manganèse impur, avec un rendement de 50 pour 100 environ. Si le manganèse n'est pas bien rassemblé, on le fond à nouveau sous une couche de chlorure de sodium additionné d'une petite quantité de nitrate ou de chlorate de potassium. Cette addition a l'avantage d'éliminer en partie le silicium que le culot pourrait retenir. On peut remplacer le fluorure par le chlorure de manganèse ⁽¹⁰³⁻¹⁰⁴⁾, le sodium par le magnésium ⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁾.

D'après Glatzel, on peut, par exemple, préparer rapidement du manganèse en opérant de la façon suivante : On chauffe dans un four à vent un mélange de 100 gr. de chlorure de manganèse fondu et de 200 gr. de chlorure de potassium pulvérisé. A la masse fondue, on ajoute, en 4 ou 5 fois, 15 gr. de magnésium en petits morceaux, en l'espace de 2 à 3 minutes; on chauffe jusqu'à ce qu'on aperçoive, à la surface de la masse fondue, un léger nuage blanc : on laisse alors refroidir. Le rendement est de 20 à 25 gr. ⁽¹⁰⁶⁾. En faisant réagir la vapeur de sodium sur la vapeur de chlorure de manganèse, Frémy a pu obtenir des échantillons de manganèse cristallisé ⁽¹⁰⁷⁾.

La réduction électrolytique du manganèse de ses solutions a été tentée par Bunsen. Ce savant a pu préparer le métal par l'électrolyse de solutions concentrées de chlorure en opérant avec des courants de forte intensité. Si l'intensité n'atteint pas une certaine valeur, on n'obtient que de l'oxyde salin Mn^2O^3 . Le procédé a été étudié plus récemment, par Diehl entre autres, mais, au point de vue de la préparation du métal, il est encore sans application ⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾.

1187-1856. — ⁽¹⁰⁵⁾ BRUNNER. Polyt. J. Dingler, **144**-184-1857; **146**-44-1857; An. Ph. Chem. Pogg. **103**-159-1858. — ⁽¹⁰⁶⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. **101**-264-1857. — ⁽¹⁰⁸⁾ BULLOCK. Chem. N. **60**-20-1889. — ⁽¹⁰⁹⁾ GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. **22**-2857-1889. — ⁽¹⁰⁷⁾ FRÉMY.

4° Réduction des solutions de manganèse par différents métaux. —

La méthode n'est intéressante qu'au point de vue théorique, car le manganèse, ainsi réduit, s'oxyde avec une extrême rapidité au contact de l'eau. On peut observer cette précipitation du manganèse avec le zinc, l'aluminium, le magnésium ⁽¹¹¹⁻¹¹⁷⁾. Pratiquement, lorsqu'on veut obtenir du manganèse par cette voie, il faut amalgamer le métal au moment de sa formation. A cet effet, on effectue la réduction au moyen de l'amalgame de sodium ^(114 et 118), ou, ce qui est préférable, comme l'a indiqué Moissan ⁽¹¹⁹⁾, en électrolysant une solution concentrée de chlorure en présence d'une électrode négative de mercure. Dans ce dernier cas, on obtient un amalgame bien cristallisé renfermant 4 pour 100 environ de manganèse qu'il abandonne, par distillation dans un courant d'hydrogène ⁽¹¹⁹⁻³²⁰⁾.

Propriétés physiques. — Le manganèse à l'état fondu, tel qu'on l'obtient, par exemple, par réduction des oxydes au moyen du charbon, est un métal de couleur grise, dont l'aspect rappelle celui de la fonte de fer; cette couleur grise lui est communiquée par la petite quantité de charbon qu'il renferme. Le métal pur est brillant comme le fer, mais possède un éclat rougeâtre, qui rappelle celui du bismuth. Il est cassant. Le métal, préparé et affiné par Moissan au four électrique, ne raye pas le verre ^(101^a).

La présence de petites quantités de silicium augmente considérablement sa dureté, et lui permet de rayer l'acier le mieux trempé (Wöhler) ⁽¹²⁶⁾.

Le métal, provenant de la distillation de l'amalgame, constitue une masse d'un gris noirâtre, très poreuse, se réduisant en poudre sous la simple pression du doigt. Lorsque la décomposition de l'amalgame a été effectuée à basse température vers 560° par exemple, le métal obtenu est pyrophorique (Moissan) ⁽¹¹⁹⁾.

La densité du métal varie considérablement, suivant la méthode de préparation : elle oscille entre 6,85 et 8,015. Son point de fusion, supérieur à celui du fer, serait de 1900°, d'après de Weyde ⁽¹²⁷⁾. La chaleur spécifique est de 0,1352 entre 15 et 97°, d'après Regnault; de 0,127, d'après Kopp ⁽¹²⁸⁻¹²⁹⁾. Chauffé très fortement, le manganèse se volatilise (Jordan) ⁽¹³⁰⁾. Cette volatilité est déjà apparente à une température peu supérieure à son point de fusion. Au four électrique, avec un courant de

C. R. 44-652-1857. — ⁽¹⁰⁸⁾ BUNSEN. An. Ch. Ph. (5)-44-555-1854. — ⁽¹⁰⁹⁾ DIEHL. Chem. Zeit. 9-1894-1885. — ⁽¹¹⁰⁾ BERTHELOT. C. R. 93-757-1881. — ⁽¹¹¹⁾ POUCHARDE. C. R. 22-948-1846. — ⁽¹¹²⁾ MANCK. Ueber d. Verhalten d. Mg. und Al. gegen Salzlösung. Göttingen, 1862. — ⁽¹¹³⁾ PHIPSON. Jahresh. 192-1864. — ⁽¹¹⁴⁾ ROUSSIN. J. Pharm. Ch. (4)-3-415-1866. — ⁽¹¹⁵⁾ HIBBS et SMITH. J. Am. Chem. Soc. 16-822-1894. — ⁽¹¹⁶⁾ COMAILLE. C. R. 63-556-1866. — ⁽¹¹⁷⁾ KERN. Chem. N. 33-256-1876. — ⁽¹¹⁸⁾ GILES. Ph. Mag. (4)-24-528-1862. — ⁽¹¹⁹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-24-251-1880. — ⁽¹²⁰⁾ GENTZ. B. Soc. Ch. (5)-7-275-1892. — ⁽¹²¹⁾ PRELINGER. Monatsh. Chem. 14-555-1893. — ⁽¹²²⁾ MOISSAN. B. Soc. Chim. (5)-27-664-1902. — ⁽¹²³⁾ HEINZERLING et STADEN. An. Ph. Chem. Pogg. 12-299-1828. — ⁽¹²⁴⁾ DIEHL. Chem. Zeit. 14-668-1890. — ⁽¹²⁵⁾ WÖHLER. An. Ch. Ph. (5)-53-559-1858. — ⁽¹²⁶⁾ DE VEYDE. Ber. Chem. Gesell. 12-441-1879. — ⁽¹²⁷⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-63-18-1861. — ⁽¹²⁸⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 3-290-(1864-1865). — ⁽¹²⁹⁾ JORDAN. C. R. 86-1574-1878; 116-752-1895. — ⁽¹³¹⁾ MOIS-

380 ampères et 80 volts, Moissan a pu volatiliser, en 10 minutes, près de 400 gr. de ce métal ⁽¹³¹⁾.

Le spectre des sels de manganèse en solution se compose d'un certain nombre de lignes assez nettes dans l'orangé, le bleu et le violet; la vapeur de manganèse fournit un spectre cannelé très caractéristique avec une absorption continue dans le bleu et le rouge: c'est le spectre que présentent les gaz sortant du Bessemer ^(133 à 137). Réfraction moléculaire du manganèse dans les sels: 0,222; dans les permanganates: 0,476 ⁽¹³⁸⁾.

Le manganèse exempt de fer n'est pas magnétique ⁽¹⁰⁶⁾ ⁽¹³⁹⁾. Chaleur d'ionisation pour une valence: 240 (Ostwald) ⁽¹⁴⁰⁾. Le métal est insoluble dans l'ammoniac liquide (Gore) ⁽¹⁴¹⁾.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène est sans action sur le manganèse à toute température. A l'air, il s'oxyde lentement, l'attaque se faisant d'autant mieux que le métal est plus riche en carbone, d'autant mieux aussi que le métal est plus divisé et a été obtenu à température plus basse (Manganèse pyrophorique).

Stone a prétendu que l'anhydride permanganique pouvait se former par combustion du manganèse à l'air ^(141 a).

Il se combine directement aux halogènes [Davy, Berthénot ⁽¹⁴²⁾. Moissan ⁽²⁸³⁾], au soufre, à l'azote (Prelinger) ⁽¹⁴³⁾, au phosphore (Pellétier) ⁽¹⁴⁴⁾, au bore, au carbone et au silicium. Les hydracides l'attaquent rapidement avec dégagement d'hydrogène; l'eau l'attaque, suivant son état de division, à des températures très variables; la décomposition se produit déjà à la température ordinaire avec le manganèse électrolytique. L'acide sulfurique le convertit en sulfate avec dégagement d'hydrogène ⁽¹⁴⁵⁾; avec l'acide concentré et surtout à chaud, on obtient du gaz sulfureux.

Le métal pyrophorique de Moissan devient incandescent au contact de l'acide azotique concentré. Quelques parcelles de ce manganèse projetées dans une flamme, brûlent en donnant comme le fer de brillantes étincelles. Il en est de même si on laisse tomber une pincée de cette poudre sur du chlorate de potassium en fusion. D'après Guntz, le manganèse pyrophorique réagit sur le gaz sulfureux avec formation simultanée d'oxyde et de sulfure ⁽¹³⁰⁾. Le bioxyde d'azote, à la température ordinaire ou sous l'action d'une chaleur très modérée ^(120 et 146), donne, à son contact, du protoxyde et du peroxyde d'azote, avec un peu de nitrate de manganèse ^(121 et 143).

L'oxyde de carbone ne se combine au manganèse à aucune température, mais, avec le métal pyrophorique, il est décomposé vers 550° en

SAN. An. Ch. Ph. (7)-9-155-1896. — ⁽¹³²⁾ LORENZ et HEUSLER. Z. anorg. Chem. 3-225-1895. — ⁽¹³³⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-18-202-1865. — ⁽¹³⁴⁾ GOUT. An. Ch. Ph. (5)-18-99-1879. — ⁽¹³⁵⁾ WATTS. Ph. Mag. (4)-45-81-1875. — ⁽¹³⁶⁾ LOCKYERS et ROBERTS. Proc. Roy. Soc. 23-544-1875. — ⁽¹³⁷⁾ SIMMLER. An. Ph. Chem. Pogg. 115-242-1862. — ⁽¹³⁸⁾ GLADSTONE. Ph. Mag. (4)-36-511-1868; Proc. Roy. Soc. 18-49-1870. — ⁽¹³⁹⁾ FARADAY. An. Ph. Chem. Pogg. 70-55-1847. — ⁽¹⁴⁰⁾ OSTWALD. Z. ph. Chem. 11-501-1895. — ⁽¹⁴¹⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 21-140-1875. — ^(141 a) G. C. STONE. J. Amer. Chem. Soc. 18-250-1896. — ⁽¹⁴²⁾ BERTHÉNOT. An. Ch. Ph. (2)-44-392-1850. — ⁽¹⁴³⁾ PRELINGER. Monatsh. Chem. 15-391-1894. — ⁽¹⁴⁴⁾ GUNTZ.

même temps que se produit un dépôt de charbon. Le manganèse, fortement chauffé, ne réagit que beaucoup plus difficilement même au rouge sombre (Guntz) ⁽¹³⁰⁾. L'anhydride carbonique se comporte d'une façon toute semblable ^(143, 144 et 149).

Le manganèse pyrophorique, légèrement chauffé, brûle dans un courant de chlore ou de perchlore de phosphore (Moissan).

Le chlorure de bore réagit sur le manganèse avec un grand dégagement de chaleur; presque tout le bore se retrouve après l'expérience sous forme de borure de manganèse (Guntz, Jordan) ^(120 et 130).

La différence d'activité chimique du manganèse fondu et du manganèse pyrophorique est mise du reste nettement en évidence par les mesures calorimétriques de Guntz et Ferée :



et comme Thomsen a montré que la réaction



il en résulte que



Le chlorhydrate d'ammoniaque attaque rapidement, en solution, le manganèse préparé par distillation de l'amalgame: il y a dégagement d'hydrogène et formation de chlorure double (Prelinger) ⁽¹²¹⁾. La chaux en fusion attaque aussi très facilement le manganèse en le transformant en oxyde manganeux (Moissan) ⁽¹²²⁾.

Le manganèse précipite de leurs solutions un grand nombre de métaux: citons entre autres le fer (Shild) ⁽¹²⁰⁾, le nickel, le cobalt, le chrome, le cadmium, le zinc, le plomb, le cuivre, l'antimoine et l'arsenic. Il transforme les solutions de sulfite alcalin en hydrosulfite ⁽¹²¹⁾.

La solubilité des gaz dans le manganèse fondu a été étudiée par Troost et Hautefeuille ⁽¹²³⁾.

Caractères et analyse. — La recherche de très petites quantités de manganèse se fait avec une extrême facilité, en utilisant l'une des réactions suivantes :

Réaction de Crum. — Toute combinaison, renfermant du manganèse à l'état solide ou dissous et exempte de chlorures, chauffée avec de l'oxyde puce et de l'acide azotique, fournit de l'acide permanganique caractérisé par la coloration rouge violacé extrêmement intense de sa solution. Limite de sensibilité 1/500 de milligramme de manganèse ⁽¹⁵³⁻¹⁵⁵⁾.

Transformation en manganate vert. — Tout composé de manganèse solide, fondu avec un mélange oxydant alcalin, ou tout simplement un alcali caustique ⁽¹⁵⁶⁾, se transforme en manganate vert. Limite de sensibi-

C. R. 114-115-1892. — ⁽¹⁴⁸⁾ FUCHS. An. Ch. (1)-19-550-1797. — ⁽¹⁴⁹⁾ EMICH. Monatsh. Chem. 15-375-1894. — ⁽¹⁴⁹⁾ LORENZ et HEUSLER. Z. anorg. Chem. 3-1-1803. — ⁽¹⁴⁹⁾ GUNTZ et SARSTRÖM. Z. angew. Chem. 6-729-1893. — ⁽¹⁵⁰⁾ SHILD. Chem. Centr. Bl. 1166-1888. — ⁽¹⁵¹⁾ SCHTENZENBERGER. C. R. 69-196-1869. — ⁽¹⁵²⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-7-155-1876. — ⁽¹⁵³⁾ CRUM. An. Chem. Pharm. Lieb. 55-219-1845. — ⁽¹⁵⁴⁾ HOPPE SEYLER. J. prakt. Chem. 90-303-1865. — ^(155 a) A. SEYEWETZ et P. TRAWITZ. B. Soc. Chim. (3)-29-871-1903. — ⁽¹⁵⁵⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 105-280-1858. — ⁽¹⁵⁶⁾ CHAPMANN. Ph. Mag. (5)-2-459-

lité 1/100 de milligramme de manganèse. D'après A. Seyewetz et P. Trautz, la transformation peut être faite encore et d'une façon plus sensible, en employant comme agent oxydant une solution saturée de persulfate d'ammoniaque^(188 a).

Transformation en phosphate manganique. — Tout composé de manganèse, chauffé avec de l'acide phosphorique sirupeux, en présence d'une trace d'oxydant (AzO^3K par exemple), donne un verre de couleur améthyste très caractéristique. Limite de sensibilité 1/100 de milligramme de manganèse. On peut remplacer l'acide phosphorique par l'acide arsénique, mais la réaction est moins sensible^(153, 157 et 158).

Transformation en peroxyde. — La transformation en peroxyde permet aussi de retrouver de très petites quantités de manganèse. Les solutions, soumises à l'essai, peuvent être oxydées par un très grand nombre d'agents, parmi lesquels les plus employés sont les hypochlorites et les hypobromites. L'oxydation électrolytique paraît le procédé le plus recommandable; Luckow a pu déceler, grâce à lui, une partie de manganèse dans 50 000 parties d'eau^(159 à 179).

DOSAGE DU MANGANÈSE. — On dose généralement le manganèse à l'état d'oxyde Mn^2O^3 . Dans ce but on peut le précipiter, sous forme de peroxyde, de carbonate, de sulfure, de protoxyde ou d'oxalate. La pesée à l'état de sulfure est moins commode, la pesée à l'état de sulfate donne d'excellents résultats, mais la méthode est longue. La pesée, à l'état de pyrophosphate, conduit aussi à des résultats exacts^(180 à 195). La précipitation électrolytique du manganèse, sous forme de bioxyde, permet aussi, dans un grand nombre de cas, une séparation rapide du métal^(196 à 201).

Pour le dosage volumétrique, on transforme le plus souvent le manganèse en permanganate qu'on titre ultérieurement avec un réducteur

1876. — ⁽¹⁵⁷⁾ BARRESWILL. C. R. **44**-677-1857. — ⁽¹⁵⁸⁾ BRAUX. Z. anal. Chem. **6**-75-1867; **7**-515-1868. — ⁽¹⁵⁹⁾ LUCKOW. Polyt. J. Dingler, **177**-251-1865. — ⁽¹⁶⁰⁾ KLEIN. Ar. der Pharm. (3)-**27**-77-1889. — ⁽¹⁶¹⁾ ROSENTHAL. Polyt. J. Dingler, **225**-154-1879. — ⁽¹⁶²⁾ JONE. C. R. **117**-781-1895; Am. Chem. J. **12**-277-1890. — ⁽¹⁶³⁾ LANGE. Rep. anal. Chem. **6**-141. — ⁽¹⁶⁴⁾ RICHE. J. Pharm. Ch. (5)-**13**-249-1886. — ⁽¹⁶⁵⁾ WINKELBLECH. An. Chem. Pharm. Lieb. **13**-262-1855. — ⁽¹⁶⁶⁾ TERRILL. C. R. **62**-159-1866. — ⁽¹⁶⁷⁾ WOLFF. Z. anal. Chem. **22**-520-1885. — ⁽¹⁶⁸⁾ ALT. Chem. Zeit. **13**-1559-1889. — ⁽¹⁶⁹⁾ HOLTROP. Z. anal. Chem. **23**-491-1884. — ⁽¹⁷⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-217-1859. — ⁽¹⁷¹⁾ GOOCH et AUSTIN. Z. anorg. Chem. **17**-255-1898. — ⁽¹⁷²⁾ GONDOLOT. C. R. **66**-488-1868. — ⁽¹⁷³⁾ MAC KINTOSH. Chem. N. **48**-176-1885. — ⁽¹⁷⁴⁾ HAMPE. Berg. Hütt. Zeit. **49**-328-1885. — ⁽¹⁷⁵⁾ BEILSTEIN et JAWEIN. Ber. Chem. Gesell. **12**-1528-1879. — ⁽¹⁷⁶⁾ FORD. Trans. Inst. Am. Min. Engineers. **9**-547. — ⁽¹⁷⁷⁾ RUBE. J. prakt. Chem. **94**-246-1865. — ⁽¹⁷⁸⁾ LENSSEN. J. prakt. Chem. **81**-408-1860. — ⁽¹⁷⁹⁾ FRESÉNIUS. Z. anal. Chem. **11**-290 et 415-1872; **6**-415-1867; J. prakt. Chem. **82**-265-1861. — ⁽¹⁸⁰⁾ AUSTIN. Z. anorg. Chem. **17**-272-1898. — ⁽¹⁸¹⁾ GOOCH et AUSTIN. Z. anorg. Chem. **17**-274-1898; Am. J. Sc. (4)-**6**-255-1898. — ⁽¹⁸²⁾ CLASSEN. B. Soc. Ch. (2)-**30**-409-1898; Z. anal. Chem. **8**-370-1869; **16**-515-1877. — ⁽¹⁸³⁾ BÖTTGER. Ber. Chem. Gesell. **33**-1019-1900. — ⁽¹⁸⁴⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-**8**-508-1845. — ⁽¹⁸⁵⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-125-1860. — ⁽¹⁸⁶⁾ KENNA. Chem. N. **63**-184-1891; Z. anal. Chem. **5**-141-1866. — ⁽¹⁸⁷⁾ BLAIR. Am. J. Sc. (2)-**44**-216-1867. — ⁽¹⁸⁸⁾ GIBBS. Am. J. Sc. (2)-**44**-216-1867; Am. Chem. J. **22**-214-1900. — ⁽¹⁸⁹⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-449-1848. — ⁽¹⁹⁰⁾ LEISOS. Chem. N. **22**-210-1870. — ⁽¹⁹¹⁾ PATTINSON. Chem. N. **81**-195-1900. — ⁽¹⁹²⁾ MEINCKE. Chem. Centr. Bl. 425-1888. — ⁽¹⁹³⁾ HOW. Chem. N. **19**-157-1869. — ⁽¹⁹⁴⁾ LUCKOW. Polyt. J. Dingler. **178**-42-1865. — ⁽¹⁹⁵⁾ RICHE. C. R. **85**-226-1877. — ⁽¹⁹⁶⁾ ENGELS. Z. Elektr. **3**-286-1897. — ⁽¹⁹⁷⁾ HORN. Chem. N. **84**-15-1900. — ⁽¹⁹⁸⁾ KÖPPEL. Z. anorg. Chem. **16**-267-1898. —

approprié, quelquefois aussi en phosphate de sesquioxyde qu'on détermine ensuite au moyen de sel d'urane, ou de sel ferreux. Dans certaines analyses, on a intérêt à ramener le dosage du manganèse à un essai iodométrique; le manganèse est, dans ce cas, amené à l'état d'oxyde salin qu'on traite ensuite par l'acide chlorhydrique; le chlore dégagé est alors reçu dans une solution d'iodure de potassium ou d'arsénite.

La méthode de Guyard, employée couramment dans l'industrie, est basée sur l'oxydation des sels manganoux par le permanganate de potasse en liqueur neutre. Le dosage colorimétrique, qui est toujours discutable et qui a été utilisé pour la détermination de très petites quantités de métal, repose sur la transformation en permanganate et sur la comparaison de la coloration des solutions obtenues avec des liqueurs-types, renfermant une quantité connue de manganèse (³⁰² à ³²⁰, ³²¹ à ³³³). Brunner puis Osmond (³³³ a) ont appliqué cette méthode au dosage du manganèse dans les produits de la métallurgie du fer.

Poids atomique. — Le poids atomique, d'après les meilleures déterminations, est de 55. Les déterminations sont du reste très nombreuses. Les unes ont été déduites de l'analyse des oxydes (Marignac) ou du chlorure anhydre (Berzélius, Dumas), d'autres résultent de la réduction du sulfate à l'état de sulfure.

Schneider a déterminé, dans l'oxalate, le rapport existant entre le carbone et le manganèse. Dewar et Scott sont arrivés à des résultats moins concordants en effectuant des analyses de permanganate d'argent (³²⁴ & ²⁴⁷).

Valence. — Le manganèse est un élément à valence paire. En général

- ³⁰² CHATARD. Z. anal. Chem. **11**-508-1072. — (³⁰³) BOESSINGAULT. An. Ch. Ph. (5)-**5**-184-1875. — (³⁰⁴) VOHLARD. An. Chem. Pharm. Lieb. **198**-518-1879; **190**-60-1878. — (³⁰⁵) GORGET. An. Ch. Ph. (5)-**66**-160-1865; B. Soc. Ch. (5)-**9**-214 et **490**-1895. — (³⁰⁶) KESSLER. Z. anal. Chem. **18**-4-1879. — (³⁰⁷) MORAWSKI et STINGL. J. prakt. Chem. (2)-**18**-96-1878. — (³⁰⁸) LECLERC. C. R. **75**-1209-1872. — (³⁰⁹) FORQUIGNON. An. Ch. Ph. (5)-**23**-447-1881. — (³¹⁰) RICHARD. C. R. **75**-1821-1872; **126**-550-1898. — (³¹¹) DESHAYES. B. Soc. Ch. (2)-**29**-541-1878. — (³¹²) MOORE. Chem. N. **63**-66-1891. — (³¹³) PARENNO. An. Ch. Ph. (5)-**11**-571-1877. — (³¹⁴) KRUGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-257-1855. — (³¹⁵) LUCK. Z. anal. Chem. **16**-184-1877. — (³¹⁶) OSMOND. B. Soc. Ch. (2)-**43**-66-1885. — (³¹⁷) GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-**1**-89-1864; Chem. N. **9**-15-1864. — (³¹⁸) HABICH. Z. anal. Chem. **3**-474-1864. — (³¹⁹) MEINEKE. Chem. Centr. Bl. **15**-1884. — (³²⁰) SCHLAGDENHAUFEN. J. Pharm. Ch. (5)-**10**-557-1884. — (³²¹) VITALI. Boll. Chem. Farm. **37**-545-1898. — (³²²) PARRY. Chem. N. **29**-86 et **150**-1874. — (³²³) GALBRAITH. Chem. N. **33**-47-1876. — (³²⁴) MOLDENHAUSER. Chem. Zeit. **13**-1220-1889. — (³²⁵) BRUNNER. B. Soc. Ch. (2)-**21**-541-1874. — (³²⁶) KOPFMAYER. Polyt. J. Dingler, **211**-135-1874. — (³²⁷) MITTENZWEI. J. prakt. Chem. **91**-81-1864. — (³²⁸) LENSSEN. J. prakt. Chem. **80**-408-1860. — (³²⁹) PIESSE. Chem. N. **29**-110-1874. — (³³⁰) RILEY. Chem. N. **35**-175-1877. — (³³¹) RÖSSLER. Ber. Chem. Gesell. **12**-925-1880. — (³³²) SCHÖFFEL et DONATH. Chem. Centr. Bl. **552**-1885. — (³³³) POZZI ESCOT. An. Ch. Analyt. **4**-597-1899. — ³³³ a) OSMOND. B. Soc. Chim. **43**-66-1885. — (³³⁴) JOHN. Journ. Gehlen, **3**-452-1807; **4**-456-1850. — (³³⁵) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-185-1826; **18**-74-1850. — (³³⁶) DAVY. Ph. Trans. **102**-181-1812. — (³³⁷) FORSCHAMMER. Annals of Philosophy (n. série), **1**-54-1821. — (³³⁸) BERTHIER. J. Chem. Ph. Schweig. **36**-505-1822. — (³³⁹) TURNER. An. Ph. Chem. Pogg. **22**-255-1851. — (³⁴⁰) ARPEYDSON. J. Chem. Ph. Schweig. **42**-402-1821. — (³⁴¹) BRANDES. An. Ph. Chem. Pogg. **22**-255-1851. — (³⁴²) WEEREN. Dissertation. Halle, 1890. — (³⁴³) HVER. Sitz. Akad. Wicn. **25**-124-1857. — (³⁴⁴) DUMAS. C. R. **45**-709-1857; **46**-951-1858; An. Ch. Ph. (5)-**55**-129-1859. — ³⁴⁵ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-605-1859. — (³⁴⁶) DEWAR et SCOTT. Chem. N. **47**-98-1885; Chem. Centr. Bl. **155**-1882. — (³⁴⁷) MARIGNAC. Ar. Sc. Ph. Nat. (5)-**10**-5 et **105**-1884. — (³⁴⁸) BRUNNER. An. Ph. Chem.

bivalent (sels manganoux), il paraît jouer dans certaines combinaisons le rôle d'élément tétra, hexa, et même octovalent.

Applications. — Le manganèse n'est utilisé industriellement que sous forme d'alliages, dont les plus importants sont les ferromanganèses et les bronzes de manganèse.

Fluorures de manganèse. — Les principales recherches sur les fluorures de manganèse sont dues à Brunner, Christensen, Röder, Nicklès, Moissan, Weinland et Lauenstein. Deux fluorures ont leur histoire bien établie : ce sont les fluorures manganoux MnF^2 et manganique Mn^2F^2 . L'existence du perfluorure MnF^4 ne paraît pas douteuse, car on a signalé de nombreux sels doubles bien cristallisés dérivant de ce composé^(248 à 253).

FLUORURE MANGANEUX $MnF^2 = 93$ (Mn : 59,14; F : 49,86)

PRÉPARATION. — D'après Moissan et Venturi⁽²⁵³⁾ le fluorure manganoux se forme : 1° par l'action du gaz fluorhydrique sur le manganèse ou les fontes de manganèse au-dessous du rouge ;

2° Par dissolution du carbonate de manganèse, ou du manganèse métallique dans l'acide fluorhydrique aqueux.

L'attaque du métal est ici rapide et la solution, chauffée à l'ébullition, se trouble avec dépôt de fluorure anhydre. Si l'on évapore la solution à température ordinaire, on obtient des cristaux de fluorure hydraté.

3° La décomposition du fluosilicate de manganèse, dans un courant d'acide fluorhydrique, vers 1000°, fournit aussi du fluorure anhydre.

4° Pour obtenir le fluorure bien cristallisé, le mieux est de faire cristalliser le fluorure amorphe dans du chlorure de manganèse fondu. On place dans un creuset de platine 220 gr. de chlorure du manganèse fondu et 160 gr. de fluorure amorphe bien sec. Le creuset de platine est disposé dans un creuset de porcelaine que l'on brasque avec du charbon dans un creuset de terre. Cet appareil est chauffé modérément au rouge pour amener la fusion du mélange, puis on laisse refroidir lentement. On lave ensuite à l'eau froide, puis à l'acide acétique étendu et à nouveau à l'eau froide (Moissan et Venturi).

PROPRIÉTÉS. — Le sel anhydre est en beaux cristaux rosés, à peu près insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. D : 5,98. PF : 856°.

L'hydrogène ne le réduit que lentement à 500°; mais, vers 1000°, la réduction est rapide. Le fluor le transforme à froid en fluorure manganique Mn^2F^6 ; le chlore ne réagit qu'au rouge sombre avec formation de chlorure manganoux. Avec l'oxygène bien sec, l'attaque commence vers 400°. A 1000°, elle fournit de l'oxyde Mn^3O^4 bien cristallisé. A la même température, le soufre donne du sulfure vert. Le carbone est sans action

Pogg. 101-264-1857. — ⁽²⁴⁹⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-35-37 et 161-1887; 36-51-1887. — ⁽²⁵⁰⁾ RÖDER. Thèse. Göttingen, 1865. — ⁽²⁵¹⁾ NICKLÈS. C. R. 65-107-1867. — ⁽²⁵²⁾ MOISSAN. C. R. 130-622-1900. — ⁽²⁵³⁾ MOISSAN et VENTURI. C. R. 130-1158-1900. — ⁽²⁵⁴⁾ WEINLAND et LAUENSTEIN. Z. anorg. Chem. 20-40-1890. — ⁽²⁵⁵⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 21-140-1875. —

à 1200°. Le silicium, donne, vers 1000° du siliciure, le bore, un borure, tous les deux bien cristallisés. L'eau l'attaque lentement à chaud avec formation d'un oxyfluorure; à haute température (1200-1300°), on obtient du protoxyde vert. L'hydrogène sulfuré donne, dans les mêmes conditions, du sulfure vert. L'ammoniac liquéfié ne dissout pas le fluorure manganéux⁽²⁵⁵⁾, mais l'ammoniac gazeux fournit une combinaison double $5 \text{MnF}^2 \cdot 2 \text{AzH}^3$, poudre cristalline facilement dissociable. A haute température (1200°), on obtient un azoture (Moissan et Venturi).

Les métaux alcalins, l'aluminium, le magnésium, le réduisent avec formation de manganèse impur.

Le fluorure est peu soluble dans les acides chlorhydrique et azotique. Les oxydants, tels que la potasse fondue, le nitrate ou le chlorate potassiques, le transforment, à la température de fusion, en manganate et fluorure alcalin⁽²⁵⁵⁾.

Fluorure manganique Mn^2F^6 . — Ce composé a été préparé et étudié par Moissan⁽²⁵⁵⁾. — PRÉPARATION. — On l'obtient par l'action directe de fluor sur le manganèse, le protofluorure ou le protochlorure, mais il est difficile d'obtenir ainsi un produit pur. Le mieux est de faire réagir à froid le fluor sur l'iodure manganéux. Tout l'iode est entraîné à l'état de fluorure d'iode et il reste, dans la nacelle de platine, du fluorure manganique qui a conservé la forme des cristaux d'iode.

PROPRIÉTÉS. — C'est un composé de couleur lie de vin, de densité 3,54, qui, sous l'action de la chaleur, se décompose en fluor et fluorure manganéux. La tendance à ce dédoublement caractérise du reste toute l'histoire du fluorure manganique, qui, dans les différentes réactions, paraît se comporter comme le mélange $2 \text{MnF}^2 + \text{F}^2$.

Chauffé dans l'hydrogène, il donne du fluorure manganéux et de l'acide fluorhydrique. Il n'est pas attaqué par les halogènes à la température ordinaire, mais au rouge sombre, il se forme des composés complexes. Le soufre réagit à 440° avec formation de fluorure de soufre gazeux et de fluorure manganéux. La vapeur de phosphore, à la même température, fournit un phosphure et un dégagement de tri- et de pentafluorure de phosphore. Le silicium, le bore et le carbone réagissent au rouge sombre en donnant les fluorures gazeux des métalloïdes. Mis en présence d'une petite quantité d'eau, il la décompose à froid avec formation d'acide fluorhydrique de protofluorure et d'un oxyde hydraté de manganèse. En tube scellé à 150°, il décompose le trichlorure de phosphore suivant l'égalité : $3 \text{Mn}^2\text{F}^6 + 2 \text{PCl}^3 = 2 \text{PF}^3\text{Cl}^2 + 6 \text{MnF}^2 + \text{Cl}^2$. Avec le tétrachlorure de carbone, il s'est formé un fluorure de manganèse blanc et il s'est dégagé du chlore et du gaz fluorure de carbone (Moissan).

Fluorure manganique hydraté $\text{Mn}^2\text{F}^6 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$. — Berzélius, en concentrant des dissolutions d'oxyde manganique dans l'acide fluorhydrique a obtenu des prismes rouge rubis, renfermant d'après Christensen,

⁽²⁵⁶⁾ BERZÉLIUS. *Traité de Chimie*. 1831. — ⁽²⁵⁷⁾ NICOLÈS. C. R. 67-448-1868. — ⁽²⁵⁸⁾ CHRIS-

6H²O. Les solutions de ce sel, additionnées de fluorures alcalins, laissent déposer des sels doubles^(249 et 250).

Fluorure salin de manganèse Mn²F⁶.10H²O. — Ce composé qui, vraisemblablement, est un fluorure salin Mn²F⁶.MnF², a été obtenu par Nicklès⁽²⁵⁷⁾ dans certaines préparations de perfluorure MnF⁴. Il formerait, d'après ce savant, des cristaux bruns hydratés devenant anhydres à chaud. Il se dissout dans une petite quantité d'eau en donnant une liqueur brune qui aurait la propriété de dissoudre l'argent en se décolorant.

Tétrafluorure de manganèse MnF⁴. — Ce composé ne semble avoir été obtenu qu'en solution. Il se formerait, d'après Nicklès⁽²⁵⁸⁾, par dissolution du bioxyde dans l'acide fluorhydrique concentré ou par l'action de l'acide fluorhydrique sur une solution étherée de tétrachlorure. Quoique ces données soient contestées par Christensen⁽²⁵⁹⁾, l'existence dans ces solutions d'un tétrafluorure paraît hors de doute, puisque Weinland et Lauenstein ont obtenu des sels doubles dérivés de MnF⁴ par simple addition de fluorures alcalins⁽²⁵¹⁾. La solution de tétrafluorure possède des propriétés oxydantes très énergiques : elle décolore l'indigo et fournit, avec l'aniline, des dérivés colorés.

CHLORURE MANGANEUX MnCl² = 125,9 (Mn : 43,68 ; Cl : 56,31.)

PRÉPARATION. — Le sel anhydre prend naissance dans un assez grand nombre de réactions, mais lorsqu'on en veut préparer des quantités notables, les procédés les plus recommandables sont : 1° l'action du gaz acide chlorhydrique sur le manganèse métallique. Cette opération est aujourd'hui des plus faciles ; 2° la calcination au creuset de terre d'un mélange intime d'oxyde et de chlorure d'ammonium. Cette préparation se fait avec du bioxyde de manganèse pur additionné de la moitié de son poids de sel ammoniac. Le résidu de la calcination, traité par l'eau bouillante, fournit un chlorure de manganèse exempt de fer ; 3° la dessiccation des hydrates dans un courant d'acide chlorhydrique ; 4° l'attaque par le gaz chlorhydrique soit des oxydes, soit du carbonate^(259 et 262).

PROPRIÉTÉS. — Le chlorure anhydre constitue une masse lamellaire de couleur rose très déliquescente ; il est soluble dans l'eau avec un dégagement de chaleur notable, et insoluble dans l'ammoniaque liquide^(255 et 265). Il est soluble dans l'alcool absolu et la solution abandonne par évaporation des cristaux roses constitués par une combinaison double MnCl².5C²H⁶O. Les cristaux sont efflorescents et perdent tout leur alcool à 150-200° D₁₀ = 1,5. Chaleur de formation : 2360^{cal} (Bourion)^(266 a).

De petites quantités d'impuretés lui communiquent des teintes très

TENSEN. J. prakt. Chem. (2)-34-44-1886. — ⁽²⁵⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 27-574-1855. — ⁽²⁶⁰⁾ WEDER. An. Ph. Chem. Pogg. 112-619-1861. — ⁽²⁶¹⁾ FELLENERG. An. Ph. Chem. Pogg. 50-76-1840. — ⁽²⁶²⁾ SUDBOROUGH. J. Chem. Soc. 59-655-1891. — ⁽²⁶³⁾ TERREIL. B. Soc. Ch. (2)-21-289-1874. — ⁽²⁶⁴⁾ KÜHLMANN. C. R. 55-246-1862. — ⁽²⁶⁵⁾ DAVY. Phil. Trans. 102-109-

diverses : la présence d'oxyde de manganèse lui donne une teinte brune ; la masse vire au rouge ou au jaune en présence de sel de fer, au bleu ou au vert en présence de sels de cobalt⁽²⁶⁷⁻²⁶⁹⁾ (Kastle)^(268 a). $D = 2,478$ (Schrader)⁽²¹⁶⁾.

Chauffé à l'abri de l'air, le chlorure fond au rouge. Dans un courant d'acide chlorhydrique, il se sublime facilement en lames minces⁽²⁷⁰⁾. Mélangé avec de l'azotate de potassium et chauffé vers 280°, il se transforme en oxychlorure $3 \text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{MnCl}^2$ ⁽²⁷¹⁾. L'hydrogène ne le réduit à aucune température⁽²⁷²⁾. Le fluor l'attaque à la température ordinaire et, si l'on évite un trop grand dégagement de chaleur, il se produit surtout du fluorure manganique (Moissan).

L'oxygène le transforme à chaud en oxyde salin Mn^2O^4 . La vapeur d'eau réagit de la même façon à température relativement peu élevée^(273 à 276). Le soufre le transforme partiellement en sulfure, l'hydrogène phosphoré en phosphure⁽²⁷⁷⁾. En présence de silice, le chlorure manganoux se décompose déjà vers 100-150°, dans un courant d'air mêlé d'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore⁽²⁷⁸⁾. Un grand nombre de métaux le réduisent. Le magnésium, par exemple, donne du manganèse métallique⁽²⁷⁹⁾ ; avec le zinc, la réaction est explosive⁽²⁸³⁾. Chauffé avec du nitrate de sodium à 230°, il donne des vapeurs nitreuses et un oxyde de manganèse suffisamment riche en oxygène pour pouvoir servir à la préparation du chlore (Kuhlmann)^(285 a). Le chlorure manganoux colore la flamme en vert intense⁽²⁸⁰⁻²⁸¹⁾.

Solutions de chlorure manganoux. — Les hydrates de protochlorure s'obtiennent facilement en dissolvant les oxydes ou le carbonate de manganèse purs dans l'acide chlorhydrique. Suivant la température où l'on opère la cristallisation, on obtient différents hydrates. Lorsqu'on emploie, pour la préparation, les liqueurs mères ayant servi à la production du chlore, le produit obtenu est impur et nécessite pour la purification des opérations assez longues^(288-289 et 282 à 286).

Les solutions de chlorure manganoux sont légèrement colorés en rose. Le chlore, à l'abri de la lumière, est sans action ; mais, sous l'influence des rayons solaires, par suite même de sa transformation, au contact de l'eau, en acide hypochloreux, il précipite du bioxyde de manganèse^(287 à 289).

1812. — (266) PROUST. Journ. Gehlen 3-429-1807. — (266) FRANKLIN et KRAUS. Am. Chem. J. 20-828-1898. — (266 a) BOURION. C. R. 134-555-1902. — (267) KRÖCKE. J. prakt. Chem. (2)-5-105-1872. — (268) KAPPERS. Ber. Chem. Gesell. 5-582-1872. — (268) BAYER. J. prakt. Chem. (2)-5-445-1872. — (268 a) KASTLE. Amer. Chem. J. 23-500-1900. — (270) WRIGHT et MENKE. J. Chem. Soc. 37-22-1880. — (271) PÉAN DE SAINT-GILLES. C. R. 55-329-1862. — (272) EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-25-92-1849. — (274) BERTHELOT. C. R. 86-628-1878. — (275) KUNHEIM. Jahresb. 149-1861. — (276) GORKEV. C. R. 106-743-1888. — (276 a) P. WALDEN. Z. anorg. Ch. 29-371-1902. — (277) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-335-1852. — (278) TOWNSEND. Ber. Chem. Gesell. 9-648-1876. — (279) SEWERT et SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 267-218-1892. — (280) SIMMLER. An. Ph. Chem. Pogg. 115-431-1862. — (281) MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 128-335-1866. — (282) EVERITT. J. prakt. Chem. 5-35-1835. — (283) KOLBE. J. prakt. Chem. 3-405-1871. — (284) ZELLER. J. prakt. Chem. 5-53-1835. — (286) PIZZI. Ber. Chem. Gesell. 10-889-1877. — (286) GAULTIER DE CLAUERY. B. Soc. Enc. (2)-57-633-1858. — (287) BALARD. An. Ch. Ph. (2)-57-225-1854. — (288) MILLON. C. R. 28-42-1849. — (289) EÜTHYME et KLIMENKO. Ber.

Si cependant, la liqueur renferme des chlorures alcalins ou alcalino-terreux, la précipitation du bioxyde se produit à l'abri de la lumière⁽²⁹⁰⁾.

L'acide nitrique donnerait, d'après Schlessinger, du nitrate de manganèse⁽²⁹¹⁾. Le chromate de potasse donne, avec les solutions neutres, une précipitation lente d'oxyde renfermant du chrome et du manganèse (Brearley)⁽²⁹²⁾. Le permanganate fournit un manganite de manganèse plus ou moins complexe.

Un certain nombre de métaux, le magnésium entre autres, précipite le manganèse de ses solutions de chlorure. La précipitation, qui est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, est complète si la liqueur ne renferme ni ammoniacque, ni chlorhydrate d'ammoniacque^(279 et 293). Le chlorure de manganèse donne, avec d'autres chlorures, tels que ceux d'ammonium et de rubidium, des sels doubles bien cristallisés.

Les solutions de chlorure ont été l'objet de nombreuses déterminations physiques. La *densité* a été mesurée par Gerlach; la *capillarité*, par Valson; la *chaleur spécifique*, par Marignac et Blümke^(300 a); la *conductibilité*, par Bouty et Long^(300 b); la *rotation électro-magnétique*, par Quincke; l'*abaissement du point de congélation*, par Rüdorff et de Coppet^(294 à 301 a).

Solubilité dans l'eau, pour 100 :

Mn Cl ² . 4 H ² O	151,5	270,5	625	625	625			
T	10°	31° 25	62,5	87,5	106	(Brandes) ⁽³⁰⁶⁾ .		

Densité des solutions aqueuses (Gerlach) :

Mn Cl ² . 4 H ² O pour 100 d'eau	5	10	20	30	40	50	60	70
D ₁₅	1,0285	1,057	1,116	1,180	1,250	1,331	1,419	1,508

Chaleurs spécifiques des solutions (Marignac, Blümke) :

Sol. à 50 pour 100 de Mn Cl². 0,608; à 30 pour 100. 0,733; à 3,5 pour 100. 0,9526

Conductibilité électrique des solutions à 18° (les chiffres ci-dessous représentent la conductibilité $\times 10^9$) :

Teneur pour 100 en Mn Cl ²	1	10	15	20	25	28°
L.	492	790	987	1061	1020	950

A 15°, Bouty a trouvé 7264×10^{-12} pour une solution à 0,006 pour 100 de sel. Abaissement du point de congélation : 0,138 (calculé pour 1 gr. de Mn Cl² . 12 H²O). La détermination du poids moléculaire du chlorure en solution diluée a donné des nombres compris entre 151,3 et 141,2⁽³⁰¹⁾.

Chem. Gesell. **29**-478-1896. — ⁽²⁹⁰⁾ SOBRERO et SELMI. An. Ch. Ph. (3)-**29**-161-1850. — ⁽²⁹¹⁾ SCHLESSINGER. Repert. Büchner (2)-**35**-74-1844. — ⁽²⁹²⁾ BREARLEY. Chem. N. **77**-151-1898. — ⁽²⁹³⁾ KERN. Chem. N. **33**-236-1876. — ⁽²⁹⁴⁾ GERLACH. Z. anal. Chem. **28**-476-1889. — ⁽²⁹⁵⁾ VALSON. C. R. **74**-103-1872. — ⁽²⁹⁶⁾ MARIIGNAC. Ar. Sc. Ph. Nat. (nouv. série) **55**-115-1858. — ⁽²⁹⁷⁾ BOUTY. An. Ch. Ph. (6)-**3**-446-1884. — ⁽²⁹⁸⁾ QUINCKE. An. Ph. Chem. Wiedm. **24**-606-1885. — ⁽²⁹⁹⁾ RÜDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-55-1862. — ⁽³⁰⁰⁾ DE COPPET. An. Ph. Cl. (4)-**25**-526-1871. — ^(300 a) BLUMCKE. Am. Ph. Chem. Wied. **23**-161-1884. — ^(300 b) LONG. An. Ph. Chem. Wied. **11**-37-1880. — ⁽³⁰¹⁾ CASTORO. Gazzet. ch. ital. **28**-II-5171898. — ^(301 a) W. BILTZ. Z. Ph. Ch. **40**-185-1902. — ^(301 b) HERZ. Z. anorg. Chem. **22**-279-1899. —

Herz a étudié les phénomènes d'équilibre entre le chlorure de manganèse et certains sels ammoniacaux⁽³⁰¹⁾.

Chlorures manganoux hydratés. — $\text{MnCl}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — C'est le sel qui se dépose des solutions à température ordinaire. Il est en prismes monocliniques d'un rouge rosé isomorphes du chlorure de sodium NaCl , $2\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁰³⁾. Le sel est assez soluble dans l'eau froide. Sa solubilité est sensiblement constante dès qu'on dépasse la température de 60° ⁽³⁰⁴⁻³⁰⁵⁾. Le sel se transforme en hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$, lorsqu'on le chauffe, à $57^\circ,85$, sans subir une fusion complète^(306 à 307). PF : $87^\circ,5$.

Des solutions sursaturées de chlorure de manganèse, Marignac a obtenu le tétrahydrate sous une forme instable, isomorphe de chlorure ferreux FeCl^2 , $4\text{H}^2\text{O}$. Cette variété, plus soluble que la forme ordinaire, ne peut par suite s'observer qu'avec des dissolutions sursaturées⁽³⁰⁸⁻³⁰⁹⁾. On l'obtient, par exemple, en refroidissant à 5° une solution saturée à 50° , et amorçant la cristallisation au moyen d'un cristal de chlorure ferreux.

Le sel stable est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. A l'air, il est hygrométrique ; dans le vide, sur l'acide sulfurique, il perd de l'eau et se transforme, d'après Lescœur, en un dihydrate, ou d'après Sabatier en un hydrate de formule $3\text{MnCl}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁰⁻³¹³⁾. $D = 1,56$ (John), $2,015$ (Boedeker), $1,913$ (Schrader)⁽³¹⁴⁻³¹⁶⁾.

— $\text{MnCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Tandis que le sel à $4\text{H}^2\text{O}$ est stable de 0 à $+58^\circ$, l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ n'est stable qu'entre 58 et 198° . On peut l'obtenir très simplement en saturant de gaz chlorhydrique une solution de chlorure (Lescœur, Ditte), ou par déshydratation du tétrahydrate^(306 et 317).

Saunders a pu préparer ce sel en prismes monocliniques en agitant une grande quantité de chlorure manganoux à $4\text{H}^2\text{O}$ avec une solution aqueuse concentrée de chlorure de lithium ou de magnésium. D'après le même chimiste, le sel perdrait une molécule d'eau à 105° ^(318 à 320).

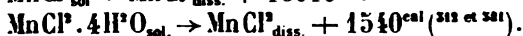
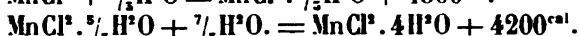
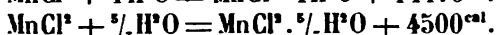
— $\text{MnCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, que Stortenbecker⁽³⁰⁹⁾ n'avait pu isoler que sous forme de cristaux mixtes avec le chlorure de cobalt, a été obtenu plus récemment par Kouzneckoff⁽³¹⁷⁾ en refroidissant à -10° une solution de chlorure manganoux de composition MnCl^2 , $11,7\text{H}^2\text{O}$. Ce sel n'est stable qu'au-dessous de -2° . A température plus élevée, il donne du tétrahydrate. Il est obtenu en gros prismes incolores.

— $\text{MnCl}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate a été indiqué par Boyer⁽³⁰⁹⁾.

— $3\text{MnCl}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — On obtient ce sel d'après Sabatier, par efflores-

³⁰⁵ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-507-1855. — ³⁰⁶ ÉTARD. C. R. **98**-993-1884. — ³⁰⁷ BRANDES. An. Ph. Chem. Pogg. **22**-265-1851. — ³⁰⁸ DAWSON et WILLIAM. Z. ph. Chem. **31**-59-1890. — ³⁰⁹ DITTE. An. Ch. Ph. (5)-**22**-551-1882. — ³⁰⁶ MARIGNAC. An. Min. (5)-**12**-5-1857. — ³⁰⁹ STORTENBECKER. Z. ph. Chem. **16**-250-1895. — ³¹⁰ GRAHAM. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-51-1839. — ³¹¹ LESCOEUR. An. Ch. Ph. (7)-**2**-78-1894; B. Soc. Ch. (5)-**11**-855-1894. — ³¹² SABATIER. B. Soc. Ch. (5)-**1**-88-1889. — ³¹³ SABATIER. B. Soc. Ch. (5)-**11**-546-1894. — ³¹⁴ JOHN. Journ. Gehlen. **3**-452-1807. — ³¹⁵ BOEDEKER. Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen. Leipzig, 1860. — ³¹⁶ SCHRADER. Dichtigkeitmessungen. Heidelberg, 1871. — ³¹⁷ KOUZNEKOFF. J. Soc. Ph. Ch. Russe. **30**-741-1898. — ³¹⁸ SAUNDERS. Am. Chem. J. **14**-127-1892. — ³¹⁹ MÜLLER et ERZBACHER. Chem. Gesell. **22**-3181-1889. — ³²⁰ MÜLLER ERZBACH. An. Ph. Chem. Wiedm **26**-400-

cence du tétrahydrate dans le vide sur l'acide sulfurique, ainsi que par l'action du gaz chlorhydrique sur les solutions de chlorure. (Voir ci-dessus, dihydrate)⁽³¹²⁻³¹⁵⁾.



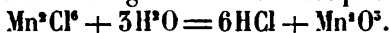
CHLORURE MANGANIQUE Mn^2Cl^6

On a signalé, comme pour les fluorures, les deux combinaisons Mn^2Cl^6 et MnCl^6 . L'existence d'un tétrachlorure est loin d'être démontrée, mais elle semble cependant vraisemblable. Toutefois, comme l'ont établi des travaux récents, l'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes de manganèse MnO^2 et Mn^2O^3 ne paraît donner que des solutions renfermant du sesquichlorure.

Le chlorure manganoux, dissous dans l'eau, n'absorbe que des quantités insignifiantes de chlore. L'absorption ne se produit en quantité notable qu'en présence d'acide chlorhydrique, par suite, vraisemblablement, de la formation d'un chlorhydrate de chlorure, dissociable au contact de l'eau, dissociable aussi par élévation de température. On obtient une liqueur brune identique à celle obtenue dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse⁽³²²⁾. Ces solutions brunes peuvent être considérées très vraisemblablement comme des dissolutions de chlore dans les solutions de chlorure manganoux : $\text{MnO}^2 + 4\text{HCl} = (\text{MnCl}^2 + \text{Cl} + \text{Cl}) + 2\text{H}^2\text{O}$. Pour chaque molécule de bioxyde attaqué, on peut en effet éliminer très rapidement de la solution un atome de chlore (*chlore dissous*). On n'arrive à éliminer un deuxième atome de chlore, sous l'action d'un courant d'air, qu'en prolongeant l'expérience pendant plusieurs jours; la liqueur ne renferme plus alors que du protochlorure. En décomposant les liqueurs brunes par un grand excès d'eau, il y a précipitation de bioxyde de manganèse et la quantité de peroxyde régénéré ne correspond, même — à 20°, qu'à environ 47 pour 100 du poids de bioxyde employé, comme si la décomposition s'était produite suivant l'équation : $\text{Mn}^2\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{MnO}^2 + \text{MnCl}^2 + 4\text{HCl}$. Si l'on fait l'attaque du bioxyde par l'acide chlorhydrique en présence de protochlorure, le rendement en perchlorure est considérablement augmenté, car la liqueur obtenue régénère par dilution environ 80 pour 100 du manganèse employé sous forme de bioxyde : $\text{MnO}^2 + 4\text{HCl} + \text{MnCl}^2 = \text{Mn}^2\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Si l'on part, non plus du bioxyde, mais du sesquioxyde, la dissolution

par l'acide se fait sans dégagement gazeux sensible et de la solution obtenue on peut facilement régénérer tout le sesquioxyde employé :



Tous ces faits concordent bien avec l'hypothèse de la formation d'un chlorure Mn^2Cl^6 et sont contraires à l'hypothèse de la formation en solution d'un tétrachlorure. Malheureusement, les faits eux-mêmes sont contestés par certains chimistes^(323 à 324 et 325). En se plaçant dans des conditions particulières, Meyer et Best⁽³²⁵⁾ ont pu, de ces solutions, précipiter des sels doubles de formule $\text{MnCl}^3\text{5KCl}$, et $\text{MnCl}^3\text{2KCl}$, donnant un nouvel argument en faveur de l'existence d'un tétrachlorure (voyez Combinaisons du manganèse avec le potassium).

Tétrachlorure de manganèse MnCl^4 . — D'après Nicklès, ce tétrachlorure s'obtiendrait sous forme d'une solution verte, en attaquant le bioxyde de manganèse par le gaz chlorhydrique en présence d'alcool ou d'éther. L'action du chlore sur le protochlorure en présence des mêmes solvants conduirait aussi à un résultat identique. Cette solution verte est décolorée par tous les agents réducteurs⁽³²⁶⁾. Suivant d'autres auteurs, cette solution verte ne renfermerait du reste que du sesquichlorure. La solution du tétrachlorure dans l'éther serait bleue, et s'obtiendrait, d'après Franke, en dissolvant de l'anhydride manganique MnO^3 dans une solution chlorhydrique d'éther. La dissolution verte ainsi obtenue, traitée par un excès de gaz chlorhydrique, laisse déposer du protochlorure et vire au bleu.

La solution bleue de tétrachlorure ainsi obtenue, refroidie dans la glace et soumise à l'action prolongée du gaz chlorhydrique, fournit, à son tour, des gouttes huileuses de chlorhydrate MnCl^6H^2 (Franke)⁽³²⁷⁾.

Heptachlorure de manganèse — Ce chlorure indiqué par Dumas, est aujourd'hui considéré comme un oxychlorure.

Bromure manganoux. — On ne connaît bien que le bromure MnBr^3 , obtenu dans les mêmes conditions que le chlorure correspondant, et, en particulier, par l'action des vapeurs de brome sur le manganèse chauffé.

Le sel anhydre est très déliquescent⁽³²⁸⁾. Chauffé au contact de l'air, il se décompose avec dégagement de brome et formation d'oxyde Mn^3O^4 (Gorgeu)⁽³²⁹⁾. Il se dissout très facilement dans l'eau⁽³²⁷⁾, il est insoluble dans l'ammoniac liquide⁽³²⁸⁻³²⁹⁾, insoluble aussi dans le cyanogène

⁽³²³⁾ FISCHER. J. Chem. Soc. 33-409-1878. — ⁽³²⁴⁾ MUIR. Chem. N. 44-237-1881. — ⁽³²⁵⁾ PICKERING. J. Chem. Soc. 35-654-1879. — ⁽³²⁶⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Ch. (2)-35-57-1887. — ⁽³²⁷⁾ FRANKE. J. prakt. Chem. (2)-36-451-1888. — ⁽³²⁸⁾ VERNON. Proc. Chem. Soc. 58-1889-1890. — ⁽³²⁹⁾ WACHER. Chem. Zeit. 24-285-1900. — ⁽³³⁰⁾ PICKERING. Ph. Mag. (5)-33-284-1892. — ⁽³³¹⁾ VERNON. Ph. Mag. (3)-34-469-1891. — ⁽³³²⁾ NEUMANN. Monatsh. Chem. 15-489-1894. — ⁽³³³⁾ MEYER et BEST. Z. anorg. Chem. 22-169-1899. — ⁽³³⁴⁾ RICE. J. Chem. Soc. 73-258-1898. — ⁽³³⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (2)-44-392-1850. — ⁽³³⁶⁾ NICKLÈS. C. R. 60-479-1865; An. Ch. Ph. (4)-5-169-1865; 10-318-1867. — ⁽³³⁷⁾ ÉTARD. C. R. 98-995-1884. — ⁽³³⁸⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 21-140-1875. — ⁽³³⁹⁾ FRANKLIN et KRAUS. Am. Chem. J. 20-

liquide (^{339 a}). L'hydrate $MnBr^2 \cdot 4H^2O$ est l'hydrate stable à température ordinaire. Il est isomorphe du chlorure correspondant (Marignac) (³²⁶). PF : $64^{\circ}5$ (Kouznézoff) (³¹⁷). L'hydrate $MnBr^2 \cdot 2H^2O$ est l'hydrate stable au-dessus de $64^{\circ}5$. Il s'obtient par décomposition de l'hydrate précédent (Lescœur) (^{317 et 311}).

L'hydrate $MnBr^2 \cdot 6H^2O$ est l'hydrate stable aux basses températures. À température ordinaire, il se transforme en sel à $4H^2O$. On l'obtient par refroidissement des solutions saturées à -14° (³⁴⁰).

L'étude de la dissociation du tétrahydrate met nettement en évidence l'existence d'un monohydrate $MnBr^2 \cdot H^2O$ qui s'obtiendrait, d'après Lescœur, en laissant s'effleurir, à température ordinaire, le tétrahydrate. La solubilité du bromure a été étudiée par Etard (³⁰⁴). La capillarité des solutions de bromure a été étudiée par Valson (³²⁶).

Thermochimie : $Mn + Br^2 + Aq = MnBr^2_{diss.} + 106120^{cal}$ (Thomson) (³²²).

Perbromure de manganèse. — Ce perbromure, beaucoup moins stable que le composé chloré correspondant, se formerait, d'après Nicklès, dans des conditions analogues (³³⁶).

Iodure manganoux MnI^2 . — Le protoiodure anhydre s'obtient facilement par la déshydratation des sels hydratés dans le vide. Ses propriétés sont tout à fait comparables à celles du bromure manganoux, mais il est moins stable (Gorgeu) (³⁷⁶). Il est moyennement soluble dans l'ammoniac liquide (³³⁹), à peu près insoluble dans l'iodure d'arsenic (P. Walden) (^{376 a}). Les hydrates s'obtiennent facilement par la dissolution du carbonate dans l'acide iodhydrique (³⁴¹). On a cité les suivants :

— $MnI^2 + 4H^2O$. — C'est l'hydrate stable à la température ordinaire et qui, par conséquent, se forme par évaporation spontanée des solutions à l'air. Il est en petites lamelles d'un rouge-rosé, très déliquescentes, brunissant à l'air. Sa tension de dissociation de 85^{mm} à 100° , est à peu près nulle à la température ordinaire. En étudiant la dissociation de ce composé, Lescœur a mis en évidence l'existence des hydrates :

— $MnI^2 + 2H^2O$. — Cet hydrate a une tension de dissociation à 100° de 47^{mm} .

— $MnI^2 + H^2O$. — Sa tension de dissociation à 130° est de 180^{mm} . À basse température, on obtient des hydrates plus riches en eau ; en refroidissant à -5° une solution saturée à 0° , on obtient $MnI^2 + 6H^2O$ en prismes incolores décomposables à $-2^{\circ}7$ avec formation de tétrahydrate (Lescœur, Kouznézoff). En refroidissant une solution de composition ($Mn^2 + 8H^2O$) à -20° , on obtient un hydrate $MnI^2 + 9H^2O$; PF : $-9^{\circ}5$, en petites tables (Kouznézoff) (³⁴²).

La solubilité de l'iodure manganoux et la capillarité des solutions ont été déterminées par Etard (³³⁷) et par Valson (³²⁵).

828-1898. — ^{339 a}; TSEITZSCHWER, J. Soc. Ph. Ch. russe. **33-545-1901**. — ³⁴⁰ KOUZNEZOFF, J. Soc. Ph. Chem. russe. **29-550-1897**. — ³⁴¹ GAULTIER DE CLABRY, B. Soc. Enc. **5-57-655-1858**. — ³⁴² KOUZNEZOFF, J. Soc. Ph. Chem. russe **32-290-1900**. — ³⁴³ WEINLAND et

Periodure de manganèse. — Ce composé, de même que le perbromure, a été indiqué par Nicklès (336).

Chlorure manganoux et chlorure d'iode $MnCl^2, 2ICl^3 + 8H^2O$. — Cette combinaison est en fines aiguilles d'un rouge orange. On l'obtient par l'action du chlore sur une liqueur renfermant 12 gr. de chlorure $MnCl^2 + 4H^2O$, 22 gr. d'iode et 10 gr. d'eau (343).

Combinaisons du manganèse avec l'oxygène. — Le manganèse fournit, avec l'oxygène, une longue série d'oxydes dont les termes les plus importants sont :

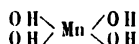
Le protoxyde MnO , oxyde à fonction basique très accentuée et d'où dérivent les sels manganoux.

Le bioxyde MnO^2 , très abondant dans la nature; cet oxyde se comporte le plus souvent comme un agent oxydant et ses hydrates possèdent des propriétés acides nettement accentuées (acide manganoux).

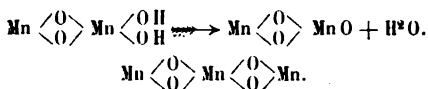
Le trioxyde MnO^3 , oxyde mal connu, mais dont les propriétés acides sont mises nettement en évidence par la facilité avec laquelle il se combine en solution, avec les bases, pour donner toute une série de sels, les manganates.

L'heptoxyde Mn^2O^7 , oxyde connu seulement en combinaison avec l'eau. C'est l'acide permanganique dont certains sels présentent une grande importance. On a signalé également un oxyde supérieur, MnO^4 , mais son existence est loin d'être certaine.

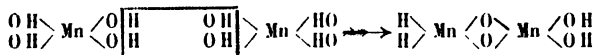
Les autres oxydes de manganèse intermédiaires peuvent être envisagés, avec certains auteurs, comme dérivant d'acide manganoux plus ou moins condensé. C'est ainsi qu'en admettant pour l'acide manganoux la formule hypothétique



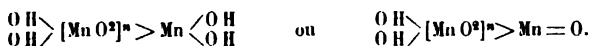
les sesquioxyde et oxyde salin de manganèse peuvent être considérés comme les sels mono- et dimanganique de cet acide :



Cet acide manganoux, par condensations successives, fournirait des acides plus complexes :



qui, d'une façon générale, correspondraient à la formule :



De ces acides complexes dérivent les nombreux manganites $[MnO^2]^n$,

MO (M = métal divalent) qui ont été décrits par certains auteurs et en particulier, par Rousseau.

L'oxyde Mn^2O^3 dont dérivent les sels manganiques ne représente pas le terme stable d'oxydation du manganèse à haute température. Par calcination des oxydes à haute température, on obtient toujours l'oxyde salin Mn^3O^4 . La constitution de ces oxydes est discuté dans différents mémoires (Guyard, Franke, Christensen) ^(344 à 349 et 384), ainsi que leur stabilité suivant la température ^(350 à 384).

PROTOXYDE DE MANGANÈSE $MnO = 71$ (Mn : 77,46 ; O : 22,54.)

Le protoxyde anhydre constitue la *manganosite* ^(355 à 357).

Oxyde anhydre. PRÉPARATION. — Le protoxyde représente le terme de réduction le plus avancé qu'on peut obtenir par l'action sur les oxydes supérieurs, soit de l'hydrogène, soit de l'oxyde de carbone. Moissan a pu fondre ce protoxyde à 1500° dans un courant d'hydrogène sans obtenir de réduction ⁽¹¹⁹⁾. Il a démontré, d'autre part, que le bioxyde se réduisait dans l'hydrogène, au voisinage de 260°, en donnant du protoxyde. En effectuant cette réduction au rouge cerise, dans un courant d'hydrogène renfermant de petites quantités d'acide chlorhydrique, Deville a obtenu de l'oxyde bien cristallisé.

La décomposition des sels peu stables de protoxyde, sous l'action de la chaleur, fournit aussi du protoxyde amorphe, lorsque l'acide du sel n'est pas susceptible de réagir sur l'oxyde formé. Tel est le cas, par exemple, avec le carbonate et l'oxalate de manganèse. Toutefois, afin d'éviter l'action de l'air, il est commode d'effectuer la décomposition dans un courant d'hydrogène.

Pour avoir l'oxyde cristallisé, autrement que par la méthode de Deville, on peut décomposer par la chaux le borate de manganèse (Ebelmen), ou fondre, au creuset, un mélange de chlorure de manganèse anhydre, de chlorure d'ammonium et de carbonate de soude (Wöhler). Rappelons encore que l'oxydation directe du manganèse est susceptible de fournir du protoxyde absolument pur en prenant, comme agent oxydant, l'oxyde de carbone (Güntz) ^(358 à 381).

1890. — ⁽³⁴⁵⁾ LASPETRES. J. prakt. Chem. (2)-13-176-1876. — ⁽³⁴⁶⁾ GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-6-89-1866. — ⁽³⁴⁷⁾ ELLIOT et STORER. Répertoire de chimie pure et appliquée 3-390-1861. — ⁽³⁴⁸⁾ FRANKE. J. prakt. Chem. (2)-36-166 et 451-1887. — ⁽³⁴⁹⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-28-1-1883. — ⁽³⁵⁰⁾ WRIGHT et LUFF. J. Chem. Soc. 33-504-1878. — ⁽³⁵¹⁾ PICKERING. Journ. Chem. Soc. 37-128-1890. — ⁽³⁵²⁾ VELEY. J. Chem. Soc. 37-581-1880; 41-56-1882. — ⁽³⁵³⁾ GORGEU. C. R. 106-743-1888. — ⁽³⁵⁴⁾ BLOMSTRAND. Ber. Chem. Gesell. 8-120-1875. — ⁽³⁵⁵⁾ SÖGREN. Ber. Chem. Gesell. 12-1723-1879. — ⁽³⁵⁷⁾ DE SCHULTEN. C. R. 105-1265-1887. — ⁽³⁵⁸⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-21-231-1880. — ⁽³⁵⁹⁾ STAMMER. An. Ph. Chem. Pogg. 82-156-1851. — ⁽³⁶⁰⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-20-187-1822. — ⁽³⁶¹⁾ CHRISTENSEN. Chem. Zeit. Rep. 11-154-1896; J. prakt. Chem. (2)-28-50-1883. — ⁽³⁶²⁾ ARPEWSDON. J. Ph. Chem. Schweiz. 42-202-1824; An. Ph. Chem. Pogg. 1-50-1824. — ⁽³⁶³⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-116-1855. — ⁽³⁶⁴⁾ ROWAN. Ber. Chem. Gesell. 4-858-1871. — ⁽³⁶⁵⁾ KESSELER. Z. anal. Chem. 11-270-1872. — ⁽³⁶⁶⁾ PRIWOZNIK. An. Ch. Pharm. Lieb. 174-115-1874. — ⁽³⁶⁷⁾ DEVILLE. C. R. 53-199-1861. — ⁽³⁶⁸⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 24-584-1831. — ⁽³⁶⁹⁾ GÜNTZ. B. Soc. Ch. (5)-7-275-1892. — ⁽³⁷⁰⁾ GÜNTZ et SÄRNSTROM. Z. angew. Chem. 729-1893. — ⁽³⁷¹⁾ SCHEELÉ. Opuscule 1-227-1785. — ⁽³⁷²⁾ BACHMANN. Zeit. Ch. Ph. Math. 4-512-

PROPRIÉTÉS. — L'oxyde de Deville est vert, transparent avec un éclat adamantin et une réfringence considérables. En masse, il ressemble au vert de Schweinfurt. Les cristaux consistent en octaèdres ou en cubo-octaèdres, n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée. A l'air, les cristaux ne subissent aucune altération. $D=5,091$ (Rammelsberg)⁽³⁸²⁻³⁸³⁾. Chaleur spécifique : 0,15705 entre 15-98° (Regnault)⁽³⁸⁴⁾.

La température à laquelle le protoxyde a été préparé exerce du reste une influence considérable sur sa stabilité : en opérant la réduction des oxydes de manganèse dans l'hydrogène à 260°, Moissan a obtenu un protoxyde de couleur vert d'herbe qui est pyrophorique, lorsqu'on le projette dans l'air après l'avoir chauffé au voisinage de 140°.

Cet oxyde résiste d'une façon remarquable à l'action des réducteurs. Le charbon ne le réduit qu'à une température extrêmement élevée. (Tissier)⁽³⁸⁵⁾. Chauffé à l'air, il s'oxyde à température variable, suivant son mode de production, et en fournissant différents oxydes : l'oxyde salin Mn^2O^4 , et le sesquioxyde Mn^2O^3 ⁽³⁸⁶⁻³⁸⁷⁾. La vapeur d'eau l'oxyde au rouge en donnant l'oxyde salin⁽³⁸⁸⁾. L'hydrogène sulfuré l'attaque à peine⁽³⁸⁹⁻³⁹⁰⁾; le protoxyde d'azote le transforme avec incandescence en oxyde salin vers 350°; le bioxyde d'azote se comporte de même; le peroxyde d'azote fournit, au voisinage de 500°, du sesquioxyde, réagissant ainsi à la façon de l'oxygène atmosphérique⁽³⁹¹⁾. Avec le gaz carbonique, en tube scellé, on n'obtient pas trace de carbonate, même à 250°^(389 à 392). L'oxyde manganoux déplace l'ammoniac d'une solution de chlorure d'ammonium (Rose). Le sulfure, d'ammonium le transforme à 100°, en sulfure rose⁽³⁹³⁾. La glycérine, en liqueur alcaline, le dissout en rouge, en présence d'oxygène (Donath)⁽³⁹⁴⁾.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE HYDRATÉ $Mn(OH)^2$

Cet oxyde constitue la *pyrochroïte*. — PRÉPARATION. — Il se précipite par addition d'alcali à une solution d'un sel de manganèse. Si l'on emploie de l'ammoniaque pour effectuer la précipitation, la moitié du manganèse reste en solution sous forme de sel double. La réaction est analogue à celle observée avec les sels de magnésie, mais s'en distingue par la formation probable de cathions complexes dans la liqueur⁽³⁹⁶⁻³⁹⁸⁾.

1859; 6-172-1861. — (375) LASSAIGNE. An. Ch. Ph. (1) 40-329-1829. — (376) GEUTHER. Jensch. Zeit. 2-127. — (378) PICKERING. Chem. N. 44-189, 201, 213 et 225-1881. — (376) FORCHHAMMER. An. of Phil. 16-130-1820; 17-50-1821. — (377) TURNER. Ar. Kastn. 14-359 et 424; An. Ph. Chem. Pogg. 14-211-1828. — (378) RAWACK. An. Ph. Chem. Pogg. 107-605-1859. — (379) FUCHS. J. Chem. Ph. Schweig. 60-345-1830. — (380) EBELMEN. C. R. 33-525-1851. — (381) KNAB. Jahrsb. 1125-1878. — (382) RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 124-513-1865. — (383) PLAYFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. 3-57-1846. — (384) REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-1-129-1841. — (385) TISSIER. C. R. 43-1187-1856. — (386) TURNER. An. Ph. Chem. Pogg. 14-211-1828. — (387) GORGEU. C. R. 106-745-1888. — (388) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-349-1836. — (389) WAGNER. Polyt. J. Dingler 195-352-1870. — (390) ARFEWSDON. An. Ph. Chem. Pogg. 1-49-1824. — (391) SABATIER et SENDERENS. C. R. 114-1429-1892; 115-236-1892; 120-618-1895. — (392) WRIGHT et LOFF. J. Chem. Soc. 33-504-1878. — (393) PRIZONIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 174-115-1874. — (394) DONATH. Polyt. J. Dingler 229-

Weinschenk a obtenu de l'oxyde hydraté, en laissant s'oxyder le manganèse au contact des solutions ammoniacales⁽³⁹⁷⁻³⁹⁸⁾. De Schulten a reproduit la pyrochroïte, bien cristallisée, de densité 3,258, par l'action des alcalis sur une solution de chlorure de manganèse⁽³⁹⁷⁾. On opère de la façon suivante : 500 gr. de potasse à l'alcool sont dissous dans 500 gr. d'eau, on ferme la fiole avec un bouchon et, tout en faisant passer dans la liqueur un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage, on chauffe la solution à l'ébullition pour éliminer tout l'air de l'appareil. On laisse refroidir en maintenant toujours le courant gazeux, puis, sans introduire d'air, on ajoute goutte à goutte, une dissolution récemment bouillie renfermant de 15 à 17 gr. de chlorure $MnCl^2 \cdot 4H^2O$ dans 15 cc d'eau. Il se précipite de l'hydrate manganéux gélatineux. On chauffe à nouveau, jusqu'à ce que celui-ci soit complètement dissous, ce qui arrive en général vers 160°. Les cristaux d'oxyde hydraté se déposent par refroidissement. On lave à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther en opérant toujours dans une atmosphère d'hydrogène. On sèche à une douce chaleur. Si l'on emploie, au lieu de potasse, une lessive de soude, l'hydrate formé ne se dissout pas, mais cristallise par élévation de température.

PROPRIÉTÉS. — Le protoxyde hydraté pur est une poudre blanche qui brunit très rapidement à l'air en se transformant en oxydes supérieurs^(399 à 401). En présence de l'eau et d'un excès de sel de manganèse, on obtient le manganite $MnO^2, 2MnO (Mn^2O^1)$, plus ou moins hydraté, manganite qui s'oxyde ensuite lentement et tend à se transformer en manganite $MnO^2 \cdot MnO (Mn^2O^2)$. En présence d'alcali ou d'oxydes alcalino-terreux, l'oxydation est aussi très rapide et il se forme des manganites alcalins ou alcalino-terreux plus ou moins complexes⁽⁴⁰⁰⁾. D'après Engler et Weisberg^(400 a) l'oxydation de l'oxyde manganéux hydraté donnerait d'abord du bioxyde hydraté et de l'eau oxygénée, cette dernière oxyderait ensuite une autre partie de protoxyde.

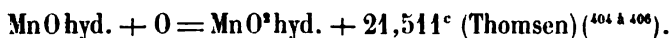
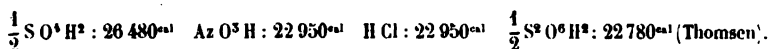
L'iode n'oxyde que lentement le protoxyde hydraté de manganèse, mais le chlore et le brome le brunissent rapidement et le transforment finalement en acide manganéux ($MnO^2 + Aq$)⁽⁴⁰¹⁾. L'acide periodique est réduit avec formation d'iodate manganique⁽⁴⁰²⁾. L'acide borique le dissout en donnant une liqueur stable à l'air⁽⁴⁰³⁾.

L'hydrate de protoxyde est soluble dans les solutions de chlorure d'ammonium avec mise en liberté d'ammoniaque; il est soluble aussi dans les solutions de chlorure de manganèse et de calcium. Le sulfure d'ammonium le transforme en sulfure de manganèse; la transformation est pénible avec le sulfure de sodium⁽⁴⁰¹⁾.

Thermochimie. — $Mn + O = MnO + 90\,800^{cal}$ (Le Chatelier) $Mn + O + H^2O = Mn(OH)^2 + 94\,700^{cal}$.

542-1878. — ⁽³⁹⁵⁾ HERZ. Z. anorg. Chem. 21-245; 22-279-1899. — ⁽³⁹⁸⁾ LOWEN. Z. anorg. Chem. 11-404-1895-96. — ⁽³⁹⁷⁾ WEINCHENK. Z. Kryst. 486-1890. — ⁽³⁹⁸⁾ COMAILLE. C. R. 63-556-1866. — ⁽³⁹⁹⁾ RAMMELSBURG. Sitz. prüss. Akad. (2)-97-1885. — ⁽⁴⁰⁰⁾ GORKE. C. R. 108-948-1889; B. Soc. Ch. (5)-1-605-1889. — ^(400 a) ENGLER et WEISBERG. Kritische studien über die vorgänge der autooxydation. 111-1904. — ⁽⁴⁰¹⁾ MUCK. Z. Chem. 6-1870. — ⁽⁴⁰³⁾ LANGLOIS.

Chaleurs de neutralisation par :



Propriétés générales des sels manganoux. — Les sels manganoux sont des composés très faiblement colorés en rose, lorsqu'ils sont purs, qu'ils soient cristallisés ou en solution (⁴⁰⁷ à ⁴¹⁰). Les solutions étendues sont à peu près incolores. Même sous des concentrations moyennes, les solutions sont dissociées, si bien que toutes les solutions neutres laissent déposer, par oxydation à l'air des flocons brunâtres. L'oxyde précipité a du reste une composition variable suivant l'acide du sel ; cette composition reste comprise entre les limites représentées par les formules MnO^2 , 2MnO et $3\text{MnO}^2, 2\text{MnO}$.

Cette hydrolyse des solutions de sels manganoux permet facilement d'expliquer la propriété très curieuse qu'ils possèdent de pouvoir fixer l'oxygène sur un certain nombre de composés, ce qui explique l'intervention du manganèse sous forme de ferment soluble dans les oxydases (G. Bertrand). En présence d'une trace de sel de manganèse, les solutions d'hydroquinone, de pyrogallol, de paramidophénol, sont rapidement oxydées. Le protoxyde, formé par hydrolyse, s'oxyde à l'air et se trouve réduit par la matière organique. Il en résulte immédiatement que ce sont les plus hydrolysables qui sont les plus actifs (⁴¹¹ à ⁴¹³). Les sels solides eux-mêmes paraissent, à température convenable, activer l'oxydation de certaines substances ; c'est vraisemblablement dans des phénomènes d'oxydation et de réduction successive, qu'il faut chercher l'explication de cette réaction dont quelques-unes sont employées industriellement. Il nous suffira ici de rappeler que le borate de manganèse est utilisé sur une grande échelle pour la préparation des huiles siccatives (⁴¹⁴–⁴¹⁵).

Une des propriétés intéressantes des sels de manganèse est l'influence qu'exercent des traces de ces sels sur la phosphorescence de certains composés (Lecoq de Boisbaudran). En chauffant, par exemple, 3 heures au rouge vif du carbonate de manganèse avec une très grande quantité de sulfure de strontium, on obtient une masse possédant une belle fluorescence verte (Mourelou) (⁴¹⁶–⁴¹⁷).

L'oxydation des solutions de sels manganoux fournit, suivant le cas, du bioxyde (ou des manganites de manganèse très riches en bioxydes), des sels manganiques ou de l'acide permanganique. En solution alcaline, on

An. Ch. Ph. (3)-**34**-257-1852. — (⁴⁰⁵) TISSIER. C. R. **39**-192-1854. — (⁴⁰⁶) LE CHATELIER. C. R. **122**-80-1896. — (⁴⁰⁸) THOMSEN. Thermochem. Unters. Leipzig **3**-270-1885. — (⁴⁰⁹) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **6**-1434-1875. — (⁴⁰⁷) GORGEU. An. Ch. Ph. (3)-**42**-70-1854. — (⁴⁰⁸) GAULTIER DE CLAUDRY. B. Soc. Enc. (2)-**57**-633-1858. — (⁴⁰⁹) BAYLEY. Chem. N. **41**-242-1880. — (⁴¹⁰) FROMMHERZ. J. Chem. Ph. Schweig. **44**-325-1825. — (⁴¹¹) CHRISTENSEN. Chem. Zeit. Rep. **20**-154-1896. — (⁴¹²) G. BERTHAND. C. R. **124**-1052 et 1355-1897. — (⁴¹³) VILLIERS. C. R. **124**-1549-1897. — (⁴¹⁴) WEGER. Chem. Centr. Bl. (2)-445-1897. — (⁴¹⁵) LIVACHE. C. R. **124**-1520-1897. — (⁴¹⁶) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **103**-468 et -1064-1886 ; **104**-1680-1887 ; **105**-45-206 et 1228-1887 ; **106**-452 et 1781-1888 ; **107**-314-1888. — (⁴¹⁷) MOURELO.

obtient en général du bioxyde; en liqueur acide, de l'acide permanganique, et en liqueur très acide, avec des solutions renfermant, par exemple. 50 pour 100 de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$, des sels manganiques. L'acide hypochloreux donne, avec les sels de manganèse, un dépôt de bioxyde (Balard) ^(417 a). Il en est de même de l'ozone (Schönbein) ^(417 b) et de l'électrolyse (Riche) ^(447 c) ^(418 à 420).

CARACTÈRES ANALYTIQUES DES SELS MANGANEUX. — Alcalis fixes. — Précipité blanc d'hydrate, insoluble dans un excès d'acide, soluble dans un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, s'oxydant rapidement à l'air.

Ammoniaque. — Précipitation partielle d'hydrate manganoux qui peut être empêchée par addition de chlorhydrate d'ammoniaque.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate qui ne brunit pas à l'air; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Si l'on effectue la précipitation à chaud, le précipité renferme une quantité notable d'oxyde ^(421 à 423).

Hydrogène sulfuré, sulfure d'ammonium. — L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions de sels de manganèse en liqueur faiblement acide ou neutre, mais le sulfure d'ammonium y détermine la formation de sulfure rose très soluble dans les acides, même dilués. La précipitation est gênée par la présence de matières organiques ^(424 à 431).

Carbonates de chaux et de baryte. — Pas de précipité ⁽⁴³²⁻⁴³³⁾.

Bicarbonates alcalins. — Pas de précipité ⁽⁴³⁴⁾.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate manganoux, stable à l'air.

Tous les sels manganoux, en présence de chlore, de brome ou d'iode, colorent la flamme en vert (limite de sensibilité) : 1/85 milligramme de manganèse ⁽⁴³⁴⁾. Ces composés, chauffés avec du nitre et de la potasse, donnent un manganate de couleur foncée qui, avec l'eau, fournit une solution verte. Les mêmes composés donnent à froid avec l'acide nitrique et du bioxyde de plomb (en l'absence de chlorure) une coloration rouge ^(435 a).

D'après L.-L. de Koninck, en dissolvant un composé manganoux quelconque dans de l'acide chlorhydrique fumant et en ajoutant une ou deux gouttes d'acide nitrique ou une petite quantité de nitrate, il se produit, lorsqu'on chauffe une coloration noir verdâtre très foncée, disparaissant par dilution ou par l'action prolongée de la chaleur. En présence de chlorate, la réaction a lieu à froid ^(434 a).

C. R. 128-1239-1899. — ^(417 a) BALARD. Ann. Ch. Ph. (2)-57-266-1834. — ^(417 b) SCHÖNBEIN. Jahresb. 952-1849. — ^(417 c) RICHE. Bul. Soc. Ch. (2)-29-378-1875. — ⁽⁴¹⁸⁾ MAQUENNE. C. R. 94-795-1882. — ⁽⁴¹⁹⁾ MAILPERT. C. R. 94-860 et 1186-1882. — ⁽⁴²⁰⁾ ELBS. Z. Elektr. 7-200-1900. — ⁽⁴²¹⁾ PRIOR. Z. anal. Chem. 8-439-1869. — ⁽⁴²²⁾ LAMING. J. Ch. Méd. (3)-7-706. — ⁽⁴²³⁾ JOULIN. C. R. 76-558-1875. — ⁽⁴²⁴⁾ DELIFS. Chem. Centr. Bl. 163-1880. — ⁽⁴²⁵⁾ TERRELL. C. R. 45-652-1857. — ⁽⁴²⁶⁾ CLASSEN. Z. anal. Chem. 8-570-1869. — ⁽⁴²⁷⁾ PATTONSON. Chem. N. 81-197-1900. — ⁽⁴²⁸⁾ FRESÉNIUS. J. prakt. Chem. 82-265-1861. — ⁽⁴²⁹⁾ MEYER. Chem. Centr. Bl. 423-1888. — ⁽⁴³⁰⁾ HOW. Chem. N. 19-157-1869. — ⁽⁴³¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 110-120-1870. — ⁽⁴³²⁾ BARESSWILL. An. Ch. Ph. (3)-17-33-1846. — ⁽⁴³³⁾ LIENH. Mag. f. Pharm. 35-114-1831. — ^(433 a) CRUM. W. An. Chem. Pharm. Lieb. 55-219-1845. — ⁽⁴³⁴⁾ SIMLER. An. Ph. Chem. Pogg. 115-142-1862. — ^(434 a) L. DE KONINCK. Bull. Assoc. belge Chim. 15-94-1902. — ⁽⁴³⁵⁾ PLATFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. 3-57-1846. — ⁽⁴³⁵⁾ PAPPSON. B. Soc. Ch. (2), 26-454-1876; 26-9-1876. — ⁽⁴³⁷⁾ ETTLING. An. Chem. Pharm. Lieb.

BIOXYDE DE MANGANÈSE $MnO^2 = 87$ (Mn : 63,22 ; O : 36,78.)

État naturel. — Le bioxyde naturel constitue la *pyrolusite*. C'est le minerai de beaucoup le plus important du manganèse. Le bioxyde est en prismes rhombiques ou en masse cristalline irradiée. Sa densité est voisine de 5 (4,81 d'après Playfair et Joule)⁽⁴³⁵⁾. Chaleur spécifique : 0,159 (Kopp)⁽⁴⁴⁶⁾. De nombreuses analyses de bioxyde ont été publiées, et les chiffres obtenus ont servi de base aux théories sur la formation des dépôts de pyrolusite. Nous rappellerons simplement ici les travaux de Phipson, Ettling, Gorgeu et Dunnington^(436 à 439). D'après Phipson, l'analyse qualitative d'un bioxyde de manganèse, couramment employé dans les laboratoires et dans l'industrie a permis d'y déceler les composés suivants : Fer, alumine, yttria (0,10), baryte, chaux, strontiane, plomb, cuivre, bismuth (trace), nickel, cobalt et zinc (trace), thallium (0,10), oxyde d'indium (trace), acide phosphorique, acide azotique, potasse, lithine (trace). La *polyanite* naturelle est isomorphe de la cassitérite, du rutile et du zircon.

Préparation. — Gorgeu a pu reproduire la pyrolusite par simple grillage de l'acérodèse entre 270-310°; les cristaux obtenus conservent la forme des cristaux d'acérodèse⁽⁴⁴⁰⁾. En chauffant lentement et longtemps entre 155-162° de l'azotate de manganèse, le même savant a pu reproduire des cristaux tout à fait identiques à la polyanite artificielle. D : 4,84 à 4,88. Dureté : 5 à 5,5⁽⁴⁴¹⁾. Ce procédé rappelle celui proposé depuis longtemps par Berthier et qui consistait à calciner à l'air l'azotate de manganèse et à reprendre le résidu par l'acide azotique^(442 à 444). En chauffant des oxydes inférieurs du manganèse, l'oxyde rouge ou le carbonate (Moissan)⁽⁴⁴⁵⁾, avec des substances oxydantes (chlorate de potasse, par exemple), on obtient aussi de bons résultats⁽⁴⁴⁶⁻⁴⁴⁸⁾.

Propriétés. — Le bioxyde de manganèse, préparé par décomposition de l'azotate, comme l'a indiqué Berthier, se présente sous forme d'une poudre noire que la chaleur décompose en le transformant d'abord en sesquioxyde, puis, à plus haute température, en oxyde salin Mn^2O^3 . L'oxyde obtenu dépend non seulement de la température, mais aussi de la pression d'oxygène existant dans l'appareil (Dittmar)⁽⁴⁴⁷⁻⁴⁴⁸⁾. Chauffé dans le four électrique, le bioxyde fond rapidement et se transforme en grande partie en protoxyde (Moissan)⁽⁴⁴⁹⁻⁴⁵⁰⁾.

Les réducteurs fournissent, comme terme ultime de réduction, un composé manganeux. L'hydrogène donne à 230°, du sesquioxyde; à température un peu plus élevée, l'oxyde salin; à 260° apparaît le protoxyde

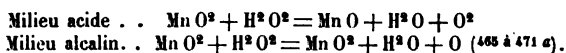
43-185-1842. — (435) DUNNINGTON. Am. J. Sc. (3)-36-175-1888. — (440) GORGEU. C. R. 106-1101-1888. — (441) GORGEU. C. R. 83-796-1879. — (442) BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-20-187-1822. — (443) SCHLÖSSIG. C. R. 55-284-1862. — (444) KUHLMANN. Polyt. J. Dinger 211-25-1874. — (445) GÖBEL. J. Chem. Ph. Schweiz. 67-77-1855. — (446) KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 3-290-1864-65. — (447) SCHWEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-605-1859. — (448) DITTMAR. J. Chem. Soc. 17-204-1864. — (449) GRUTNER. Jenaisch. Zeit. 2-127-1865. — (450) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-4-136-1895. — (451) MOISSAN. An. Ch.

vert (Moissan) ⁽⁴⁵¹⁾. Ces chiffres n'ont d'autre importance, du reste, que de montrer la marche de la réduction; on ne saurait leur attribuer une valeur absolue, car la température de réduction varie notablement suivant les conditions dans lesquelles le bioxyde a été obtenu ⁽⁴⁵²⁻⁴⁵³⁾. Le soufre, chauffé avec le bioxyde, donne de l'anhydride sulfureux et de l'oxy-sulfure de manganèse. Le charbon, à très haute température, le réduit à l'état de manganèse métallique.

L'acide fluorhydrique ne le dissout qu'en très petite quantité ⁽⁴⁵⁴⁾. Le gaz chlorhydrique liquéfié transforme le bioxyde en une masse blanche, sans dégagement gazeux (Gore) ⁽⁴⁵⁶⁾. Les hydracides donnent naissance à des réactions complexes avec mise en liberté de chlore, de brome et d'iode (Berthelot) ^(456 a). Les chlorures ne fournissent de chlore qu'en présence des acides forts, les bromures donnent du brome avec les acides faibles, comme l'acide acétique; les iodures sont déjà décomposés en présence d'acide carbonique ^(457 à 460). Un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique attaque le bioxyde de manganèse en donnant du chlore et de l'azotate manganeux (Schlœsing) ^(460 a).

Le bioxyde de manganèse décompose les solutions de chlorure d'ammonium en présence de certains métaux, le zinc, par exemple. Il se dégage de l'hydrogène en même temps qu'une petite quantité de métal passe en solution (Divers) ⁽⁴⁶¹⁾. Chauffé au rouge avec du chlorure de magnésium, il donne de la magnésie avec dégagement de chlore ^(462 à 464).

L'eau oxygénée se décompose au contact du bioxyde de manganèse (Thenard), aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide. En liqueur acide, la quantité d'oxygène dégagée est double de celle obtenue en milieu alcalin :



L'hydrogène sulfuré le réduit à l'état de protosulfure ⁽⁴⁷²⁻⁴⁷³⁾; les sulfures sont oxydés et passent à l'état d'hyposulfite; celui-ci est du reste mélangé en quantité variable de sulfite et même de sulfate ⁽⁴⁷³⁻⁴⁷⁴⁾: le manganèse se retrouve, après oxydation, à l'état de sesquioxyde. Si l'on emploie le sulfure d'ammonium, celui-ci transforme le bioxyde naturel

Ph. (5)-21-251-1880. — ⁽⁴⁵²⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-60-1869. — ⁽⁴⁵³⁾ WRIGHT et LUFF. J. Chem. Soc. **33**-504-1878. — ⁽⁴⁵⁴⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-**35**-541-1887. — ⁽⁴⁵⁶⁾ GORE. Ph. Mag. (4)-**29**-546-1865. — ^(456 a) BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-**35**-661-1881. — ⁽⁴⁵⁷⁾ VORTMANN. Ber. Chem. Gesell. **13**-325-1880. — ⁽⁴⁵⁸⁾ MÜLLER et KIRCHER. Ber. Chem. Gesell. **15**-812-1882. — ⁽⁴⁵⁹⁾ POLLACI. L'Orosi **8**-325-1885. — ⁽⁴⁶⁰⁾ HEMPEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-100-1858. — ^(460 a) SCHLÖSING. C. R. **55**-284-1862. — ⁽⁴⁶¹⁾ DIVERS. Chem. N. **46**-259-1882. — ⁽⁴⁶²⁾ BINKS et MACQUENNE. Jahrb. **659**-1862. — ⁽⁴⁶³⁾ TOWNSEND. Ber. Chem. Gesell. **9**-648-1876. — ⁽⁴⁶⁴⁾ TAQUET. Brevet allemand. Chem. Centr. Bl. **511**-1885. — ⁽⁴⁶⁵⁾ BAUDRIMONT. C. R. **62**-829-1866. — ⁽⁴⁶⁶⁾ MARTINON. B. Soc. Ch. (2)-**43**-555-1885. — ⁽⁴⁶⁷⁾ GORGEU. B. Soc. Ch. (3)-**3**-402-1890; C. R. **110**-857-1890. — ⁽⁴⁶⁸⁾ BAUMANN. Z. angew. Chem. **3**-72-1890. — ⁽⁴⁶⁹⁾ CARNOT. C. R. **116**-1295-1895. — ⁽⁴⁷⁰⁾ CARNOT. B. Soc. Ch. (3)-**1**-277, **409**, **594** et **781**-1889; **9**-214 et **613**-1895. — ^(471 a) G. BREDIG et R. MÜLLER VAN BERNECK. Z. Ph. Chem. **31**-258-1900. — ⁽⁴⁷²⁾ WAGNER. Polyt. J. Dingler **195**-532-1870. — ⁽⁴⁷³⁾ DONATH. Polyt. J. Dingler **263**-248-1887. — ⁽⁴⁷⁶⁾ DONATH et MÜLLNER. Polyt. J. Dingler **267**-145-1888; Bericht über des osterreichischen Gesell. zur

en sulfure vert, et, chose curieuse à noter, le bioxyde artificiel en sulfure rose ⁽⁴⁷⁵⁾. Le gaz sulfureux bien sec ne réagit pas sur le bioxyde de manganèse, mais en présence de l'eau il y a formation de dithionate et de sulfate de manganèse ^(476 477). L'acide sulfurique concentré fournit du sulfate manganique ⁽⁴⁷⁸⁾. L'acide de Caro, chauffé avec du bioxyde de manganèse, donne lieu à un dégagement d'oxygène ozonisé ^(478 a). L'ammoniac donne, vers 300°, du sesquioxyde avec dégagement d'azote ⁽⁴⁷⁹⁾; à haute température, il se forme des vapeurs nitreuses (Michel et Grandmougin) ⁽⁴⁸⁰⁾. Le sulfate d'hydrazine est oxydé avec dégagement d'azote et formation de sulfate de manganèse (Purgotti) ⁽⁴⁸¹⁾.

L'oxyde azotique, agité en présence de l'eau avec du bioxyde de manganèse, forme des traces de nitrite, sans nitrate. Le peroxyde d'azote donne de l'azotate ^(482 à 484). L'acide nitrique, en présence d'acide chlorhydrique, met la majeure partie du chlore en liberté; avec un mélange de 12 p. HCl, 25 p. AzO³H et 65 p. H²O, il ne se forme pas de vapeurs nitreuses et on recueille 96 0/0 de la quantité de chlore théorique ⁽⁴⁸⁵⁾. Le trichlorure de phosphore est sans action, même à 200° ⁽⁴⁸⁶⁾. Fondu avec du nitrate de soude, le bioxyde ne donne de manganate qu'en présence d'oxygène ^(487 à 489). Le nitrate d'ammoniaque est décomposé entre 360 et 590° avec dégagement d'azote et formation d'azotate de manganèse ⁽⁴⁹⁰⁾. En présence de solutions alcalines, le bioxyde fait passer l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique; la réaction se produit déjà vers 50° (Reichard) ⁽⁴⁹¹⁾.

L'oxyde de carbone, même à 100°, ne fournit pas de carbonate ⁽⁴⁹²⁾. Les alcalis, fondus avec du bioxyde dans une atmosphère d'azote, le réduisent à l'état de sesquioxyde; la formation de manganate ne se produit qu'en présence de l'air ⁽⁴⁹³⁻⁴⁹⁴⁾. Mis en suspension dans une liqueur d'alcali caustique, le bioxyde est transformé, par l'action du chlore, en permanganate, mais la réaction est pénible, beaucoup plus lente que celle observée avec les bioxydes hydratés. D'après Rivot, Beudant et Daguin, la formation de permanganate ne se produit pas à basse température. En faisant l'expérience au-dessous de 0°, on n'obtient pas de permanganate, mais un corps brun paraissant être un oxyde hydraté. Si on laisse alors la liqueur s'échauffer lentement jusque vers 15 ou 20°, on voit la liqueur renfermant un excès d'alcali se colorer peu à peu en vert foncé (manganate) ⁽⁵²¹⁾.

Förderung der Chem. Ind. 9-129-1887. — ⁽⁴⁷⁵⁾ PRIWOZNIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 171-115-1874. — ⁽⁴⁷⁶⁾ OVERBECK. Ar. der Pharm. (2)-77-2-1854. — ⁽⁴⁷⁷⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. 34-3606-1901. — ⁽⁴⁷⁸⁾ VOGEL. J. prakt. Chem. 1-440-1834. — ^(478 a) BAMBERGER. Ber. Chem. Gesell. 33-1050-1900. — ⁽⁴⁷⁹⁾ KUHLMANN. C. R. 52-1283-1864. — ⁽⁴⁸⁰⁾ MICHEL et GRANDMOUGIN. Ber. Chem. Gesell. 26-2565-1895. — ⁽⁴⁸¹⁾ PURGOTTI. Gazzet. ch. ital. 20-11-559-1896. — ⁽⁴⁸²⁾ KASTNER. Kast. Ar. 26-165-1834. — ⁽⁴⁸³⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 41-225-1847. — ⁽⁴⁸⁴⁾ SABATIER et SENDRENS. C. R. 114-1476-1892. — ⁽⁴⁸⁵⁾ SCHLÖSING. C. R. 55-284-1862. — ⁽⁴⁸⁶⁾ MICHELIS. Jenaisch Zeit. 7-110-1871. — ⁽⁴⁸⁷⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 119-373-1861. — ⁽⁴⁸⁸⁾ KUHLMANN. Jahresb. 660-1862. — ⁽⁴⁸⁹⁾ GENTILE. J. prakt. Chem. 82-59-1861. — ⁽⁴⁹⁰⁾ GATEHOUSE. Chem. N. 35-118-1877. — ⁽⁴⁹¹⁾ REICHARD. Ber. Chem. Gesell. 30-1915-1897. — ⁽⁴⁹²⁾ WRIGHT et LUFF. J. Chem. Soc. 33-504-1878. — ⁽⁴⁹³⁾ SPRING

Le bioxyde de manganèse transforme les vapeurs d'alcool en acétone⁽⁴⁹⁵⁾. En présence d'un grand nombre de composés organiques, le bioxyde se dissout très facilement dans les acides dilués, à l'état de sel manganoux, l'oxygène disponible étant utilisé pour l'oxydation de la matière carbonée. Nous rappellerons ici la dissolution du bioxyde dans l'acide sulfurique dilué en présence d'acide oxalique [Göbel⁽⁴⁴⁵⁾ et Berthier^(496 à 498)] et l'oxydation de l'alcool par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique (Döbereiner)^(496 a).

Enfin, l'action qu'exerce le bioxyde sur la décomposition du chlorate de potasse a été indiquée précédemment^(499 à 504), ainsi que la régénération du bioxyde dans l'industrie⁽⁵⁰⁵⁻⁵⁰⁶⁾.

BIOXYDE DE MANGANÈSE HYDRATÉ (*Acide manganoux.*)

On rencontre dans la nature un bioxyde hydraté $MnO^2, 2H^2O$, la *psilomélane*, dans laquelle une partie de l'hydrogène est souvent remplacée par du baryum.

Préparation. — Tandis que le grillage de l'acérodèse ou la calcination de l'azotate de manganèse conduit à un oxyde dont l'analyse correspond à la formule MnO^2 , il est très difficile de préparer, par voie humide, un bioxyde hydraté pur. Il en faut chercher la cause dans les propriétés acides elles-mêmes du bioxyde hydraté. Cet oxyde, se comportant à la façon d'un acide faible, tend à se combiner avec les oxydes basiques pour donner des produits à composition complexe de formule $[MnO^2]^n.MO$ ($M =$ métal divalent).

Lorsque le bioxyde se produit en milieu alcalin, on obtient des manganites alcalins, composés dans lesquels le rapport entre l'oxygène et le manganèse est souvent très voisin, sinon égal à celui exigé par la formule MnO^2 , mais ces composés renferment des quantités variables d'alcali qu'il est impossible d'éliminer par lavage. Lorsque le bioxyde se produit en liqueur acide, il y a formation de manganites de manganèse $(MnO^2)^n.MnO$, ou même de manganites doubles de manganèse et d'alcali si la liqueur renferme des sels alcalins; l'analyse des produits obtenus ainsi indique toujours un déficit plus ou moins considérable en oxygène^(495, 507 à 509, 520, 533 à 539).

Ces pseudo-bioxydes de manganèse se préparent facilement du reste, soit par oxydation des sels manganoux, soit par réduction des permanganates. Pour l'oxydation des sels manganoux, on peut employer le chlore, le brome en liqueur alcaline, l'hypochlorite de chaux^(506 a), le chlore

et LUCION. B. Soc. Ch. (3)-3-4-1890. — (494) MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 25-287-1852. — (495) DONATH. Chem. Zeit. 12-1191-1888. — (496) BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-51-79-1852. — (497) JONES. J. Chem. Soc. 100-1878. — (498) BOLTON. An. Akad. Sc. New-York 1-158-1852. — (498 a) DÖBEREINER. Ann. Ch. Pharm. 14-155-1821. — (499) WARREN. Chem. N. 58-247-1888. — (499 a) W. H. SODEAU. J. Chem. Soc. 81-1066-1902. — (500) VELEY. Chem. N. 58-260-1888. — (501) LEOD. J. Chem. Soc. 55-184-1889; 65-202-1894; 69-1015-1896. — (502) BRUWA. Ber. Chem. Gesell. 26-1790-1895. — (503) DÖBEREINER. An. Chem. Pharm. Lieb. 1-256-1852. — (504) PLATNER. Z. Elektr. 4-218-1898. — (505) BEILSTEIN. Chem. Centr. Bl. 759-1875. —

en liqueur acétique en présence d'acétate de soude, l'acide azotique additionné ou non de chlorate, l'eau oxygénée, ou plus simplement encore l'oxygène atmosphérique en milieu alcalin. L'acide periodique, ou les periodates, en réagissant sur le carbonate ou le sulfate de manganèse, le persulfate d'ammoniaque en réagissant sur la solution de sulfate, fournissent aussi du bioxyde (^{510 à 522, 522 a-b, 492 et 507-508}). Avec le persulfate, l'action oxydante cependant peut aller plus loin : à l'ébullition avec des solutions saturées de persulfate, on obtient du permanganate (^{185 a}).

Propriétés. — Les bioxydes de manganèse hydratés, obtenus par l'un des procédés précédents, constituent des poudres brunes ou noirâtres renfermant des quantités d'eau variables comprises entre les limites $MnO^2 \cdot 2H^2O$ et $4MnO^2 \cdot H^2O$. Aucun hydrate n'est stable à l'air, ce qui explique les divergences entre les travaux des différents auteurs qui ont décrit successivement : $4MnO^2 \cdot H^2O$; $5MnO^2 \cdot H^2O$; $2MnO^2 \cdot H^2O$; $5MnO^2 \cdot 2H^2O$ et $MnO^2 \cdot H^2O$. Ce dernier hydrate, le mieux défini peut-être, se forme aussi par électrolyse d'une solution d'acétate ou de nitrate de manganèse. Sa densité est de 2,564 (^{525 à 531, 525 et 519}). Sous l'action de la chaleur, les différents hydrates ne perdent la totalité de leur eau, ni à 100°, ni même à 200°, température à laquelle ils commencent à perdre un peu d'oxygène (^{520 et 531}). Chauffé progressivement dans l'hydrogène, il donne, vers 230°, du sesquioxyde, puis à température un peu plus haute, de l'oxyde salin. A 260°, on obtient déjà du protoxyde pyrophorique (Moissan) (^{532 et 499}).

Tous ces oxydes hydratés ont des propriétés acides nettement accentuées qui leur permettent de rougir le tournesol, de décomposer les carbonates solubles ou insolubles, les acétates et même les sulfates, ce que ne fait pas le bioxyde anhydre. Ils absorbent aussi les bases alcalines avec formation de manganites ; cette particularité s'observe aussi, il est vrai, avec les oxydes anhydres, mais l'absorption est, avec les hydrates, beaucoup plus rapide (⁵³³). Le bioxyde hydraté décompose l'eau oxygénée : le phénomène catalytique a été étudié en particulier par Gorgeu (⁵³⁶⁻⁵³⁸).

⁵⁰⁶ KUHLMANN. C. R. **55**-246-1862. — (^{506 a}) ECTHYME et KLYMENKO. Ber. Chem. Gesell. **29**-478-1896. — (⁵⁰⁷) CARNOT. C. R. **116**-1375-1895. — (⁵⁰⁸) BEILSTEIN et JAWEIN. Ber. Chem. Gesell. **12**-1528-1879. — (⁵⁰⁹) STONE. Chem. N. **48**-273-1885. — (⁵¹⁰) BERTHIER. An. Ch. Ph. **2**-20-187-1822. — (⁵¹¹) LEFORT. J. Pharm. Ch. **5**-20-243-1851. — (⁵¹²) BÖTTGER. J. prakt. Chem. **95**-575-1865; Jahreshb. **202**-1859. — (⁵¹³) OTTO. An. Chem. Pharm. Lieb. **93**-573-1855. — (⁵¹⁴) PHILLIPPS. Ph. Mag. An. **5**-216-1829. — (⁵¹⁵) PATTINSON. J. Chem. Soc. **35**-565-1879. — (⁵¹⁶) VELEY. J. Chem. Soc. **37**-581-1880; **41**-56-1882. — (⁵¹⁷) DINGLER. Ar. Kastner **18**-252. — (⁵¹⁸) WINKELBLECH. An. Chem. Pharm. Lieb. **13**-262-1835. — (⁵¹⁹) VAN BEMMELN. Ber. Chem. Gesell. **13**-1466-1880. — (⁵²⁰) WRIGHT et MENKE. J. Chem. Soc. **37**-22-1880. — (⁵²¹) RIVOT, BÉDANT et DAGUIN. An. Min. (5)-**4**-250-1855. — (⁵²²) GORGEU. C. R. **84**-177-1877; **108**-948-1889. — (^{522 a}) GOOCH et MARTHA AUSTIN. Amér. J. Sc. (4)-**5**-260-1898. — (^{522 b}) PÉCHARD. C. R. **128**-1101-1899. — (⁵²³) RANMELSBURG. Ber. Chem. Gesell. **8**-235-1875. — (⁵²⁴) FRÉMY. C. R. **82**-1251-1876. — (^{524 a}) P. THÉNARD. C. R. **75**-177-1872. — (⁵²⁵) ELBS. Z. angew. Chem. **10**-195-1897. — (⁵²⁶) WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. **144**-109-1870. — (⁵²⁷) LUCKOW. Polyt. J. Dingler **177**-251-1865. — (⁵²⁸) FISCHER. Ar. Kastner **16**-120. — (⁵²⁹) PHILLIPPS. Ber. Chem. Gesell. **8**-252-1875. — (⁵³⁰) HABICH. Z. anal. Chem. **3**-474-1864. — (⁵³¹) GORGEU. C. R. **110**-1134-1890. — (⁵³²) MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-**24**-251-1880. — (⁵³³) GORGEU. An. Ch. Ph. (3)-**60**-153-1892. — (⁵³⁴) KESSLER. Z. anal. Chem.

Dans un grand nombre de réactions, le bioxyde hydraté se comporte comme un oxydant, à la façon du bioxyde anhydre⁽⁵⁵⁹⁾. Le chlorure stanneux passe à l'état de chlorure stannique⁽⁵⁴⁰⁻⁵⁴²⁾. Le sulfite d'ammoniaque, les sels manganoux, en solution ammoniacale, le réduisent à l'état d'oxyde salin⁽⁵¹⁵⁾. L'acide sélénieux est oxydé à l'état d'acide sélénique⁽⁵⁴³⁻⁵⁴⁴⁾.

BASICITÉ DE L'ACIDE MANGANEUX. — Rousseau a pu mettre en évidence la fonction acide complexe de l'acide manganoux. Cet acide se comporterait à la façon de l'acide phosphorique ou, mieux, de certains acides organiques, comme l'acide salicylique. La multibasicité de l'acide se manifeste en effet dans des conditions différentes et le caractérise en même temps comme possédant une fonction analogue à la fonction alcoolique. La fonction acide apparaît en milieu fortement alcalin, tandis que la fonction alcoolique ne peut être décelée qu'en présence de fondants très basiques.

Propriétés générales des manganites. — Les seuls manganites qui soient bien connus sont ceux qui ont été obtenus par voie sèche. Ils sont tous cristallisés; les manganites, produits par voie humide, sont le plus souvent amorphes. Ils sont insolubles dans l'eau et décomposables à très haute température avec formation d'oxyde salin Mn^2O^3 . On les obtient par décomposition sous l'action de la chaleur des manganates ou des permanganates, soit seuls, soit en présence de différents fondants. Risler⁽⁵⁴⁶⁾, par fusion de permanganate de potasse avec un excès de chlorures et reprise par l'eau, a préparé les manganites $5MnO^3MO$ où M représente Ca, Ba ou Sr. Les composés obtenus ont des compositions variables suivant la température. L'acide manganoux paraît subir une série de polymérisations et de dépolymérisations successives, telles qu'un même composé ne se trouve stable d'une part qu'à une température relativement basse et d'autre part à une température très élevée. Du reste, pour chaque température, et lorsqu'on opère en creuset découvert, il s'établit un équilibre complexe entre les différents manganites et le manganate, qui tend à se reproduire par l'action de l'oxygène sur les manganites eux-mêmes (Rousseau)⁽⁵¹⁷⁾.

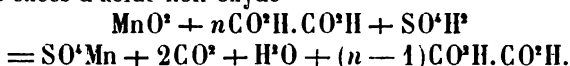
ANALYSES DES BIOXYDES DE MANGANÈSE. — La plupart des méthodes de dosage proposées sont basées sur l'une des trois réactions suivantes⁽⁵⁴⁸⁻⁵⁴⁹⁾.

1° Action de l'action chlorhydrique sur l'oxyde et titrage du chlore dégagé



18-4-1877. — ⁽⁵³⁸⁾ MORAWSKI et STINGL. J. prakt. Chem. (2)-18-96-1878. — ⁽⁵³⁶⁾ GORGER. C. R. 110-958-1890. — ⁽⁵³⁷⁾ SCHÖNE. An. Chem. Pharm. Lieb. 196-71-1879. — ⁽⁵³⁸⁾ BRIDIE. An. Ph. Chem. Pogg. 120-518-1863. — ⁽⁵³⁹⁾ BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 351-1880. — ⁽⁵⁴⁰⁾ VOGEL. Ar. Kastner 23-85-1852. — ⁽⁵⁴¹⁾ HARWEY. Chem. N. 47-2-1883. — ⁽⁵⁴²⁾ SCHORLEMMER et THORPE. Chem. N. 47-2-1883. — ⁽⁵⁴³⁾ WERNER SMIDT. J. prakt. Chem. 98-156-1866. — ⁽⁵⁴⁴⁾ LAUGIER. C. R. 104-1508-1887. — ⁽⁵⁴⁵⁾ SPRING et BÆCK. B. Soc. Ch. (2)-48-170-1887. — ⁽⁵⁴⁶⁾ RISLER. B. Soc. Ch. (2)-30-110-1878. — ⁽⁵⁴⁷⁾ ROUSSEAU. Pour la bibliographie, voyez à Manganites. — ⁽⁵⁴⁸⁾ FRESÉNIUS et WILL. An. Chem. Pharm. Lieb. 49-157-1844. — ⁽⁵⁴⁹⁾ PICKERING. J. Chem. Soc. 37-128-1880. — ⁽⁵⁵⁰⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. Leipzig. 3-271. — ⁽⁵⁵¹⁾ LE CHATELIER. C. R. 122-80-1896. — ⁽⁵⁵²⁾ GRÆGER. Chem. Zeit.

2° Action du bioxyde sur un excès de solution d'acide oxalique titrée, dosage de l'excès d'acide non oxydé



5° Décomposition du bioxyde par la chaleur, pesée de l'oxyde salin obtenu $3\text{MnO}^2 = \text{Mn}^2\text{O}^3 + \text{O}^2$.

Thermochimie. — $(^{550-551})\text{Mn} + \text{O}^2 = \text{MnO}^2 + 126\,000^{\text{cal}}$ (Le Chatelier).

Bioxyde de manganèse colloïdal. — L'oxyde colloïdal s'obtient en lavant à fond le bioxyde précipité. Au moment où l'eau de lavage n'enlève plus ni base, ni acide, ni substance saline, le précipité passe à travers le filtre en donnant une liqueur brune plus ou moins foncée qui ne se trouble ni par agitation, ni par un repos prolongé de plusieurs semaines. Par addition à la liqueur d'un sel soluble, on obtient un précipité qui, d'après Spring et Bœck, correspondrait à la formule $\text{Mn}^2\text{O}^{15}.\text{4H}^2\text{O}$. (⁵⁵³ et ⁵⁴⁵).

Manganites de manganèse. — Sous ce nom nous décrirons les différents oxydes signalés par certains auteurs et de formule MnO^n , avec $1 < n < 2$. Ces manganites se forment, le plus souvent, par l'action des réducteurs sur le permanganate de potasse. Ce n'est qu'exceptionnellement que dans l'oxyde précipité le rapport entre le manganèse et l'oxygène est égal à 1/2. Le tableau ci-dessous montre très nettement la variation de composition du précipité :

O combiné à Mn^2O^2 exprimé en atomes dans le précipité obtenu en réduisant par différents réducteurs des solutions de MnO^4K (⁵⁵²).				
RÉDUCTEURS	SOLUTION DE MnO^4K AU 1/100		SOLUTION DE MnO^4K AU 1/1000	
	Neutre	Alcaline	Neutre	Alcaline
Sulfite	1,98	1,83	1,82	1,99
Hyposulfite	1,59	2,00	1,65	1,86
Iodure de K.	1,98	2,00	1,95	1,98
Arsenite de K.	»	1,00	»	1,44
Alcool méthylique	1,77	1,86	1,96	2,00
— éthylique	1,81	1,97	2,00	1,97
— amylique	1,95	1,99	2,00	1,97
Glycérine	1,55	1,66	1,57	1,69
Acétone	»	1,59	»	1,78
Acide oxalique	1,55	»	1,20	»

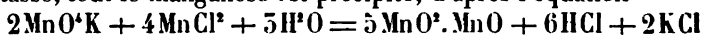
Parmi les nombreux manganites décrits, les suivants paraissent les mieux définis :

18-745-1895. — (⁵⁵³) GORGER. C. R. 108-948-1889. — (⁵⁵⁴) VELEY. J. Chem. Soc. 41-56-1882. — (⁵⁵⁵) WRIGHT et LEFF. J. Chem. Soc. 33-504-1878. — (⁵⁵⁶) PICKERING. J. Chem. Soc.

— $10\text{MnO}^2 \cdot \text{MnO}$. — Ce serait, d'après certains auteurs, le produit d'oxydation des sels manganoux par l'acide azotique additionné ou non de chlorate de potasse (^{507, 509 et 505}).

— $5\text{MnO}^2 \cdot \text{MnO} + \text{aq}$. — Gorgeu a obtenu d'une façon constante ce composé en abandonnant du bioxyde de manganèse produit à froid au contact de carbonate de manganèse, en présence d'eau. C'est le même manganite qui se forme par l'action du bioxyde sur une *solution maintenue rigoureusement neutre* d'un sel quelconque de manganèse.

Si, à une liqueur contenant deux molécules de chlorure de manganèse, on ajoute, en effet, une solution renfermant une molécule de permanganate de potasse, tout le manganèse est précipité, d'après l'équation



à la condition de neutraliser l'acide qui prend naissance au fur et à mesure de sa production (addition, par exemple, de carbonate de chaux).

L'oxydation des sels manganoux par le chlore, le brome ou l'eau oxygénée fournit aussi dans des conditions appropriées du pentamanganite. Avec l'eau oxygénée, et en présence d'ammoniaque à l'ébullition, Carnot obtient le pentamanganite qui peut servir au dosage du manganèse (⁴⁷⁰). En chauffant une partie de sulfate de manganèse hydraté avec 10 parties d'azotate de potasse, Lepierre a obtenu, après quelques heures, le manganite anhydre $5\text{MnO}^2 \cdot \text{MnO}$, en petites houppettes de $D = 5,44$ (^{555 à 557, 558 et 516}).

Plusieurs hydrates ont été signalés renfermant respectivement pour 6 atomes de manganèse : $\frac{10}{3} \cdot \text{H}^2\text{O}$; $2\text{H}^2\text{O}$ et $\frac{5}{2} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

— $4\text{MnO}^2 \cdot \text{MnO}$. — Ce manganite a été obtenu par Gorgeu.

— $3\text{MnO}^2 \cdot \text{MnO}$. — Franken a obtenu ce composé en petites lamelles jaunâtres brillantes, en décomposant par l'eau le sulfate double $[\text{Mn}^2(\text{SO}^4)^2] \cdot 5\text{SO}^4 \cdot \text{K}^2$. Lepierre l'a obtenu, dans les mêmes conditions que le pentamanganite, mais en anhydre remplaçant le sulfate de manganèse par de l'azotate.

— $2\text{MnO}^2 \cdot \text{MnO}$. — Ce composé est cité par Reissig (^{558 à 560}).

OXYDE SALIN DE MANGANÈSE $\text{Mn}^2\text{O}^4 = 229$ (Mn = 72,05; O = 27,95)

(Oxyde rouge)

L'oxyde anhydre est la *hausmannite* naturelle.

PRÉPARATION. — Cet oxyde, étant le composé stable à haute température, se produit par calcination de tous les autres oxydes de manganèse : les oxydes supérieurs perdent de l'oxygène, tandis qu'au contact de l'air les oxydes inférieurs augmentent de poids. Tous les sels de manganèse, décomposables sous l'influence de la chaleur, laissent aussi par conséquent, à température élevée, un résidu d'oxyde salin (^{561 à 569}). Pour avoir

35-654-1879. — (⁵⁵⁷) LEPIERRE. C. R. 120-924-1895. — (⁵⁵⁸) FRANKE. J. prakt. Chem. 2-36-166-1887. — (⁵⁵⁹) PHILIPPS et TURNER. J. Chem. Ph. Schweig 56-186-1829. — (⁵⁶⁰) REISSIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 103-27-1857. — (⁵⁶¹) WRIGHT et LEFF. Ber. Chem. Gesell. 11-214-

l'oxyde cristallisé, le plus simple consiste à calciner soit le sesquioxyde, soit le bioxyde (Sidot). On peut aussi calciner à l'air le chlorure double de manganèse et d'ammonium (Hauer) ou le sulfate double de manganèse et de potassium (Debray).

La réduction du bioxyde dans un courant d'hydrogène fournit aussi, vers 250°, de l'oxyde salin (Moissan) ^(569 à 571).

PROPRIÉTÉS. — L'oxyde, préparé d'après la méthode de Hauer ou celle de Debray, est identique à la hausmannite naturelle; l'oxyde de Sidot n'est pas en octaèdres cubiques isomorphes avec l'oxyde magnétique de fer, comme l'avait signalé ce savant. Les cristaux sont quadratiques ⁽⁵⁶⁸⁾.

L'oxyde amorphe se transforme en oxyde cristallisé par fusion avec du borax, de l'acide borique ou du chlorure de calcium. On obtient toujours un oxyde quadratique identique à la hausmannite.

Si l'oxyde de fer peut être classé dans la série des spinelles $FeO \cdot Fe^2O^3$, l'oxyde de manganèse a une constitution qui paraît différente : on peut l'envisager comme un manganite dimanganéux.



Toutefois des recherches récentes de Gorgeu tendent à faire admettre dans la hausmannite l'existence du sesquioxyde de manganèse comme élément acide. Ce savant a en effet pu préparer toute une série de spinelles quadratiques du type hausmannite $R^2O^3 \cdot RO$ dans lesquelles on peut opérer dans leur partie acide R^2O^3 , comme dans leur partie basique RO , des substitutions semblables à celles que l'on observe dans les spinelles naturelles ou que l'on peut réaliser dans les spinelles artificielles ^(584 a, 585 et aussi 578, 576, 577, 583).

L'oxyde salin se décompose à la température du four électrique en oxygène et protoxyde ^(579 à 581). Lorsqu'il a été préparé à basse température, il est susceptible d'absorber l'oxygène vers 300-350° avec formation de sesquioxyde, mais s'il a été obtenu à haute température, il ne peut plus s'oxyder (Moissan) (voy. aussi ^{582 et 578}).

$D = 4,748$ à $4,655$ (Playfair et Joule) ⁽⁵⁸³⁾. Cette densité est inférieure à celle de la hausmannite naturelle ($D = 4,856$) ⁽⁵⁸⁴⁾. Dureté : 5,5.

Les réducteurs réagissent comme sur le bioxyde; l'oxyde de carbone fournirait, d'après Wright et Luff, du carbonate de protoxyde. Chauffé à

1878. — ⁽⁵⁶⁸⁾ SIDOT. C. R. **69**-201-1869. — ⁽⁵⁶⁵⁾ DEBRAY. C. R. **52**-985-1861; An. Min. (5)-**1**-125-1852. — ⁽⁵⁶⁴⁾ HAUER. Sitz. Akad. Wien. **13**-453-1854; J. prakt. Chem. **63**-436-1854. — ⁽⁵⁶⁵⁾ LASSAIGNE. An. Ch. Ph. (1)-**40**-329-1829. — ⁽⁵⁶⁶⁾ VOHLARD. An. Chem. Pharm. Lieb. **198**-350-1879. — ⁽⁵⁶⁷⁾ SPRING et LUCION. B. Soc. Ch. (3)-**3**-4-1890. — ⁽⁵⁶⁸⁾ GORGEU. C. R. **96**-1144-1883. — ⁽⁵⁶⁹⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-51-1869. — ⁽⁵⁷⁰⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-**21**-241-1880. — ⁽⁵⁷¹⁾ DITTMAR. J. Chem. Soc. **17**-294-1864. — ⁽⁵⁷²⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-612-1861. — ⁽⁵⁷³⁾ EBELL. Polyt. J. Dingler **220**-155-1876. — ⁽⁵⁷⁴⁾ KEHLMANN. C. R. **52**-1283-1864. — ⁽⁵⁷⁵⁾ DEVILLE. C. R. **103**-199-1886. — ⁽⁵⁷⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **121**-318-1864. — ⁽⁵⁷⁷⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. (1)-**43**-50-1891. — ⁽⁵⁷⁸⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-**28**-1-1885. — ⁽⁵⁷⁹⁾ PICKERING. **44**-225-1881. — ⁽⁵⁸⁰⁾ GEUTHER. Jahresh. **226**-1863. — ⁽⁵⁸¹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-**4**-156-1895. — ⁽⁵⁸²⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-605-1859. — ⁽⁵⁸³⁾ CLARKE. Constant. of nature. Washington, 1888. — ⁽⁵⁸⁴⁾ RAMMELSBERG. Hand. der Krystallog. and phys. Chem. Leipzig, 1881. — ^(584 a) GORGEU. B.

l'abri de l'air, avec un excès de chlorure d'ammonium, il se transforme en chlorure manganoux anhydre (Rose).

L'oxyde salin n'est pas salifiable. Les acides, en solution concentrée, tendent à le dédoubler en protoxyde et sesquioxyde (formation de sels manganoux et manganiques)

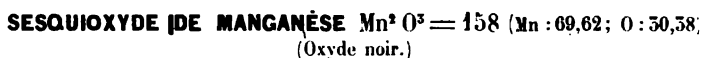
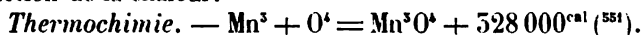


Avec les acides non susceptibles de se combiner avec le sesquioxyde, l'acide azotique par exemple, on obtient un dépôt de bioxyde avec formation de sel manganoux.

Hydrates. — Ces oxydes mal définis se forment par voie humide dans les mêmes conditions que les manganites de manganèse décrits précédemment.

La précipitation au moyen d'alcali d'une liqueur renfermant un mélange équimoléculaire de sel manganoux et de sel manganique, l'oxydation à l'air des solutions ammoniacales de chlorure ou de l'hydrate de protoxyde, la réduction du bioxyde hydraté par les solutions ammoniacales de chlorure ou de sulphydrate d'ammoniaque, la réduction du permanganate de potasse par le protoxyde hydraté, sont autant de réactions susceptibles de fournir de l'oxyde salin hydraté (⁵⁸⁶⁻⁵⁸⁷); mais l'oxyde ainsi obtenu partage les propriétés du bioxyde hydraté : sa teneur en eau, souvent aussi sa teneur en oxygène ne sont pas constantes (^{588 à 590}).

Les oxydes hydratés constituent des poudres dont la couleur varie du jaune brun au brun chocolat et qui perdent facilement leur eau sous l'action de la chaleur.



ÉTAT NATUREL. — Il se rencontre en assez grande quantité dans la nature. Le sesquioxyde anhydre constitue la *braunite*, le monohydrate, la *manganite* ou *acerdèse*.

L'oxyde naturel est en petits cristaux ou en masse cristalline d'un gris noir. Les cristaux sont quadratiques et ne sont pas isomorphes des cristaux de sesquioxyde de fer : il semble par suite que leur constitution soit différente. Christens en envisage la braunite comme possédant la structure



il paraît cependant possible de lui attribuer aussi la formule proposée par certains auteurs, d'un manganite monomanganoux



En admettant cette dernière formule, on comprend la variété de composition des braunites qui souvent renferment de la baryte et de la silice :

Soc. Chim. (5)-29-1109-1114-1903. — (⁵⁸⁵) RAMMELSBERG. Sitz. preuss. Akad. 97-1885. — (⁵⁸⁶) GORGEV. C. R. 84-177-1877; 106-748-1888; 108-948-1889. — (⁵⁸⁷) OTTO. An. Chem.

la baryte y remplace une quantité correspondante de protoxyde de manganèse et la silice une certaine quantité d'acide manganoux (MnO^2)⁽⁵⁹⁴⁻⁵⁹⁵⁾.

PRÉPARATION. — La braunite ne semble pas avoir été reproduite artificiellement. On obtient le sesquioxyde anhydre et amorphe par l'action d'une chaleur modérée soit sur le bioxyde (Hermann)⁽⁵⁹⁰⁾ et le nitrate (vers 250°), soit sur le carbonate ou l'oxalate en présence de l'air^(591 à 594). (Moissan)^(570 et 577), (Schneider)⁽⁵⁸⁸⁾. La décomposition des chlorure, bromure et iodure manganoux dans un courant d'oxygène conduit de même, dans des conditions de température appropriée, au sesquioxyde (Berthelot)⁽⁵⁹⁶⁻⁵⁹⁷⁾. La trituration au mortier d'un mélange de chlorure de manganèse cristallisé et de bioxyde de baryum fournit aussi du sesquioxyde (Spring et Lucion)⁽⁵⁶⁷⁾. En chauffant le bioxyde de manganèse dans l'hydrogène à 280°, la réduction se fait avec incandescence, et va jusqu'au protoxyde. Au contraire, à 250°, on obtient une poudre marron possédant la composition et les propriétés du sesquioxyde (Moissan).

L'action de la chaleur sur les oxydes hydratés $Mn^2O^3 + aq.$ constitue un moyen très rapide de préparer de grandes quantités d'oxyde anhydre.

D'après Lepierre, on obtient l'oxyde anhydre confusément cristallisé en chauffant ensemble un mélange de carbonate de manganèse et d'azotate de potasse fondu⁽⁵⁵⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — L'oxyde des laboratoires est une poudre de couleur brune; $D = 4,568$ à $4,619$ ⁽⁵⁹⁸⁾. Cette densité est inférieure à celle de l'oxyde naturel; $D : 4,75$ à $4,82$. La chaleur le convertit en oxyde salin⁽³⁷⁶⁻⁴⁴⁸⁾. L'hydrogène et d'une façon générale tous les réducteurs le réduisent à l'état de protoxyde⁽⁵⁹⁹⁻⁶⁰⁰⁾. Il produit de l'oxygène avec l'acide sulfurique bouillant, et à froid du sesquichlorure de manganèse avec l'acide chlorhydrique (Moissan). L'hydrogène sulfuré donne du protosulfure⁽⁶⁰¹⁾. Chaleur spécifique : $0,1620$ ⁽⁶¹¹⁾.

Le sesquioxyde se comporte vis-à-vis des acides dilués à la façon de l'oxyde salin (Berthier)⁽⁴⁴²⁾, (Turner)⁽⁶⁾. Avec les acides concentrés on obtient des sels de sesquioxyde.

Hydrate $Mn^2O^3.H^2O$. — L'acérdèse est en masse cristalline, le plus souvent d'apparence fibreuse, d'un gris foncé presque noir. Les cristaux sont orthorhombiques. $D = 4,2$ à $4,4$. Dureté 4.

PRÉPARATION. — Cet hydrate qui se forme, comme tous les manganites hydratés, soit par oxydation des sels manganoux, soit par réduction du permanganate de potasse^(602 et 589), peut se préparer en décomposant par

Pharm. Lieb. 93-372-1855. — ⁽⁵⁸⁸⁾ SCHAFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 51-168-1844. — ⁽⁵⁹⁰⁾ HERMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 74-505-1848. — ⁽⁵⁹¹⁾ POST. Gmelin Handbuch, 1881. — ⁽⁵⁹²⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. 5-149-1790. — ⁽⁵⁹³⁾ BUNSEN et KRIEGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 87-257-1855. — ⁽⁵⁹⁴⁾ CLASSEN. Z. anal. Chem. 16-515-471 : 18-175-1879. — ⁽⁵⁹⁵⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-28-1-1885. — ⁽⁵⁹⁶⁾ TURNER. J. Chem. Ph. Schweig 56-166. — ⁽⁵⁹⁷⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-15-185-1878. — ⁽⁵⁹⁸⁾ KNAB. Chem. Ind. 221-1878. — ⁽⁵⁹⁹⁾ PLAYFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. 3-57-1846. — ⁽⁶⁰⁰⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 136-60-1869. — ⁽⁶⁰¹⁾ CHRISTENSEN. Chem. Zeit. Repert. 11-154-1896. — ⁽⁶⁰²⁾ WAGNER. Polyt. J. Dingler 195-552-1870. — ⁽⁶⁰³⁾ GORGEU. C. R. 108-948-1889; B. Soc. Ch. (2)-51-1 et 605, 1889. —

l'eau le sulfate vert de manganèse obtenu facilement par dissolution du bioxyde de manganèse dans l'acide sulfurique à 140°⁽⁶⁰⁴⁻⁶⁰⁵⁾ (Carius).

PROPRIÉTÉS. — L'hydrate, obtenu par Franke⁽⁶⁰¹⁾, se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un gris d'acier stable à l'air. Chauffé, il perd de l'eau, puis à haute température il se convertit en oxyde salin. L'eau oxygénée, en liqueur acide, se décompose au contact du sesquioxyde en le réduisant à l'état d'oxyde salin⁽⁶⁰⁶⁻⁶⁰⁷⁾. $D = 4,555$ ⁽⁵⁸⁴⁾. Chaleur spécifique entre 19 et 49° : 0,176⁽⁶⁰⁸⁾.

Cet oxyde est soluble dans les solutions d'acide tartrique concentré. Les solutions rouges ainsi obtenues se décolorent lentement avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide formique. La réduction, à l'état de protoxyde, se produit également avec les acides oxalique et malique^(600 a). Le gaz sulfureux, au contact de l'eau, le transforme en un mélange de dithionate et de sulfate^(774 a).

Par agitation de l'hydrate de sesquioxyde avec des solutions de sulfates de zinc ou de chrome, on obtiendrait, d'après Scurati-Manzoni, un dépôt d'oxyde de zinc ou d'oxyde de chrome avec formation de sel de manganèse⁽⁶⁰⁹⁾.

Reichardt aurait réalisé la transformation de l'azote atmosphérique en azote nitrique au moyen du sesquioxyde de manganèse; ce savant prétend en effet que, par agitation du sesquioxyde hydraté encore humide au contact de l'air et en présence de magnésie, ou de carbonate alcalin, on obtient des nitrates⁽⁶¹⁰⁾.

L'oxyde colloïdal a été étudié par Spring et Bæck⁽⁶¹²⁻⁶¹³⁾.

Propriétés générales des sels de sesquioxyde de manganèse. — Les sels de sesquioxyde de manganèse, ou *sels manganiques*, sont des composés possédant une coloration intense, et en général fort instables. Tous les agents réducteurs les transforment avec une extrême facilité en sels manganoux.

En solution, ils ne sont stables qu'en présence d'un grand excès d'acide concentré. Par dilution, ces solutions laissent déposer de l'oxyde noir de manganèse. Le phosphate cependant fait exception à la règle et présente une stabilité remarquable^(615 a) (H. Rose)⁽⁸⁵⁵⁾.

Oxydes de manganèse Mn^2O^5 — Mn^3O^6 — Mn^4O^{11} . — Mailfert a signalé la formation de ces peroxydes dans l'action de l'ozone sur les sels manganoux; mais leur existence est problématique (Maquenne)⁽⁶¹⁴⁻⁶¹⁵⁾.

ANHYDRIDE MANGANIQUE $Mn O^5 = 105$ (Mn : 53,39; O : 46,60)

PRÉPARATION. — Ce composé a été décrit par Franke qui l'obtenait en dissolvant du permanganate de potassium dans l'acide sulfurique concentré.

(604) FRANKE. J. prakt. Chem. (2)-36-451-1888. — (606) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 98-53-1856. — (600) GORGEU. C. R. 110-958-1890. — (607) MARTINON. B. Soc. Ch. (2)-43-355-1885. — (608) KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 3-290-1864-65. — (609) SCURATI-MANZONI. Gazzet. ch. ital. 14-359-1884. — (610) REICHARDT. J. für Landwirtsch. 26-167. — (611) ØBERG. Öfvers. k. Vet. Ak. Förhandl. Stockholm 42-45-1885. — (612) SPRING et BÆCK. Ber. Chem.

Il se forme une solution verte qui, chauffée vers 50°, en présence d'un excès de permanganate, fournit des vapeurs violettes. Ces vapeurs se condensent en une masse rouge foncée, constituée par un mélange d'anhydride manganique et de bioxyde de manganèse.

Pour le préparer, le procédé le plus simple consiste à décomposer la solution verte de permanganate dans l'acide sulfurique par la quantité calculée de carbonate de soude ou de potasse (Thorpe et Hamblly) ⁽⁶¹⁶⁻⁶¹⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — Ainsi obtenu, l'anhydride manganique constitue une masse d'un rouge foncé, presque noire, se sublimant à 50° en subissant une décomposition partielle en oxygène et bioxyde cristallisé. Sa vapeur est violette.

Au contact de l'eau, il se dissout en petite quantité en donnant une solution rouge clair (acide manganique) qui se décompose très rapidement avec dégagement d'oxygène et séparation du bioxyde; en même temps, la liqueur vire au rouge foncé par suite de la formation d'acide permanganique.

L'acide chlorhydrique en solution dans l'éther absolu le dissout et fournit du trichlorure vert. Un excès d'acide donne une coloration bleue intense (MnCl⁴) en même temps que se précipite du protochlorure blanc de manganèse. L'acide aqueux donne une solution brune avec mise en liberté de chlore.

L'acide sulfurique donne une solution jaune qui bientôt se décompose avec précipitation de bioxyde et formation de sulfate vert.

Propriétés générales des manganates. — Les manganates alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent chaque fois que l'on calcine un oxyde de manganèse au contact de l'air avec des alcalis ou des bases terreuses ^(617 a). On peut remplacer les alcalis caustiques par les carbonates. Les manganates alcalino-terreux sont, le plus souvent, préparés par double décomposition.

Les manganates solubles fournissent des solutions vertes douées de propriétés oxydantes énergiques. Sous l'action de la chaleur, ils donnent, suivant la température, des manganites ou de l'oxyde salin.

Les solutions ne sont pas stables et tendent à se dédoubler en bioxydes et permanganates. Tous les acides, même l'acide carbonique, provoquent immédiatement cette transformation; la solution passe du vert au rouge violacé.

ANHYDRIDE PERMANGANIQUE $Mn^2 O^7 = 222$ (Mn : 40,55; O : 50,45)

Cet anhydride se forme par l'action de l'acide sulfurique sur le permanganate de potassium. Quoique son histoire soit encore très mal connue, il a été mentionné dans les premiers mémoires sur le manganèse ^(618 à 630).

Gesell. 20-677-1887. — ⁽⁶¹⁵⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 16-1142-1885. — ^(615 a) TROMMS-DORF. Jahrb. 354-1854. — ⁽⁶¹⁶⁾ MAILFERT. C. R. 94-860 et 1186-1882. — ⁽⁶¹⁵⁾ MAQUENNE. C. R. 94-795-1882. — ⁽⁶¹⁶⁾ FRANKE. J. prakt. Chem. (2). 36-31-1887. — ⁽⁶¹⁷⁾ THORPE et HAMBLY. J. Chem. Soc. 53-175-1888. — ⁽⁶¹⁸⁾ CHEVILLOT et EDWARDS. An. Ch. Ph. (2). 8-357-1818. —

PRÉPARATION. — Pour le préparer, Terreil opère de la façon suivante ⁽⁶²⁷⁾ : On dissout, en évitant toute élévation de température, du permanganate de potassium dans une liqueur sulfurique renfermant pour 11 p. d'acide concentré 9 p. d'eau. On obtient ainsi une liqueur vert-jaunâtre qu'on introduit dans une cornue tubulée. Par distillation, on obtient vers 60 à 70° des vapeurs violettes tout à fait semblables aux vapeurs d'iode. Ces vapeurs se condensent en gouttelettes huileuses d'un noir verdâtre.

Terreil n'a pu effectuer l'analyse du produit qu'il avait préparé, mais Unverdorben ⁽⁶²⁸⁾, qui avait, depuis longtemps déjà, obtenu dans des conditions semblables, un composé tout à fait analogue, avait été conduit à lui attribuer la formule Mn^2O^7 .

PROPRIÉTÉS. — Cet oxyde est très instable et possède des propriétés oxydantes très énergiques qui rendent son étude très délicate.

Le composé de Terreil est un liquide très lourd qui tombe au fond de l'acide sulfurique concentré. Il ne se solidifie pas à -20° . A l'air, il s'hydrate rapidement et répand l'odeur de l'ozone. Sous l'action de la chaleur, vers 30 à 40° , vers 65° seulement suivant d'autres auteurs, il détone violemment. Il se dissout en vert dans l'acide sulfurique concentré sans paraître éprouver de décomposition. Il se dissout en violet dans l'eau. Il a une grande tendance à se dédoubler en bioxyde et oxygène.

Au contact d'un très grand nombre de corps réducteurs, il se détruit en provoquant de violentes explosions. Ainsi réagissent l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, le soufre, le phosphore, l'éthylène, les vapeurs d'alcool ou d'éther, le papier, etc. Toutes les matières organiques du reste sont très rapidement attaquées par ce composé, d'où la nécessité absolue d'éviter complètement le liège et le caoutchouc, dans les appareils qui servent à sa préparation.

Il se décompose à froid au contact des oxydes d'argent, de mercure et de manganèse (P. Thénard) ⁽⁶²¹⁾.

Franke ⁽⁶¹⁶⁾, qui a étudié les oxydes supérieurs du manganèse, est arrivé à cette conclusion que cet anhydride Mn^2O^7 ne représente pas un composé défini, mais un mélange d'anhydride manganique MnO^5 et d'un tétroxyde de manganèse, MnO^4 ; ses conclusions sont du reste contestées par Thorpe et Hamblly ^(631 et 617).

ACIDE PERMANGANIQUE $MnO^5H = 120,01$ (Mn : 45,85; O : 55,33; H : 0,84)

Cet acide n'est connu qu'à l'état dissous. Il se forme par dissolution de l'anhydride Mn^2O^7 dans un grand excès d'eau.

La plupart des méthodes de préparation consistent à décomposer un

⁽⁶¹⁶⁾ FROMMERZ. J. Chem. Ph. Schweig. **41**-257-1824; An. Ph. Chem. Pogg. **31**-679-1854. —

⁽⁶²⁰⁾ UNVERDORBEN. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-522-1826; **32**-80-1854. — ⁽⁶²¹⁾ THÉNARD. C. R. **42**-582-1856. — ⁽⁶²²⁾ ASCHOFF. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-217-1860. — ⁽⁶²³⁾ HENFELD. J. Chem.

permanganate par un acide susceptible de s'unir à la base, et de la précipiter sous forme insoluble. On a préconisé, entre autres, la décomposition du permanganate de baryte, soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide phosphorique ou la décomposition du sel de plomb par l'acide sulfurique⁽⁶³²⁾.

Morse et Olsen, en électrolysant une solution de permanganate de potasse, sont parvenus à préparer des solutions d'acide avec un rendement variant de 87 à 92 pour 100 du rendement théorique^(634 à 636).

On emploie, à cet effet, une solution aqueuse de permanganate de concentration supérieure à 4 pour 100. Pour éviter toute réduction, on entoure le pôle positif d'un vase poreux, et on filtre de temps en temps pour séparer l'oxyde. On siphonne chaque jour le liquide alcalin renfermé dans le vase poreux et l'on ajoute à l'extérieur de la solution de permanganate à 4 pour 100. Grâce à une sorte d'osmose électrique, on finit par avoir une solution d'acide permanganique absolument exempte d'alcali.

L'acide permanganique, en solution, est d'un beau rouge cramoisi par réflexion, violet par transparence. Son pouvoir colorant est très intense ; les solutions virent au rouge au fur et à mesure que la dilution augmente.

Le spectre est très caractéristique et se compose principalement de cinq bandes noires très nettes situées dans le vert et dans le jaune. Ce spectre permet de distinguer très rapidement les solutions d'acides permanganiques, des solutions de sels manganiques, dont la coloration rappelle celle des permanganates.

Les solutions d'acide permanganique ont des propriétés oxydantes très accentuées : elles se comportent dans toutes les réactions comme les solutions acides de permanganate de potasse (Schönbein)⁽⁶³⁷⁾.

La conductibilité des solutions a été étudiée par Franke⁽⁶³⁴⁾.

Propriétés générales des permanganates. — Les permanganates alcalins et le sel de baryte s'obtiennent à partir des manganates verts. Les solutions de manganate se transforment déjà en solutions de permanganate par simple ébullition. En général, on effectue la transformation au moyen de l'acide carbonique^(637 a).

Les autres permanganates s'obtiennent à partir du sel de baryte ou du sel d'argent par double décomposition, le sel d'argent pouvant être lui-

Ph. Schweig. 60-133-1850. — ⁽⁶³⁴⁾ PERSONNE et L'HERMITTE. J. Pharm. Ch. (3)-19-115-1851. — ⁽⁶³⁵⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 90-136-1865. — ⁽⁶³⁶⁾ SPIESS. J. prakt. Chem. (2)-1-421-1870. — ⁽⁶³⁷⁾ TERREIL. Rep. Ch. appliquée. 2-40-1862. — ⁽⁶³⁸⁾ KOBELL. J. prakt. Chem. (2)-1-425-1870. — ⁽⁶³⁹⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 86-373-1855. — ⁽⁶³⁰⁾ GAVALOWSKY. Chem. Centr. Bl. 501-1885. — ⁽⁶³¹⁾ FRANKE. J. prakt. Chem. (2)-36-166-1887. — ⁽⁶³²⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 25-287-1832; An. Ch. Ph. (2)-49-113-1832. — ⁽⁶³³⁾ JOSS. J. prakt. Chem. 1-425-1834. — ⁽⁶³⁴⁾ MORSE et OLSEN. Am. Chem. J. 23-431-1900. — ⁽⁶³⁵⁾ MAQUENNE. C. R. 94-795-1882. — ⁽⁶³⁶⁾ MAILFERT. C. R. 94-860 et 1186-1882. — ⁽⁶³⁷⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. (1)-41-225-1847. — ^(637 a) CHEVILLOT et EDWARDS. An. Ch. (1)-4-267-1817: 8-

même facilement obtenu à partir de l'azotate d'argent et du permanganate de potasse.

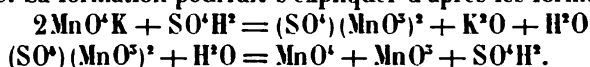
La plupart des sels sont cristallisés et facilement solubles dans l'eau.

Ce sont des agents d'oxydation énergiques, dont les solutions, sous l'influence des réducteurs, virent au vert, puis se décolorent. Les acides forts les décomposent en mettant l'acide permanganique en liberté. (Voyez aussi Permanganate de potassium).

La réduction des permanganates se produit déjà par simple ébullition de leur solution avec un excès d'acide azotique ou d'acide sulfurique. On arrive plus rapidement au but en effectuant la réduction au moyen de solutions de sel manganeux, d'acide oxalique, de glycérine, d'alcool, etc., en liqueur neutre. La décomposition catalytique des permanganates par l'eau oxygénée donne aussi, en liqueur acide, un dépôt d'oxyde brun (Fremy) ^(525-526, 524 e).

Téetroxyde de manganèse MnO^4 . — D'après Franke, ce composé se formerait, en même temps que le trioxyde MnO^3 , par dissolution du permanganate de potasse dans l'acide sulfurique; on l'obtiendrait, d'après ce savant, en faisant passer dans cette solution sulfurique un courant de gaz carbonique. La séparation des composés MnO^3 et MnO^4 serait possible par suite de la plus grande volatilité du téetroxyde.

C'est un corps violet bleu, amorphe, se dissolvant dans l'eau avec dégagement d'oxygène et formation d'acide manganique. Il se distingue du trioxyde par sa couleur violet bleu. Sa vapeur est d'un bleu foncé et non violette. Il est décomposé par l'éther absolu et par l'acide sulfurique concentré. Sa formation pourrait s'expliquer d'après les formules :



Ce composé possède des propriétés rappelant celle de l'ozone ^(653-654 et 651, 617, 657).

Oxyfluorures de manganèse. — Ces combinaisons ont été à peine entrevues. Wöhler, dès 1827, en traitant du permanganate de potasse par du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique, a observé la formation de vapeurs jaunes dédoublables par l'eau avec formation d'acide permanganique et devenant immédiatement d'un rouge intense au contact de l'air. Ces vapeurs constituent vraisemblablement un oxyfluorure permanganique (Dumas) ⁽⁶⁴⁰⁻⁶⁴¹⁾.

Nicklès paraît avoir aussi préparé des oxyfluorures correspondants aux fluorures MnF^4 et Mn^2F^6 , sous forme de combinaisons doubles avec le fluorure de potassium ⁽⁶⁴²⁾.

Oxychlorures de manganèse. — D'après Franke ^(616 et 651), des solutions de tétrachlorure additionnées d'une petite quantité d'alcali

557-1818 — ⁶⁵⁸ BÖTTCHER. J. prakt. Chem. 86-577-1862. — ⁶⁵⁹ FRYE. Chem. N. 73-122-1806. — ⁶⁶⁰ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 9-619-1827. — ⁶⁶¹ DUMAS. An. Ch. Ph. 2-36-81-1827. — ⁶⁶² NICKLÈS. C. R. 65-107-1867; An. Ch. Ph. 4-5-161-1865. — ⁶⁶³ LUCK.

dilué, fournissent un oxychlorure rouge en solution, qui correspondrait à la formule



En attaquant le permanganate par l'acide sulfurique en présence de chlorure, on obtient un composé volatil à vapeur brunâtre condensable vers -15 à -20° en un liquide brun verdâtre. À l'air humide, ce liquide se décompose rapidement avec formation d'acide permanganique. Ce composé ne représente pas le perchlorure MnCl^7 , comme l'avait signalé Dumas, mais très vraisemblablement un oxychlorure de formule MnO^3Cl (Aschoff) ^(641 et 643-644).

— $\text{MnO} \cdot \text{MnCl}^2$. — Gorgeu l'a obtenu en fondant le chlorure au rouge sombre, en présence de vapeur d'eau à l'abri de gaz oxydant. Il est en fines aiguilles décomposables par l'eau et, quoique plus difficilement, par l'alcool ⁽⁶⁴⁷⁾.

— $3\text{MnO} \cdot \text{MnCl}^2$. — Il se forme par l'action ménagée de la soude sur une solution chaude et concentrée de chlorure (Gorgeu) ⁽⁶⁴⁸⁾.

— $3\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{MnCl}^2$. — Péan de Saint-Gilles l'a obtenu en chauffant, au bain d'huile vers 220° , dans un vase imparfaitement bouché, un mélange de chlorure manganoux et d'azotate de soude. C'est une poudre noire insoluble dans l'eau ⁽⁶⁴⁵⁾.

Chlorate manganoux. — Ce composé se forme par double décomposition entre les solutions de sulfate de manganèse et de chlorate de baryte; mais, par concentration, les solutions laissent dégager du chlore avec dépôt de bioxyde hydraté (Wächter) ⁽⁶⁴⁶⁾.

Perchlorate manganoux. — L'acide perchlorique est sans action sur le bioxyde de manganèse. Le perchlorate de manganèse s'obtient facilement par double décomposition entre le sel de baryte et le sulfate de manganèse. On fait cristalliser à l'étuve. Le sel se dépose en longues aiguilles très déliquescentes, solubles dans l'alcool concentré ^(646 a).

Bromate manganoux. — Ce composé est encore plus instable que le chlorate (Rammelsberg) ⁽⁶⁴⁹⁾.

Iodate manganoux $(10^3)\text{Mn}$. — On l'obtient en décomposant par l'iodate de soude une solution d'acétate ou de nitrate de manganèse. Le sel est en petits cristaux roses, brillants, anhydres, solubles dans environ 200 fois leur poids d'eau, d'après Rammelsberg. D'après Ditte, le sel serait tout à fait insoluble dans l'eau. Il est complètement insoluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque. Chauffé, il perd de l'iode et laisse un résidu d'oxyde rouge (Ditte) ⁽⁶⁵⁰⁻⁶⁵¹⁾.

Z. anal. Chem. **8**-405-1869. — ⁽⁶⁴⁴⁾ ASCHOFF. J. prakt. Chem. (1)-**81**-29-1860. — ⁽⁶⁴⁵⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES. C. R. **55**-329-1862. — ⁽⁶⁴⁶⁾ WÄCHTER. J. prakt. Chem. **30**-521-1845. — ^(646 a) SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-**46**-305-1831. — ⁽⁶⁴⁷⁾ GORGEU. C. R. **97**-1303-1883; An. Ch. Ph. (6)-**4**-515-1885. — ⁽⁶⁴⁸⁾ GORGEU. C. R. **94**-1425-1882. — ⁽⁶⁴⁹⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-66-1842. — ⁽⁶⁵⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-558-1858. — ⁽⁶⁵¹⁾ DITTE.

[V. THOMAS.]

Iodate manganique $(10^3)^6\text{Mn}$. — Berg l'a préparé en dissolvant le bioxyde de manganèse dans l'acide iodique en présence d'iodate manganéux. C'est une poudre dont la couleur varie du gris lilas au brun violet suivant son état de division ⁽⁶³²⁻⁶⁵⁵⁾.

PROTOSULFURE DE MANGANÈSE MnS . = 87,06 (Mn : 63.17; S : 36.82).

ÉTAT NATUREL. — Le protosulfure, à l'état naturel, constitue l'*alabandine*. Il cristallise en octaèdres réguliers. $D = 3,95$. Chaleur spécifique : 0,1592 (Stella) ^(655 a). On l'a signalé également dans les produits des hauts fourneaux où il se trouve à côté des cyano-azotures de titane. Il est, dans ce cas, mélangé de petites quantités de fer qui lui communique la propriété d'être attirable à l'aimant ⁽⁶⁵⁴⁾.

— **PRÉPARATION ET FORMATION.** — Baubigny a reproduit l'alabandine en précipitant les solutions d'acétate de manganèse par l'hydrogène sulfuré et abandonnant le précipité amorphe obtenu pendant très longtemps (5 ans) au sein de la liqueur à une température comprise entre 5° et 55°. En opérant en vase clos vers 100°, la cristallisation du sel amorphe s'effectue rapidement.

Mourlot a utilisé la réduction du sulfate par le charbon et Schneider la réduction par le soufre en présence de carbonate de soude. A la température du four électrique, Mourlot a obtenu des cubes ou des octaèdres transparents n'agissant pas sur la lumière polarisée. D (crist.) = 5,92 $D_{\text{fondu}} = 4,06$.

Le sulfure amorphe se transforme aussi en sulfure jaune verdâtre cristallisé dans le système hexagonal lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz sulfhydrique bien sec (Sidot) ^(658 à 663 a).

Parmi les différents procédés d'obtention signalés, mentionnons l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde ou le carbonate ^(664 à 667), l'action des lessives de sulfure alcalins sur les sels manganéux vers 180°, la déshydratation dans un courant d'hydrogène sulfuré des sulfures hydratés ^(658 et 668), l'action de l'hyposulfite sur les solutions de sulfate de manganèse entre 140 à 200° ⁽⁶⁷¹⁾, enfin l'action du sulfure de carbone sur le manganèse, les oxydes ou les permanganates alcalins ^(669 à 671).

PROPRIÉTÉS. — Le sulfure anhydre est un corps à peine coloré en vert qui brunit au contact de l'air. Chauffé à l'abri de l'air, il ne fond qu'à

An. Ph. Ch. (6)-**21**-157-1890. — ⁽⁶⁵²⁾ BERG. C. R. **128**-675-1899. — ⁽⁶⁵³⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (5)-**34**-257-1852. — ^(653 a) STELLA. Gött. Nachr., **311**, 1891. — ⁽⁶⁵⁴⁾ HAUSMANN. Inst. **24**-102-1856. — ⁽⁶⁵⁵⁾ BAUBIGNY. C. R. **104**-1572-1887. — ⁽⁶⁵⁶⁾ MOURLOT. An. Ch. Ph. (7)-**47**-510-1899. — ⁽⁶⁵⁷⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **151**-449-1875. — ⁽⁶⁵⁸⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. (3)-**30**-129-1850. — ⁽⁶⁵⁹⁾ VIOLL. Ber. Chem. Gesell. **10**-295-1877. — ⁽⁶⁶⁰⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. **14**-208-1815. — ⁽⁶⁶¹⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-**39**-252-1828. — ⁽⁶⁶²⁾ WEINSCHENK. Z. Kryst. **486**-1890. — ⁽⁶⁶³⁾ PLAYFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. **3**-57-1846. — ^(663 a) SIDOT. C. R. **66**-1257-1868. — ⁽⁶⁶⁴⁾ WÖLKER. An. Ch. Pharm. Lieb. **59**-55-1846. — ⁽⁶⁶⁵⁾ FELLEBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-76-1840. — ⁽⁶⁶⁶⁾ ARFEWSDON. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-50-1824. — ⁽⁶⁶⁷⁾ ROSE et (ESTEN. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-120-1860. — ⁽⁶⁶⁸⁾ ANTONY et DOMINI. Gazzet. ch. ital. **23**-I-560-1895. — ⁽⁶⁶⁹⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-**25**-92-1849. — ⁽⁶⁷⁰⁾ GAUTIER et HALLOPEAU. C. R. **108**-806-1889. — ⁽⁶⁷¹⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-

très haute température. Tandis que le sulfure de fer est très fusible, celui de manganèse est moins fusible que le fer lui-même et cette faible fusibilité permet d'expliquer le rôle favorable exercé par le manganèse sur les aciers sulfureux^(671 a). Chauffé à l'air, il s'oxyde avec dégagement de gaz sulfureux et formation d'oxyde rouge. L'hydrogène ne le réduit pas, même à 1200° (Mourlot). La vapeur d'eau le décompose lentement avec formation d'oxyde salin et dégagement d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré (Regnault)⁽⁶⁷³⁾. Le chlore l'attaque à peine^(674 et 688). A froid, vers 350°. l'attaque se produit avec formation de chlorure de soufre. Le fluor ne réagit qu'au rouge. Le brome l'attaque à une température élevée. Avec l'iode, la réaction se produit à 600° en tube scellé (Mourlot). Chauffé à l'abri de l'air avec de l'oxyde de plomb, il donne du gaz sulfureux et laisse un résidu de protoxyde (Berthier)⁽⁶⁶¹⁾.

Tous les acides, même dilués, le dissolvent facilement avec dégagement de gaz sulfhydrique. Le gaz carbonique le décompose avec mise en liberté de gaz sulfhydrique⁽³⁸⁸⁾.

PROTOSULFURES DE MANGANÈSE HYDRATÉS $MnS + Aq.$

Les sulfures hydratés se forment lorsqu'on précipite une solution de sel de manganèse par les sulfures alcalins. Suivant les conditions de l'expérience, on peut obtenir du reste deux composés se différenciant immédiatement par leur coloration : l'un est rose, l'autre est vert.

On a décrit aussi des sulfures hydratés de couleurs différentes : rouge feu, rouge brique, jaune, etc., mais ces diverses colorations sont dues vraisemblablement, soit à des traces d'impuretés, soit à des mélanges en proportions variables des deux sulfures rose et vert⁽⁶⁷⁵⁾.

À ces variations dans la couleur (variété rose et variété verte) correspondent du reste, comme l'ont signalé de Clermont et Guyot, des propriétés chimiques également différentes. Le sulfure vert est stable, le sulfure rose instable. On ne sait pas encore exactement ce que représentent ces deux variétés de sulfures. Il semble cependant démontré que l'hypothèse de deux états d'hydratation différents, proposés par certains auteurs, ne puisse être admise. Non seulement la transformation du sulfure rose en sulfure vert ne peut s'effectuer en chauffant en présence d'agents de déshydratation (potasse aqueuse ou alcoolique), mais cette transformation qui a lieu par exemple dans un courant de gaz carbonique à 320°, n'est accompagnée que d'une perte de poids de 0,21 pour 100. La différence de coloration et de propriétés chimiques semblerait plutôt due à un état de condensation de la matière plus avancée dans le sulfure vert que dans le sulfure rose^(668 et 676).

404-1866 — ^(671 a) L. CHATELIER et ZIEGLER. B. Soc. Chim. (5)-27-1140-1902. — ⁽⁶⁷²⁾ NORTON. Z. anorg. Chem. 28-225-1904. — ⁽⁶⁷³⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-549-1836 — ⁽⁶⁷⁴⁾ ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 27-190-1858. — ⁽⁶⁷⁵⁾ JOHN. An. Chem. Pharm. Lieb. 28-101-1858. — ⁽⁶⁷⁶⁾ DE CLERMONT et GUIOT. An. Ch. Ph. (5)-12-111-1877; B. Soc. Ch. (3)-5-

Sulfure rose. — PRÉPARATION. — Le sulfure rose s'obtient facilement en précipitant une solution de sel de manganèse étendue par des sulfures ou des sulfhydrates alcalins. La précipitation par le sulfure d'ammonium n'est complète qu'en présence de chlorhydrate d'ammoniaque. Si la liqueur renferme de l'ammoniaque libre, la précipitation est pénible et peut même être empêchée (Terreil)⁽⁶⁷⁷⁾. La couleur du précipité varie du blanc au rose sale. D'après Wölher, l'acétate de manganèse précipite, quoique difficilement, par l'hydrogène sulfuré ; le précipité, surtout lorsque l'opération a été faite au soleil, serait de la couleur du minium⁽⁶⁶⁴⁾.

La double décomposition entre les sels de manganèse et les sulfures alcalins n'est pas complète et dépend de la concentration des liqueurs : avec le sulfure de sodium, par exemple dilué au 1.1000 et employé en quantité exigée par l'équation $\text{Na}_2\text{S} + \text{SO}_4\text{Mn} = \text{MnS} + \text{SO}_4\text{Na}_2$, plus du cinquième se retrouve inaltéré et n'a pu réagir même après 4 jours⁽⁶⁷⁷⁾. La précipitation est, du reste, soit partiellement, soit totalement empêchée par l'addition d'un grand nombre de matières organiques, acides citrique, tartrique, oxalique, entre autres (voy. ⁶⁶⁰ et dosage du manganèse à l'état de sulfure). Bayer a indiqué un procédé de préparation du sulfure à partir des lessives brutes provenant de l'attaque du bioxyde naturel par l'acide chlorhydrique⁽⁶⁸¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Humide, le sulfure rose brunit rapidement à l'air ; mais, à l'abri de l'oxygène, on peut le laver à l'eau froide sans altération. Par dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, il devient si avide d'oxygène qu'au contact de l'air, il s'échauffe et devient bientôt incandescent en se transformant en sulfate et oxyde brun. Par contre, il perd sa tendance à l'oxydation par l'ébullition avec une solution de chlorhydrate ou de tartrate d'ammoniaque. Il devient alors si stable qu'on peut le sécher à l'étuve sans altération.

Chauffé avec de l'eau, il se dissocie avec formation d'oxyde et mise en liberté d'hydrogène sulfuré [Muck⁽⁶⁸⁶⁾, de Clermont et Guyot]. L'hydrogène est sans action à la température ordinaire. Le gaz sulfureux, en présence de l'eau, donne du sulfite de manganèse ; un excès de gaz réagit sur l'hydrogène sulfuré qui a pris naissance avec formation de soufre, ce qui conduit finalement à la formation d'hyposulfite⁽⁶⁸²⁻⁶⁸³⁾. Tous les acides, même les plus faibles, les acides carbonique et borique par exemple, le décomposent facilement⁽⁶⁸⁴⁻⁶⁸⁵⁾.

Les solutions chaudes de potasse, les solutions de tartrate de potassium en tube scellé à 150°, le transforment en hydrate de protoxyde. L'amalgame de sodium effectuée au contact de l'eau la même transformation. L'ammoniaque le colore en jaune ; la coloration serait due soit à la forma-

449 et 480-1891 ; C. R. 85-57-75 et 404-1877 ; 84-635-1877 ; 88-972-1879. — (677) TERREIL. C. R. 45-652-1857. — (679) JOULIN. An. Ch. Ph. (4)-30-275-1875. — (680) SPILLER. Chem. Soc. Quart. J. 10-110-1858. — (681) BAYER. J. prakt. Chem. (2)-5-445-1872. — (682) GÉROCT. C. R. 75-1276-1872. — (683) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 56-305-1842. — (684) TISSIER.

tion de sulfure d'ammonium, soit à la formation d'acides de la série thionique (Muck, de Clermont et Guyot).

Un grand nombre de solutions salines sont décomposées par digestion avec le sulfure de manganèse; mentionnons entre autres les solutions de sulfates de cadmium et de cuivre, les solutions de nitrates de cobalt, de nickel et d'argent, les solutions d'acétate de plomb, les solutions de chlorure ferrique. Les solutions des sels ammoniacaux sont aussi décomposés par ébullition avec le sulfure de manganèse. Il est cependant assez curieux de noter que la réaction avec le chlorhydrate d'ammoniaque ne se produit pas à l'abri de l'air (Muck)⁽⁶⁶⁶⁾.

La teneur en eau du sulfure rose séché dans le vide serait, d'après de Clermont et Guyot, de 18,84 pour 100 (soit à peu près $\text{MnS} \cdot \text{H}^2\text{O}$); pour le sel séché à 105° , dans un courant d'hydrogène, la teneur en eau s'abaisserait à 8,99 pour 100 (soit environ $2\text{MnS} \cdot \text{H}^2\text{O}$).

Transformation du sulfure rose en sulfure vert. — La transformation du sulfure rose en sulfure vert s'effectue dans des conditions tout à fait variables. On l'observe très bien en chauffant le sulfure dans un courant de gaz carbonique ou d'hydrogène sulfuré. La réaction, en présence du gaz carbonique, se produit vers 520° ⁽⁶⁶⁸⁾. Le sulfure vert ainsi obtenu est si stable vis-à-vis de l'oxygène que de Clermont a pu préconiser son emploi pour l'impression des papiers de tenture.

Chauffé vers 505° , avec une grande quantité d'eau, le sulfure rose reste inaltéré; mais, si la quantité d'eau est très petite, la transformation en sulfure vert s'effectue facilement et semble due ici à l'action particulière de la vapeur d'eau. L'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré en solution provoquent la même transformation, le premier vers 250° , le second vers 220° .

Les sulphydrates, et en particulier celui d'ammoniaque, donnent aussi du sulfure vert. Dans certaines expériences d'Antony et Domini⁽⁶⁶⁹⁾ par exemple, du sulfure rose amorphe de $D = 3,25$ à $3,55$ était totalement transformé après 9 jours en sulfure vert cristallisé de $D = 3,74$ à $3,65$. L'action prolongée de l'hydrogène sulfuré sur les solutions ammoniacales de sels de protoxyde de manganèse fournirait aussi, même à 0° , du sulfure vert. Cependant, d'après de Clermont et Guyot, les monosulfures alcalins, absolument exempts de sulphydrate, seraient sans action sur le sulfure rose.

Une transformation intéressante du sulfure rose en sulfure vert a été signalée par Geuther⁽⁶⁶⁷⁾. On l'observe facilement en précipitant une solution très diluée de chlorure de manganèse par un très léger excès de sulphydrate et congelant le mélange par un refroidissement énergique. Au sein de ce mélange solide, la transformation s'effectue totalement du jour au lendemain. De Clermont et Guyot n'ont pu, il est vrai, observer le phénomène, mais les expériences de Geuther ont été confirmées plus

C. R. 45-411-1857. — ⁽⁶⁶⁶⁾ WAGNER. Polyt. J. Dingler 195-552-1870. — ⁽⁶⁶⁶⁾ MUCK. Z. f. Chem. 12-580 et 626-1869; 13-6-1870. — ⁽⁶⁶⁷⁾ GEUTHER. Jenaisch. Zeit. f. Med. und Naturwiss.

récemment encore par Villiers. Ce dernier attribue la transformation du sulfure rose amorphe en sulfure vert cristallisé à la pression résultant de la prise en masse⁽⁶⁸⁸⁾.

Sulfure vert. — Pour préparer le sulfure vert, le procédé le plus simple consiste à traiter certains sels de manganèse solides par un excès de sulfure d'ammonium. On peut employer le chlorure, le sulfate, le phosphate, l'oxalate. Avec le nitrate, la transformation est lente; avec le carbonate, elle est très rapide à chaud. Les solutions ammoniacales des sels manganoux, et en particulier d'oxalate, laissent aussi très facilement déposer, à l'ébullition, du sulfure vert par addition de sulfhydrate.

Ce sulfure vert, assez stable à l'air, est en tables carrées ou octogonales. Sa solubilité, dans les sels ammoniacaux, est moindre que celle du sulfure rose. Le sel, séché dans le vide, renfermerait 13,59 pour 100 d'eau. le sel séché à 105° serait anhydre (Priwoznik)⁽⁶⁸⁹⁾.

Bisulfure de manganèse MnS^2 . — Ce bisulfure constitue la *Hauerite* des minéralogistes. Le produit naturel qu'on rencontre en Hongrie est en gros octaèdres cubiques dont la couleur varie du rouge brun foncé au noir brun. $D = 5,465$. Dureté 4⁽⁶⁹⁰⁾.

De Sénarmont l'a reproduit sous forme d'une poussière rouge brique, amorphe, inaltérable à l'air lorsqu'elle est sèche, à peine altérable lorsqu'elle est humide, en chauffant en tube scellé, entre 160-170°, un mélange de sulfate de manganèse et de polysulfure alcalin⁽⁶⁹¹⁾.

Sulfure salin de manganèse Mn^2S^4 . — Ce sulfure s'obtient en chauffant au rouge blanc le silicate de manganèse naturel (Rhodonite) dans la vapeur de sulfure de carbone. C'est un corps d'apparence semi-métallique facile à pulvériser, décomposable lentement par l'eau froide, plus rapidement par l'eau chaude, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de bioxyde hydraté. Les acides même très dilués le dissolvent facilement; les solutions ainsi obtenues précipitent, par addition de sulfure alcalin, un sulfure vert noirâtre (Gautier et Hallopeau)⁽⁶⁹²⁾.

Oxysulfure de manganèse $MnO.MnS$. — Cet oxysulfure se prépare par réduction ménagée du sulfate. On peut, comme agent de réduction, employer soit l'hydrogène, soit l'oxyde de carbone. C'est une poudre vert clair qui se transforme facilement en oxyde Mn^2O^3 lorsqu'on la chauffe à l'air. Les acides la dissolvent avec dégagement d'hydrogène sulfuré^(693 694).

Hyposulfite de manganèse S^2O^2Mn . — Ce sel est mal connu. Il a été signalé par Rammelsberg⁽⁶⁹⁵⁾ qui l'obtenait par double décomposition entre le sulfate de manganèse et l'hyposulfite de strontiane. La liqueur obtenue ne peut être évaporée sans que l'hyposulfite ne se

2-127-1865. — ⁶⁸⁸ VILLIERS, C. R. 120-522-1895. — ⁶⁸⁹ PRIWOZNIK, An. Chem. Pharm. Lieb. 174-115-1874. — ⁶⁹⁰ PATERA, An. Ph. Chem. Pogg. 120-148-1865. — ⁶⁹¹ DE SÉNARMONT, An. Ch. Ph. 5-30-140-1850. — ⁶⁹² GAUTIER et HALLOPEAU, C. R. 108-806-1889. — ⁶⁹³ ARFEWDSOY, An. Ph. Chem. Pogg. 4-50-1824. — ⁶⁹⁴ STAMMER, An. Ph. Chem. Pogg. 82-

décompose. En broyant de l'hyposulfite de baryum avec une solution concentrée de sulfate de manganèse et précipitant la liqueur obtenue par un mélange d'éther et d'alcool, Vortmann et Vadberg ont pu isoler le sel solide, cristallisé avec 5 molécules d'eau. Fock et Klüss ont repris cette étude et ne sont pas arrivés aux mêmes résultats ⁽⁶⁹⁵⁻⁶⁹⁶⁾.

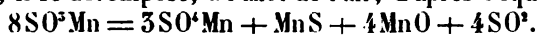
Les solutions se décomposeraient facilement avec formation de sulfite et précipitation de soufre.

Sulfite de manganèse $\text{SO}^2\text{Mn} + \text{Aq}$. — Le sulfite de manganèse se forme par l'action du gaz sulfureux sur le carbonate de manganèse tenu en suspension dans l'eau ^(698 à 699). On le prépare plus facilement encore par double décomposition entre le sulfate de manganèse et le sulfite de soude ⁽⁷⁰⁰⁻⁷⁰³⁾. D'après Meyer, l'action du gaz sulfureux sur le bioxyde de manganèse donne de petites quantités de sulfite ⁽⁷⁰⁵⁾.

On a signalé plusieurs hydrates :

— $\text{SO}^2\text{Mn} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — C'est l'hydrate que l'on obtient à la température ordinaire. Pour l'obtenir, on dissout, d'après Denigès ⁽⁷⁰²⁾, 100 gr. de sulfate de manganèse cristallisé dans 1000 centimètres cubes d'eau; à cette liqueur acidulée par 2 centimètres cubes d'acide acétique, on ajoute une solution de 100 gr. de sulfite de soude dans 1000 centimètres cubes d'eau également acidulée par 2 centimètres cubes d'acide acétique. La cristallisation ne commence qu'après un certain temps (2 heures environ) : elle est terminée en un jour.

Il est en petits prismes d'un rose pâle très peu solubles dans l'eau, beaucoup plus dans l'eau chargée de gaz sulfureux. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'oxyde rapidement à l'air, surtout s'il est humide. Chauffé, il perd de l'eau, vers 70°. Si l'on continue à élever la température, il se décompose, à l'abri de l'air, d'après l'équation :



Les oxydants, le chlore, le brome et l'iode, le transforment facilement en sulfate (Gorgeu) ⁽⁷⁰¹⁾.

— $\text{SO}^2\text{Mn} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate se produit chaque fois qu'on effectue la précipitation du sulfite de manganèse à 100° ou à une température plus élevée. Ce sel est très instable : abandonné au contact de son eau mère, il se transforme en sel à $3\text{H}^2\text{O}$ (Gorgeu) ⁽⁷⁰¹⁾.

— $\text{SO}^2\text{Mn} \cdot 2,5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, signalé par Rammelsberg, puis par Röhrig, se produit dans les mêmes conditions que le sel à $3\text{H}^2\text{O}$ ^(700 et 704).

— $\text{SO}^2\text{Mn} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Denigès prépare ce composé en projetant par petites portions dans l'eau bouillante, la combinaison bisulfitique de manganèse et d'aniline ($\text{SO}^2\text{MnH} + 2\text{C}^6\text{H}^5$. AzH²). Ce sel se dissocie tout

156-1851. — ⁽⁶⁹⁵⁾ VORTMAN et PADBERG. Ber. Chem. Gesell. **22**-2637-1889. — ⁽⁶⁹⁶⁾ FOCK et KLÜSS. Ber. Chem. Gesell. **23**-554-1890. — ⁽⁶⁹⁸⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-7-78-1818. — ⁽⁶⁹⁹⁾ MUSPRATT. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-280-1844. — ⁽⁷⁰⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **67**-245-1846. — ⁽⁷⁰¹⁾ GORGEU. C. R. **96**-341-1885. — ⁽⁷⁰²⁾ DENIGÈS. B. Soc. Ch. (5)-7-569-1892. — ⁽⁷⁰³⁾ SEUBERT et ELLEN. Z. anorg. Chem. **4**-81-1895. — ⁽⁷⁰⁴⁾ RÖHRIG. J. prakt. Chem. (2)-**37**-217-1888. — ⁽⁷⁰⁵⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. **34**-5606-1901. — ⁽⁷⁰⁶⁾ BÖTTIN-

d'abord en aniline et bisulfite; le bisulfite se décompose à son tour avec dégagement de gaz sulfureux et dépôt de sulfite orthorhombique renfermant une molécule d'eau (Böttinger)⁽⁷⁰⁷⁾.

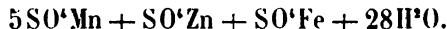
Sulfite de manganèse basique $5\text{SO}^3\text{Mn} + 2\text{Mn}(\text{OH})^2 + \text{Aq}$. — Ce sulfite basique se prépare en chauffant à l'ébullition des solutions renfermant un mélange de sulfite de soude et de sulfate de manganèse. Avec des solutions assez concentrées on obtient un précipité gris, qui séché à 100° , renferme $5\text{SO}^3\text{Mn} + 2\text{Mn}(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. Avec des solutions beaucoup plus étendues, il se forme un hydrate à $11\text{H}^2\text{O}$ ^(701 et 702).

Sulfite manganique $(\text{SO}^4)^3\text{Mn}^3$ ⁽⁴⁷⁷⁾. — Ce corps prendrait naissance, d'après Meyer, dans l'action du gaz sulfureux sur le bioxyde de manganèse et se doublerait ultérieurement d'après l'équation

$$(\text{SO}^4)^3\text{Mn}^3 = \text{S}^2\text{O}^6\text{Mn} + \text{SO}^3\text{Mn}.$$

SULFATE MANGANEUX $\text{SO}^4\text{Mn} = 151,06$ (Mn : 36,41; O : 42,57; S : 21,22.)

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate manganéux existe dans la nature à l'état d'hydrate et à l'état de sulfate double. Carnot l'a signalé, sous forme d'heptahydrate $\text{SO}^4\text{Mn}, 7\text{H}^2\text{O}$, dans la mine d'argent de Lucky-Boy, aux États-Unis : c'est la *Mallardite*⁽⁷⁰⁷⁾. Le monohydrate constitue la *Szmitkite* naturelle⁽⁷⁰⁸⁾. Parmi les combinaisons doubles, signalons le sulfate manganomagnésien et les nombreuses combinaisons telles que :



Sel anhydre. — **PRÉPARATION.** — On le prépare facilement à partir du bioxyde de manganèse naturel. Le bioxyde, purifié d'abord par un traitement à l'acide azotique étendu, de façon à éliminer les carbonates de chaux et de magnésie, est chauffé avec son poids d'acide sulfurique concentré. Lorsque la dissolution est terminée, on continue à chauffer pendant environ une heure de façon à décomposer les sulfates de cuivre et de fer qui ont pu se former. En reprenant la masse par l'eau, le sulfate de manganèse se dissout ⁽⁷⁰⁹⁾. L'acide sulfurique peut être remplacé par le sulfate ferreux desséché. Pour une partie de bioxyde, on prend $\frac{4}{5}$ à 5 parties de sulfate de fer. Brunner a recommandé de passer par l'intermédiaire du sulfure de manganèse. A cet effet, on calcine le bioxyde (100 parties) avec 40 parties de soufre et 10 parties de poussier de charbon. Après réduction, on reprend par l'acide sulfurique étendu. Le sulfure est décomposé avec dégagement de gaz sulhydrique; la solution renferme le manganèse à l'état de sulfate⁽⁷¹⁰⁾.

En Angleterre, on effectue la réduction du bioxyde à l'état de protoxyde au moyen du charbon de terre (10 pour 100 du poids du bioxyde), puis le produit de la calcination est dissous dans l'acide sulfurique. Quel que

GER. AN. Chem. Pharm. Lieb. 54-405-1844. — (707) CARNOT. C. R. 88-1268-1879. — (708) SCHRÖCKINGER. Z. Kryst. 1-528-1877. — (709) GAULTIER DE CLAUERY. B. Soc. Enc. 2-57-655-1858. — (710) BRUNNER. AN. Ph. Chem. Pogg. 104-264-1857. — (711) BARRESWILL. AN.

soit le procédé suivi, le sulfate obtenu est toujours impur. Il ne convient pas aux besoins des laboratoires et ne peut être employé, à cause du fer qu'il contient, dans un grand nombre d'industries.

Les méthodes de purification proposées sont très nombreuses, mais peuvent se ramener à quelques réactions simples que nous indiquerons rapidement :

1° *Différence de stabilité des sulfates de manganèse et de fer sous l'action de la chaleur.* — Lorsque l'on chauffe au rouge un mélange de sulfates de fer et de manganèse, le sel de manganèse fond sans se décomposer, le sel de fer se détruit en laissant un résidu d'oxyde. La masse, reprise par l'eau, laisse tout le fer insoluble, le manganèse passe dans la liqueur. Le sulfate de cuivre se comporte à la façon du sulfate de fer, et se trouve éliminé par le même procédé.

2° *Différence d'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions neutres de manganèse et d'autres métaux.* — L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions neutres de sel de manganèse. Dans les mêmes conditions, le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, précipitent totalement.

Pratiquement, on opère sur des solutions renfermant en suspension des carbonates insolubles, baryte, chaux, par exemple ou mieux encore du carbonate de manganèse (Muck)⁽⁷¹¹⁻⁷¹²⁾.

3° *Action du sulfure de manganèse précipité sur les solutions métalliques en présence d'hydrogène sulfuré.* — En traitant une solution impure de sulfate de manganèse par l'hydrogène sulfuré en présence de sulfure de manganèse précipité, le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt sont totalement précipités (Gorgeu)⁽⁷¹³⁾.

Le procédé indiqué par Dellfs, pour obtenir directement, à partir du bioxyde naturel, du sulfate exempt de fer, consiste à dissoudre ce bioxyde par le gaz sulfureux au contact de l'eau⁽⁷¹⁴⁾.

Le sulfate obtenu par une des réactions précédentes cristallise avec des quantités d'eau très variables, mais tous les sels hydratés deviennent anhydres lorsqu'on les chauffe au voisinage de 280°.

PROPRIÉTÉS. — Le sel anhydre constitue une masse blanchâtre à saveur légèrement amère. D. 5,282, 5,192 à 16° (Pape)⁽⁷¹⁵⁻⁷¹⁶⁾. Chaleur spécifique 0,182 (Pape)⁽⁷¹⁷⁾.

Au rouge, le sel fond sans se décomposer ; à plus haute température, il subit une décomposition analogue à celle qu'éprouve le sulfate ferreux et laisse un résidu de sesquioxyde. La réduction par le charbon fournit successivement de l'oxysulfure, puis de l'oxyde. L'hydrogène, l'oxyde de carbone se comportent de même. Chauffé avec du soufre, il se transforme en sulfure⁽⁷¹⁸⁾. Chauffé avec du nitrate de soude, il donne des vapeurs nitreuses et laisse de l'oxyde suffisamment riche en oxygène pour pouvoir servir à la préparation du chlore^(365 a).

Ch. Ph. (5)-17-53-1846. — ⁽⁷¹²⁾ MUCK. Z. für Chem. 12-626-1869. — ⁽⁷¹³⁾ GORGEU. An. Ch. Ph. (3)-42-70-1854. — ⁽⁷¹⁴⁾ DELLFS. Z. f. Chem. 3-81-1860. — ⁽⁷¹⁵⁾ THORPE et WAITS. J. Chem. Soc. 37-113-1880. — ⁽⁷¹⁶⁾ SCHROEDER. Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg, 1875. — ⁽⁷¹⁷⁾ PAPE.

Le sel anhydre est déliquescent⁽⁷¹⁹⁾ avec l'eau, il fait prise comme le plâtre. Il se dissout dans l'eau en s'hydratant. Il est insoluble dans l'acétone⁽⁷²⁰⁾. Il absorbe lentement l'ammoniac en fournissant une poudre blanche de composition $\text{SO}^4\text{Mn} + 4\text{AzH}^3$, qui brunit lentement à l'air et perd tout son ammoniac lorsqu'on a chauffé⁽⁷²¹⁾, mais ne se dissout pas dans l'ammoniac liquide (Gore)⁽⁷²²⁾.

SOLUTIONS DE SULFATE DE MANGANÈSE. — Les solutions de sulfate sont stables; toutefois, lorsqu'elles sont très étendues, elles s'oxydent lentement au contact de l'air, avec dépôt d'oxyde brun. La teneur pour 100 d'une solution saturée de sulfate de manganèse est donnée par les formules d'Étard⁽⁷²³⁾ :

$$\begin{array}{l} +_{8}^{57} \text{C} = 30,0 + 0,2828 \theta \\ 161 \text{C} = 0 \end{array} \qquad \begin{array}{l} +_{37}^{180} \text{C} = 18,0 - 0,4585 \theta \end{array}$$

formules dans lesquelles C = quantité de sel existant dans 100 parties de solution saturée, θ = température comptée à partir de la température minima à laquelle s'applique la formule⁽⁷³⁰⁻⁷³¹⁾.

Densité des solutions d'après Gerlach^(724 et 726-727) :

Teneur de la solution en :

SO^4Mn	5,387	6,773	10,160	15,546	16,935	20,519	27,706	27,095	30,479
$\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$	5	10	15	20	25	30	35	40	45
D ₁₅	1,0540	1,0690	1,1055	1,1455	1,1835	1,2255	1,2695	1,3135	1,3640

La solubilité du sulfate dans l'alcool absolu est nulle⁽⁷²⁵⁾.

Solubilité dans l'alcool aqueux à 15° :

Densité de l'alcool	0,986	0,917	0,895
Teneur en poids d'alcool pour 100	10	30	60
$\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ pour 100	105,8	2,04	0,66

Les solutions ne sont altérées ni par ébullition avec du soufre, ni en les chauffant avec de l'hyposulfite de soude à 120°⁽⁷²⁸⁾. Vers 140-200°, l'hyposulfite donne un mélange de protosulfure et de soufre (Norton)^(729 a).

L'acide chlorhydrique, même par évaporation, ne déplace qu'une quantité extrêmement faible d'acide sulfurique⁽⁷²⁹⁾.

L'électrolyse des solutions étendues de sulfate donnent, au pôle positif, du bioxyde de manganèse et, au pôle négatif, de l'hydrogène, si l'on emploie de faibles forces électromotrices; avec des forces électromotrices plus grandes, on obtient, au pôle positif, un dégagement d'oxygène et au pôle négatif un dépôt de manganèse⁽⁷³⁴⁾.

J. prakt. Chem. **94**-304-1846. — ⁽⁷¹⁸⁾ VIOL. Ber. Chem. Gesell. **10**-293-1877. — ⁽⁷¹⁹⁾ BRANDES. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-556-1850. — ⁽⁷²⁰⁾ EIDMANN. Dissertation. Giessen, 1899. — ⁽⁷²¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-148-1850; An. Ch. Ph. (2)-**62**-309-1836. — ⁽⁷²²⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. **21**-140-1875. — ⁽⁷²³⁾ ÉTARD. C. R. **106**-208-1888. — ⁽⁷²⁴⁾ GERLACH. Ar. der Pharm. (2)-**128**-202-1866. — ⁽⁷²⁵⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-565-1861. — ⁽⁷²⁶⁾ FAVRE et VALSON. C. R. **79**-968-1036-1874. — ⁽⁷²⁷⁾ VALSON. C. R. **74**-103-1872. — ⁽⁷²⁸⁾ W.-H. WHATMOUGH. Z. Ph. Ch. **39**-129-1901. — ⁽⁷²⁹⁾ VORTMANN et PADBERG. Ber. Chem. Gesell. **22**-2642-1889. — ⁽⁷³⁰⁾ PRESCOTT. Chem. N. **36**-178-1877. — ^(731 a) NORTON. Z. anorg. Ch. **28**-225-

Un grand nombre d'autres déterminations physiques ont été également effectuées sur les solutions; mentionnons celles qui sont relatives à l'abaissement des points de congélation⁽⁷³²⁾, à la dissociation⁽⁷³³⁾, au pouvoir rotatoire électromagnétique⁽⁷³⁵⁾, à la diffusion⁽⁷³⁶⁾, à la capillarité^(737 et 737 a) et aux chaleurs spécifiques⁽⁷³⁷⁻⁷³⁸⁻⁷³⁹⁾.

Point d'ébullition des solutions :

Teneur de la solution pour 100 d'eau en :

SO ⁴ Mn. 4H ² O.	27,5	56	87,5	121	150
P. Eb.	100°,5	101°	101°,5	102°	102°,4 (Gerlach) ^(739 a)

Chaleur spécifique des solutions :

Pour 100 : SO ⁴ Mn.	19,4 C = 0,844
—	4,0 C = 0,9520

En désignant par z la viscosité spécifique des solutions, et par x la concentration exprimée en molécule, on a, à 25° : $z = Ax^2$, avec $A = 1,5566$ (Wagner)^(739 b).

Conductibilité électrique des solutions de sulfate à 18° (Klein)^(739 c).

Teneur pour 100 de la solution.	4,94	10	20	25	29,79	55,1
$\lambda \cdot 10^9$	1784	2049	4056	5084	3590	2809

Les phénomènes d'équilibre dans les solutions entre le sulfate de manganèse et le chlorure d'ammonium ont été étudiés par Herz⁽⁷⁴⁰⁾.

Sulfates manganeux hydratés SO⁴Mn.H²O. — Il s'obtient par dessiccation du pentahydrate aux environs de 100°^(745 et 741-742). Les solutions de sulfate saturées à froid laissent aussi déposer du monohydrate lorsqu'on les additionne d'un égal volume d'acide sulfurique concentré⁽⁷⁴³⁻⁷⁴⁴⁾.

Linebarger a observé également sa formation dans un certain nombre de circonstances, par exemple, en déshydratant le sel à 4H²O par l'alcool bouillant. Les solutions de sulfate renfermant plus de 70 pour 100 de sel déposent le monohydrate, lorsqu'on les chauffe entre 60-70°.

Les solutions à 70 pour 100 fournissent encore le même sel lorsqu'on les traite à 47°, par leur volume d'alcool à 98 pour 100^(745 et 741).

Tension de dissociation : 11^{mm},8 à 20°. $D = 2,845$ ⁽⁷⁴⁵⁾.

La densité de l'hydrate naturel serait, d'après Schröckinger, de 5,15.

Le monohydrate n'est stable qu'entre les températures limites 57° et 117° (Etard)⁽⁷³³⁾. Au-dessous de 57°, il tend à s'hydrater. Au-dessus de 117°, il donne le sel anhydre. La solubilité de ce sel a été étudiée par Linebarger⁽⁷⁴⁵⁻⁷⁴⁶⁾.

1901. — ⁽⁷³⁰⁾ VON HAUER. J. prakt. Chem. 103-116-1868. — ⁽⁷³¹⁾ JAHN. An. Chem. Pharm. Lieb. 28-101-1858. — ⁽⁷³²⁾ RUDORFF. Jahrb. 35-1871. — ⁽⁷³³⁾ TOWER. Z. ph. Chem. 18-17-1895. — ⁽⁷³⁴⁾ BERTHELOT. C. R. 93-757-1881. — ⁽⁷³⁵⁾ QUINCKE. An. Ph. Chem. Wiedm. 24-606-1885. — ⁽⁷³⁶⁾ MARIIGNAC. Jahrb. 40-1874. — ⁽⁷³⁷⁾ PAGLIANI. An. Ph. Chem. Wied. B. 6-16-1882. — ⁽⁷³⁸⁾ MARIIGNAC. Ar. Sc. ph. nat. (nouvelle série) 55-113. — ⁽⁷³⁹⁾ GORE. Jahrb. 135-1878. — ^(739 a) GESLACH. Z. Anal. Ch. 26-413-1887. — ^(739 b) WAGNER. Z. Ph. Chem. 5-51-1890. — ^(739 c) KLEIN. An. Ph. Chem. Wied. 27-151-1886. — ⁽⁷⁴⁰⁾ HERZ. Z. anorg. Chem. 22-279-1899. — ⁽⁷⁴¹⁾ GRAHAM. Ph. Mag. (5)-6-420-1855; J. prakt. Chem. 5-105-1855.

— $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, successivement signalé par différents auteurs, a vu récemment son existence contestée par Schieber ^(747 et 748, 715, 742).

Ce sel, qui n'est stable qu'entre $40\text{-}57^\circ$, s'obtient facilement en prismes rhombiques, par évaporation des solutions de sulfate au bain-marie jusqu'à apparition d'une croûte à la surface. On abandonne alors la cristallisation à 45° . La déshydratation des solutions de sulfate par une quantité convenable d'acide sulfurique peut donner aussi naissance au dihydrate. $D = 2,526$.

— $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — C'est le composé stable entre les températures de $50\text{-}40^\circ$. Signalé par de nombreux chimistes, il n'a pu, lui non plus, être reproduit par Schieber ^(747, 741, 715, 745 et 743-479).

D'après Linebarger, on l'obtient en déshydratant le sel à $4\text{H}^2\text{O}$ par de l'alcool à 98 pour 100 à une température voisine de 20° . Il se forme aussi par déshydratation de ce même hydrate dans le vide, soit sur l'acide sulfurique, soit sur le chlorure de calcium. L'évaporation des solutions de sulfate entre $35\text{-}35^\circ$ donne encore du trihydrate. Il est en cristaux quadratiques de $D = 2,556$.

— $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — C'est l'hydrate stable entre $18\text{-}30^\circ$. Le plus simple pour le préparer consiste à agiter, avec de l'alcool concentré, une solution saturée de sulfate. Il cristallise en gros prismes, d'un rose clair, transparents, isomorphes du sulfate de magnésie quadrihydraté ⁽⁷⁵⁰⁻⁷⁵⁸⁾. Suivant Schieber, le sel serait dimorphe. Obtenu par cristallisation des solutions saturées entre $25\text{-}51^\circ$, il se dépose en prismes rhombiques. Si l'on fait cristalliser entre $35\text{-}40^\circ$, on obtiendrait un tétrahydrate cristallisé en prismes monocliniques. Le sel s'effleurit lentement à l'air ⁽⁷⁵⁰⁾. $D = 2,105$ ⁽⁷¹⁵⁾.

— $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate, stable entre 8 et 18° , s'obtient en faisant cristalliser les solutions entre $10\text{-}15^\circ$ ⁽⁷⁴⁵⁾. D'après Brandes, le sel à $7\text{H}^2\text{O}$ se transforme en pentahydrate par un lavage à l'alcool anhydre, mais le fait est contesté par Schieber. Il est en cristaux tricliniques tout à fait semblables aux cristaux de sulfate de cuivre. $D = 2,005$. Chaleur spécifique : 0,558 (Pape) ⁽⁷¹⁷⁾, 0,525 (Kopp) ⁽⁷⁵²⁾. P.F. (54°) (Tilden). La dissociation de cet hydrate a été étudiée par Müller-Erzbach ⁽⁷⁵²⁾.

— $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Il est stable entre -5° et $+8^\circ$. Brandes l'a obtenu par déshydratation du sel à $7\text{H}^2\text{O}$ à 10° . Les solutions chaudes de sulfate de manganèse, renfermant 80 pour 100 de sel anhydre, refroidies vers $2\text{-}5^\circ$, fournissent très facilement des cristaux d'hydrate à $6\text{H}^2\text{O}$.

— $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Il est en cristaux rouges monocliniques, qui ne seraient stables, d'après Linebarger, qu'entre -10° et -5° . On l'obtient en faisant cristalliser une solution renfermant 60 à 70 parties de sulfate pour 100 d'eau, à une température inférieure à -5° .

— ⁽⁷⁴²⁾ SCHIEBER. Monatsb. Chem. **19**-280-1898. — ⁽⁷⁴⁵⁾ LESCŒUR. An. Ch. Ph. (7)-**4**-215-1895.
— ⁽⁷⁴⁴⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. **12**-566-1889. — ⁽⁷⁴⁵⁾ LINEBARGER. Am. Chem. J. **15**-225-1895. — ⁽⁷⁴⁶⁾ KŒHN et EHLMANN. Schweiger's J. **61**-259-1851. — ⁽⁷⁴⁷⁾ BRANDES. An. Ph. Chem. Pogk. **20**-556-1850. — ⁽⁷⁴⁸⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-**1**-200-1841. — ⁽⁷⁴⁹⁾ MARIAGAC. Jahresh. **580**-1855. — ⁽⁷⁵⁰⁾ MULDER. Scheikung Verhandl. Rotterdam, 1864. — ⁽⁷⁵¹⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. **3**-290-1864-65. — ⁽⁷⁵²⁾ MÜLLER-ERZBACH. An. Ph. Chem. Wiedm.

(⁷⁴⁷⁻⁷⁴⁸). Il est isomorphe avec le sulfate de fer avec lequel il fournit des cristaux mixtes (⁷⁴³ et ⁷⁰⁷). P. F. 19°. Le sel s'effleurit lentement à l'air. On a vu que Carnot l'a trouvé dans la nature, c'est la *mallardite* (⁷⁰⁷).

La solubilité des différents hydrates a été étudiée récemment par Cotrell, par Richards et Fraprie (⁷⁵⁵⁻⁷⁵⁴).

La coloration que possèdent certaines préparations de sulfate de manganèse a été examinée par différents auteurs (⁷⁵⁵ à ⁷⁵⁹).

Sulfates doubles. — Le sulfate de manganèse fournit un grand nombre de sulfates doubles. Avec les sulfates de zinc, de magnésium, de fer (ferreux), de cuivre, il donne des sels doubles cristallisés avec des teneurs en eau variable et appartenant à des types cristallographiques différents. Avec les sulfates alcalins, il fournit plusieurs séries de composés, à savoir :



et
$$\text{SO}^4\text{M}^2 + \text{SO}^4\text{Mn} + 6\text{H}^2\text{O}.$$

Pour la formation de ces sels doubles et pour les mélanges isomorphiques, voyez les mémoires de Rammelsberg (⁷⁶⁰), Schäufler (⁷⁶¹), Vohl (⁷⁶²), Marignac (⁷⁶³) et surtout celui de Retgers (⁷⁶⁴) qui contient une bibliographie détaillée de la question.

Thermochimie. — $\text{S} + \text{O}^2 + \text{SO}^2 = \text{SO}^4\text{Mn} + 178\,790^{\text{cal}}$.

$\text{SO}^4\text{Mn}_{\text{sol}} \rightarrow \text{SO}^4\text{Mn}_{\text{diss.}} + 15\,790^{\text{cal}}$.

$\text{SO}^4\text{Mn}_{\text{sol}} + \text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Mn}, \text{H}^2\text{O} + 5970^{\text{cal}}$.

$\text{SO}^4\text{Mn}, 2\text{H}^2\text{O}_{\text{sol}} \rightarrow \text{SO}^4\text{Mn}, 2\text{H}^2\text{O}_{\text{diss.}} + 6200^{\text{cal}}$.

$\text{SO}^4\text{Mn}, 3\text{H}^2\text{O}_{\text{sol}} \rightarrow \text{SO}^4\text{Mn}, 3\text{H}^2\text{O}_{\text{diss.}} + 4200^{\text{cal}}$.

$\text{SO}^4\text{Mn}, 4\text{H}^2\text{O}_{\text{sol}} \rightarrow \text{SO}^4\text{Mn}, 4\text{H}^2\text{O}_{\text{diss.}} + 2240^{\text{cal}}$.

$\text{SO}^4\text{Mn} + 5\text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Mn}, 5\text{H}^2\text{O} + 13\,750^{\text{cal}}$. (Thomsen) (⁷⁷⁷ et ^{777 a}).

Sulfates acides de manganèse. — Ces sels ont été étudiés par Schulz (⁷⁶⁵).

— $(\text{SO}^4)^2\text{MnH}^2$. — Il s'obtient en dissolvant le sulfate neutre dans l'acide sulfurique concentré et chaud. Le sel, peu soluble dans l'acide, se dépose par refroidissement. Lorsqu'on emploie pour faire la dissolution de l'acide D=1,6, on obtient des lamelles à éclat perlé constituées par un monohydrate : $(\text{SO}^4)^2\text{MnH}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

— $(\text{SO}^4)^4\text{MnH}^2$. — Ce sel est en petites lamelles fusibles avec décomposition partielle.

Sulfate basique de manganèse $3\text{MnO} \cdot 2\text{SO}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en versant doucement une solution chaude renfermant $\bar{5}$ à

26-121-1885. — (⁷⁵³) COTRELL. J. of Phys. Chem. 4-637-1900. — (⁷⁵⁴) RICHARDS et FRAPRIE. Am. Chem. J. 26-75-1901. — (⁷⁵⁵) THOMSDORFF. J. Tromsd. 10-48. — (⁷⁵⁶) BRANDENBURG. J. Chem. Ph. Schweig. 14-346-1815. — (⁷⁵⁷) BACHMANN. Chemische Abhandlungen über das mangan 62. — (⁷⁵⁸) FROMBERG. J. Chem. Ph. Schweig. 44-3531825. — (⁷⁵⁹) HÜSEFELD. J. Chem. Ph. Schweig. 53-121-1828. — (⁷⁶⁰) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 91-521-1854. — (⁷⁶¹) SCHÄUFFLER. J. prakt. Chem. 21-81-1840; 55-371-1852. — (⁷⁶²) VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-57 et 73-1855. — (⁷⁶³) MARIGNAC. Jahresb. 381-1856. — (⁷⁶⁴) RETGERS. Z. ph. Chem. 16-577-1895. — (⁷⁶⁵) SCHULZ. Dissertation. Berlin, 1868; An. Ph. Chem. Pogg. 133-137-1868. — (⁷⁶⁶) GORGEV. C. R. 94-1425-1882; 95-82-1882. — (⁷⁶⁷) CUR-

5 pour 100 de potasse dans une liqueur bouillante à 20-25 pour 100 de sulfate cristallisé. En le maintenant à l'ébullition, le précipité blanc volumineux, formé tout d'abord, se transforme en un dépôt lourd de cristaux rosés, appartenant au système rhomboïdal droit.

Lorsqu'on les chauffe, les cristaux ne perdent rien, même à 200°. Au rouge sombre, ils deviennent anhydres; au rouge blanc, ils laissent un résidu d'oxyde salin.

Si l'on effectue la préparation de ce sulfate basique en présence de sulfates alcalins, on obtient des sels doubles bien cristallisés (Gorgeu) ⁽⁷⁶⁶⁾.

Sulfates de bioxyde de manganèse. — Ces composés ont été signalés par Frémy ⁽⁷⁶⁸⁾. Le meilleur mode de préparation consiste à dissoudre 100 gr. de permanganate dans 500 gr. d'acide sulfurique concentré étendu au préalable avec 150 cc. d'eau. Il se forme de l'anhydride permanganique qui se rassemble en gouttes huileuses. Ces gouttes se décomposent au sein du liquide avec dégagement d'oxygène; lorsque tout dégagement gazeux a cessé, la liqueur est colorée en jaune et tient en dissolution du sulfate de bioxyde. Cette solution n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'acide. L'addition d'eau détermine immédiatement la précipitation de bioxyde. Exposée à l'air, elle laisse précipiter des sous-sulfates à compositions variables. Un de ceux que Frémy a le plus souvent obtenu correspond à la formule $SO^3 \cdot MnO^2 \cdot aq$. Il se forme aussi par addition de sulfate de potasse à la solution de sulfate jaune.

Le sulfate de bioxyde est susceptible de se combiner avec un certain nombre de sulfates métalliques en donnant des sels doubles. Le mieux étudié est le sel double formé avec le sulfate manganoux.

Sulfate de protoxyde et de bioxyde $(SO^3)^2 \cdot MnO^2 \cdot (SO^2)^2 \cdot MnO + 9H^2O$. — Ce sel qui paraît se former dans un grand nombre de circonstances s'obtient facilement en ajoutant une solution concentrée de sulfate manganoux à un excès de solution de sulfate jaune. Il est en tables hexagonales, déliquescentes, décomposables au contact du papier. L'acide sulfurique le dissout en rose. Les alcalis le décomposent avec précipitation de *protoxyde* et non de *sesquioxyde* de manganèse. C'est là une propriété qui paraît d'autant plus curieuse que Christensen a observé sa formation en traitant par l'acide sulfurique, soit l'acétate, soit le phosphate manganique ⁽⁷⁶⁹⁾.

Lorsqu'on fait cristalliser ce sel en présence de bisulfate de potasse, on obtient toute une série de corps également cristallisés de couleur marron, représentant vraisemblablement des sulfates doubles du type du sulfate rose, mais dans lesquels le bisulfate manganoux serait remplacé en tout ou en partie par le bisulfate de potassium.

Sulfate manganique $(SO^4)^2 \cdot Mn^2$. — Les premières données sur ce sel se trouvent dans les traités de chimie de Berzélius et de Graham

TIUS et SCHRADER. J. prakt. Chem. (2)-50-511-1894. — ⁽⁷⁶⁸⁾ FRÉMY. C. R. 82-475 et 1251-1876. — ⁽⁷⁶⁹⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-28-1-1883. — ⁽⁷⁷⁰⁾ BERZÉLIUS. Traité de

Otto (⁷⁷⁰⁻⁷⁷¹). Son étude a été faite par Carius, Franke et Christensen (^{769 et 772-773}).

PRÉPARATION. — a) D'après Carius, on fait une bouillie avec du bioxyde bien sec et de l'acide sulfurique concentré, puis on chauffe le mélange progressivement. Il se produit d'abord un dégagement d'oxygène qu'on voit disparaître dès qu'on atteint 110°. A ce moment, la masse s'épaissit en une bouillie d'un gris violacé qui redevient tout à fait liquide et prend une teinte verte intense aux environs de 158°. C'est une solution sulfurique de sulfate manganique. On laisse refroidir et l'on recueille le précipité.

b) D'après Franke, on dissout 8 gr. de permanganate dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré. En chauffant progressivement, l'anhydride permanganique, d'abord précipité, se redissout, puis vers 70°, apparaît un dégagement d'oxygène en même temps que prend naissance un composé rouge cristallin. C'est un sulfate manganique acide. Au fur et à mesure que la température s'élève, ce sulfate rouge se transforme en sulfate neutre. Aussitôt que ce sel s'est formé, ce qu'on reconnaît à la coloration verte de la liqueur, on laisse refroidir et l'on recueille la bouillie cristalline.

Le précipité obtenu est débarrassé de l'excès d'acide qu'il retient en essorant sur de la porcelaine. On sèche ensuite au bain de sable jusqu'à vaporisation complète des dernières traces d'acide.

PROPRIÉTÉS. — Le sulfate manganique constitue une poudre verte très déliquescente, décomposable par l'eau avec dépôt d'oxyde brun, soluble en brun dans l'acide chlorhydrique, en violet dans l'acide sulfurique chaud et concentré; l'acide sulfurique étendu le dissout en rouge avec formation du sulfate acide (voyez ci-dessous). Il est peu soluble dans l'acide azotique concentré. Chauffé, il se décompose avec dégagement d'oxygène et d'anhydride sulfurique. Le résidu est constitué par du sulfate manganoux. C'est un oxydant énergique (Schönbein) (^{775 a}).

Sulfate manganique acide $(SO_4)_2Mn + SO_4H^2 + 4H^2O$. — C'est le composé rouge qui prend naissance dans la préparation du sulfate vert par le procédé de Franke. Lorsque c'est le sel rouge qu'on désire recueillir et non le sel vert, il ne faut pas dépasser 100°. Les cristaux rouges se déposent par refroidissement. On les recueille et on les purifie en les lavant à l'alcool, puis à l'éther. Il se forme aussi dans l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de manganèse, en opérant vers 100°. Chauffé, il perd de l'eau et de l'acide et se transforme en sel vert (Franke).

Dithionate de manganèse $S^2O_6Mn + Aq$. — Ce sel résulte de l'action du gaz sulfureux à froid sur le bioxyde de manganèse en présence de l'eau (voy. *Acide dithionique*). La petite quantité d'acide sulfurique qui a pris naissance est éliminée par addition d'eau de baryte (ou de di-

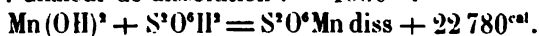
chimie (5^e édit.) 3-545. — (⁷⁷¹) OTTO. Traité de chimie (2^e édit.) 2-462. — (⁷⁷²) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 93-35-1856. — (⁷⁷³) FRANKE. J. prakt. Chem. (2)-36-451-1887. —

thionate) et la solution est évaporée. L'action du gaz sulfureux sur le sesquioxyde de manganèse hydraté donne aussi du dithionate avec un rendement de 75 pour 100 environ du rendement théorique (Carpenter) ^(774 a). On connaît deux hydrates :

— $S^2O^6Mn + 5H^2O$ ⁽⁷⁷⁴⁾. — Kraut l'a obtenu en cristaux rhombiques par évaporation spontanée des solutions.

— $S^2O^6Mn + 6H^2O$. — Il est en cristaux roses tricliniques de $D = 1,757$ ⁽⁷⁷⁵⁻⁷⁷⁶⁾.

Thermochimie. — $Mn + O^2 + 2SO^2 + 6H^2O = S^2O^6Mn + 6H^2O + 188600^{cal}$. Chaleur de dissolution : — 1950^{cal} .



Sélénure de manganèse $MnSe$ ^(778 à 781). — On le prépare bien cristallisé en fines aiguilles prismatiques en faisant réagir, au rouge sombre, sur du chlorure de manganèse desséché, un mélange d'azote et d'hydrogène sélénié.

La réduction au four électrique du séléniate par le charbon de sucre fournit un culot de sélénure cristallin de $D = 5,59$ à 15° . En prenant une partie de séléniate pour 4 parties de charbon de sucre et chauffant avec un courant de 80 volts et 140 ampères, la réaction se fait en 10 minutes (Fonzes-Diacon). Par voie humide, il se forme par l'action de l'hydrogène sélénié sur les solutions de sel de manganèse. Il se présente alors sous forme d'une poudre jaune orange amorphe. Si l'on mélange à l'hydrogène sélénié une petite quantité de gaz chlorhydrique, on l'obtient cristallisé en petits cubes d'un gris noir, opaques.

Tous les acides l'attaquent; le chlore donne du chlorure manganoux et du chlorure de sélénium; l'oxygène au rouge sombre donne de l'oxyde salin; l'eau à l'ébullition l'attaque très légèrement; l'eau oxygénée le transforme en séléniate. *Thermochimie.* Chaleur de formation : Sel crist. $51\,140^{cal}$. Sel amorphe $27\,500^{cal}$ ⁽⁷⁷⁸⁾.

Oxysélénure de manganèse. — Ce composé prend naissance dans les mêmes conditions que l'oxysulfure ⁽⁷⁷⁹⁾. C'est une poudre verte friable, attaquable par les acides. L'oxygène le décompose avec formation d'oxyde salin et d'anhydride sélénieux.

Sélérites manganoux ^(780 et 782-785). — L'addition de sélénite alcalin à une solution neutre d'un sel de manganèse y détermine un précipité blanchâtre amorphe, qui, peu à peu, se transforme en tables quadratiques d'un rose jaunâtre renfermant $SeO^3Mn \cdot H^2O$ (Nilson) ⁽⁷⁸²⁾.

^(773 a) SCHÖNBEIN. An. Chem. Pharm. **108**-161-1859. — ⁽⁷⁷⁴⁾ HEMPEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-98-1861. — ^(774 a) CARPENTER. J. Chem. Soc. **81**-4-1902. — ⁽⁷⁷⁵⁾ MARIIGNAC. Jahresh. **580**-1855. — ⁽⁷⁷⁶⁾ TOPSOE. Jahresh. **165**-1872. — ⁽⁷⁷⁷⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. Leipzig. **1885**. — ^(777 a) THOMSEN. Jahresh. **88**-1878. — ⁽⁷⁷⁸⁾ FAVRE. Thèse de l'Université de Paris. **1886**. — ⁽⁷⁷⁹⁾ FONZES-DIACON. C. R. **130**-1025-1900. — ⁽⁷⁸⁰⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie. —

On obtient un hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$, soit en dissolvant du carbonate de manganèse dans une solution d'acide sélénieux ⁽⁷⁸⁵⁾, soit en précipitant une solution de sulfate par du bisélénite de potassium. Il est en cristaux microscopiques facilement fusibles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique. Si on le fond au contact de l'air, il perd de l'anhydride sélénieux en même temps que le protoxyde de manganèse absorbe l'oxygène atmosphérique.

Le *bisélénite* $2\text{SeO}^2 \cdot \text{MnO}$ se forme par l'action de l'acide sélénieux sur le sel neutre. Il est en tables quadratiques microscopiques. Chauffé, il perd de l'anhydride sélénieux et laisse du sélénite neutre.

Sélérites manganiques. — Leur étude a été faite par Laugier ⁽⁷⁸⁴⁾.

Le bioxyde de manganèse hydraté se dissout en brun dans une solution d'acide sélénieux. La liqueur, très instable, se décompose presque immédiatement avec formation d'une matière d'un jaune orangé insoluble; la liqueur renferme alors du séléniat de protoxyde.

La liqueur brune paraît renfermer un *sélénite de bioxyde*. Le corps orangé est un sélénite manganique de formule $\text{SeO}^2 \cdot \text{Mn}^2\text{O}^3$ impur.

— $4\text{SeO}^2 \cdot \text{Mn}^2\text{O}^3$. — Il s'obtient en chauffant à 140° , en tube scellé, une molécule de bioxyde hydraté, 6 molécules d'acide sélénieux et de 1000 c. c. d'eau. Sous l'action de la chaleur, vers 600° , le sel perd de l'acide sélénieux et se transforme en séléniat manganoux. Chauffé à 140° avec de l'eau, il se décompose avec formation de *sélénite basique* $2\text{SeO}^2 \cdot \text{Mn}^2\text{O}^3$.

Ce sélénite basique peut du reste s'obtenir directement en chauffant à 140° un mélange formé de 2 mol. de bioxyde et 2 mol. d'acide sélénieux en solution concentrée. Il se présente en prismes verts.

Sélénite $3\text{SeO}^2 \cdot \text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en laissant le sel précédent pendant un temps suffisant au contact d'une solution d'acide sélénieux. C'est un composé rouge bien cristallisé qui perd toute son eau à 200° . A 600° , il perd de l'anhydride sélénieux et laisse un résidu de sélénite basique $2\text{SeO}^2 \cdot \text{Mn}^2\text{O}^3$.

Séléniates de manganèse. — On ne connaît que les sels manganoux ⁽⁷⁸⁴⁾. Deux hydrates ont été décrits :

— $\text{SeO}^2 \cdot \text{Mn} + 2\text{H}^2\text{O}$. — C'est l'hydrate qui se dépose des solutions vers $50\text{-}60^\circ$. Il se présente le plus souvent sous forme de tables rhombiques, isomorphes du sel de cadmium correspondant. $D = 2,949$ (Topsoë) ⁽⁷⁸⁵⁾. Il se dissout facilement dans l'eau : $a : b : c = 1 : 0,9959 : 0,8849$ ⁽⁷⁸⁶⁾.

— $\text{SeO}^2 \cdot \text{Mn} + 5\text{H}^2\text{O}$. — C'est l'hydrate qu'on obtient par cristallisation des solutions à température ordinaire, $D = 2,554$ (Topsoë). Il se dissout facilement dans l'eau.

Les solutions de séléniat ont une tendance marquée à se décomposer avec dépôt de sesquioxyde de manganèse.

⁽⁷⁸⁴⁾ REEB. J. Pharm. Ch. (4)-9-173-1869. — ⁽⁷⁸⁵⁾ NILSON. Jahresh. 208-1874-163; B. Soc. Chim. (2)-23-356-1875. — ⁽⁷⁸⁶⁾ MUSPRATT. An. Chem. Pharm. Lieb. 70-274-1849. — ⁽⁷⁸⁴⁾ LAUGIER. C. R. 104-1508-1887. — ⁽⁷⁸⁵⁾ TOPSOË. Selens. Salte. Copenhague 19-1870. — ⁽⁷⁸⁶⁾ TOPSOË

Combinaisons du manganèse avec le tellure. — Les seules données qu'on ait à ce sujet sont dues à Berzélius⁽⁷⁸⁷⁾. Ce savant a pu préparer les deux composés $\text{TeO}^3 \cdot \text{Mn}$ et $\text{TeO}^4 \cdot \text{Mn}$, sous forme de précipités floconneux légèrement rosés.

Azoture de manganèse Mn^5Az^2 . — On l'obtient en chauffant au rouge, dans un courant d'azote, le manganèse ou son amalgame⁽⁷⁸⁸⁾.

C'est une poudre d'un gris foncé avec un léger éclat métallique $D_{16} = 6,6$. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il donne de l'ammoniac; l'hydrogène sulfuré fournit du sulfure d'ammonium; au contact de l'eau, il y a formation d'ammoniaque. Le chlorhydrate d'ammoniaque le décompose d'après l'équation :



Les acides l'attaquent facilement. L'acide sulfurique concentré donne du gaz sulfureux, l'acide azotique du bioxyde d'azote. Par fusion avec les alcalis, il fournit de l'ammoniac. Chauffé dans un courant d'ammoniac, il donne l'azoture Mn^5Az^2 .

Azoture de manganèse Mn^3Az^2 . — Cet azoture se forme en petite quantité par la combustion du manganèse à l'air, ainsi que par l'action de l'ammoniac sur le chlorure manganoux. Pour le préparer, on chauffe le manganèse ou son amalgame dans un courant d'ammoniac.

Il se distingue du précédent par son aspect métallique plus accentué, sa couleur plus foncée et sa résistance un peu plus grande aux différents réactifs, $D_{16} = 6,21$. Chauffé dans un courant d'azote, il donne l'azoture précédent⁽⁷⁸⁹⁾.

Azothydrate basique $\text{Mn}(\text{OH})\text{Az}^3$. — On l'obtient en dissolvant le carbonate de manganèse dans l'acide azothydrique. La liqueur, traitée par l'alcool et l'éther, laisse précipiter non pas le sel normal MnAz^6 , mais le sel basique (Curtius et Darapsky)^(789a).

Sulfammonium et chlorure manganoux. — Le chlorure de manganèse donne, avec le sulfammonium, de petits cristaux jaunes (Moissan)^(789b).

Azotite de manganèse. — Mitscherlich l'a décrit sous forme d'une masse cristalline déliquescence obtenue par évaporation de sa solution dans le vide. Lang, qui a repris ces expériences, n'a pu le reproduire; lorsqu'on concentre ses solutions, celles-ci laissent déposer du sesquioxyde hydraté⁽⁷⁹⁰⁾.

AZOTATE DE MANGANÈSE $(\text{AzO}^3)^2\text{Mn}$

Ce composé qui, d'après Guyard⁽⁷⁹¹⁾, se rencontre dans le nitre brut qu'il colore en violet, a été signalé pour la première fois par Scheele. On

et CHRISTENSEN. *Ann. Ch. Ph.* (5) -1-25-1874. — (787) BERZÉLIUS. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* 28-592-1835; 32-1-677-1854. — (788) PRELINGER. *Monatsh. Chem.* 15-591. — (789a) CURTIUS et DARAPSKY. *J. prakt. Ch.* (2) -64-410-1900. — (789b) MOISSAN. *B. Soc. Chim.* (3) -27-659-1902. —

peut l'obtenir facilement par dissolution du carbonate dans l'acide azotique pur et étendu.

Le bioxyde de manganèse ne s'attaque par l'acide azotique, même concentré, qu'en présence d'agents susceptibles de provoquer la formation d'acide azoteux; l'attaque par suite se produit sous l'influence des rayons solaires. En chauffant entre 165-200° un mélange de bioxyde et de nitrate d'ammoniaque, il se dégage de la vapeur d'eau et de l'azote et il reste de l'azotate de manganèse ⁽⁷⁹³⁾.

Le sel anhydre est très soluble dans l'ammoniac liquide ⁽⁷⁹⁴⁾. Chauffé à 200°, il se décompose en bioxyde et vapeurs nitreuses Deville ^(794^b), (Beilstein) ^(794^a).

Les phénomènes d'équilibre de la solution du nitrate manganoux et du chlorure d'ammonium ont été étudiés par Herz ⁽⁷⁹⁵⁾; la dissociation des solutions, par Tower ⁽⁷⁹⁶⁾. Les déterminations relatives à la densité, à la chaleur spécifique, à la capillarité et à l'abaissement des points de congélation sont dues à Gerlach, Valson, Oudemans, Marignac et Rüddorf ^(797^a, 732, 738 et 737).

Densité des solutions, d'après Gerlach ⁽⁷⁹⁷⁾ :

Sel anhydre % d'eau.	6,257	12,474	18,711	24,948	31,185	37,422	43,659	49,896
Sel à 6H ² O.	10	20	50	40	50	60	70	80
D.	1,052	1,107	1,168	1,250	1,302	1,381	1,466	1,558

Chaleur spécifique des solutions :

(AzO ³) ² Mn %	15,8	C = 0,8520
—	4,5	C = 0,9475

En appelant z la viscosité spécifique des solutions, x la concentration exprimée en molécules, on a $z = Ax^2$ avec $A = 1,1857$ (Wagner) ^(739^b).

De ces solutions, le nitrate ne cristallise que difficilement par suite de sa très grande solubilité ⁽⁷⁹⁷⁾. On a décrit un certain nombre d'hydrates :

— (AzO³)²Mn + 6H²O. — Il est en longues aiguilles monocliniques blanches striées qu'on obtient par évaporation des solutions sur l'acide sulfurique ^(799 et 793). Hannay a obtenu le même hydrate par cristallisation des solutions dans l'acide nitrique ⁽⁸⁰⁰⁾. Le sel est très déliquescent à l'air; il ne s'effleurit pas sur l'acide sulfurique (John). PF : 25°,8 ⁽⁸⁰¹⁾. Le sel fond à 25°,8 et reste très longtemps en surfusion avec décomposition et formation de peroxyde. PE : 129,5, D_{11,1} = 1,8199. La densité du sel fondu est un peu plus faible : 1,8104.

L'hexahydrate est très soluble dans l'eau ⁽⁸⁰²⁾, soluble aussi dans

— ⁽⁷⁹⁰⁾ LANG. An. Ph. Chem. Pogg. **118-290-1863**. — ⁽⁷⁹¹⁾ GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-**22-60-1874**. — ⁽⁷⁹⁴⁾ FRANKLIN et KRAUS. Am. Chem. J. **20-828-1898**. — ^(794^a) BEILSTEIN. Chem. Centr. Bl. **759-1875**. — ^(794^b) DEVILLE. An. Ch. Ph. (4)-**38-10-1855**. — ⁽⁷⁹⁵⁾ HERZ. Z. anorg. Chem. **22-279-1899**. — ⁽⁷⁹⁶⁾ TOWER. Z. ph. Chem. **18-17-1895**. — ⁽⁷⁹⁷⁾ GERLACH. Z. anal. Chem. **28-475-1889**. — ^(797^a) OUDEMANS. Z. anal. Ch. **7-419-1868**. — ⁽⁷⁹⁹⁾ MILLON. C. R. **14-905-1842**. — ⁽⁸⁰⁰⁾ HANNAY. J. Chem. Soc. **273-1878**. — ⁽⁸⁰¹⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-**27-14-1859**. — ⁽⁸⁰²⁾ FUNK. Ber. Chem. Gesell. **32-100-1899**; Z. anorg. Chem. **20-395-1899**. — ⁽⁸⁰³⁾ THOMAS. J. Chem. Soc. **33-367-1878**. — ⁽⁸⁰⁶⁾ DITTE. C. R. **89-641-1879**; An. Ch. Ph. (5)-**18-320-1879**.

l'alcool. Traité par l'acide chlorhydrique, il fournit du chlore en même temps que se forme du sesquichlorure et du sesquioxyde ⁽⁸⁰⁵⁾.

— $(\text{AzO}^5)^2\text{Mn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate qui fond à $35^{\circ},5$ a été obtenu par Schultz-Sellack en faisant cristalliser dans le vide des solutions dans l'acide nitrique concentré. Il est en petites houppes très solubles dans l'eau ⁽⁸⁰⁴⁾ $\text{PF} = 35^{\circ},5$ ⁽⁸⁰³⁾. D'après Funk, tandis que l'hexahydrate est stable au-dessous de $25^{\circ},8$, le trihydrate n'est stable qu'au-dessus de cette température.

En opérant dans des conditions analogues, Ditte a obtenu des hydrates renfermant des quantités d'eau variables et comprises entre 4 et $2,5\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁸⁰⁵⁾. L'existence d'un hydrate à $9\text{H}^2\text{O}$ est aussi assez probable ⁽⁸⁰⁴⁾.

Azotate manganoux basique $\text{Az}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MnO} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Gorgeu l'a obtenu en ajoutant de la soude concentrée à une solution de nitrate de manganèse à 60 pour 100. Après ébullition et filtration, la liqueur abandonne, par refroidissement, de fines aiguilles feutrées orthorhombiques, brunissant à l'air, décomposables par l'eau avec séparation de protoxyde. Il se décompose déjà au-dessous de 100° avec dégagement de vapeur d'eau et de vapeurs nitreuses ⁽⁸⁰⁴⁾.

Azotate manganique. — Barfœd n'a pu obtenir ce composé ni par l'action de l'acide azotique sur le sesquioxyde hydraté, ni par double décomposition soit entre le sulfate manganique et l'azotate de baryte, soit entre l'azotate d'argent et le chlorure manganique.

Amidosulfonate de manganèse $\text{Mn}(\text{SO}^2\text{AzH}^1)^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Berglund l'a obtenu par double décomposition entre le sel de baryte et le sulfate de manganèse. C'est une masse cristalline rosée extrêmement soluble dans l'eau ⁽⁸⁰⁶⁾.

Sulfate de manganèse et d'hydrazine $\text{SO}^4\text{Mn} + \text{SO}^4(\text{Az}^2\text{H}^2)^2$. — C'est une poudre blanche cristalline soluble dans 60 fois son poids d'eau, obtenue par concentration d'une solution renfermant les deux constituants ⁽⁷⁶⁷⁾.

PHOSPHURES DE MANGANÈSE

Les phosphures de manganèse prennent naissance dans un grand nombre de circonstances, mais leur préparation est toujours délicate ^(808-815 et 277).

Dès 1792, Pelletier avait mentionné la combinaison directe du phosphore et du manganèse au rouge. Schrötter, en 1819, prétend avoir obtenu directement un composé défini, mais le fait semble douteux.

La réduction du bioxyde par le charbon en présence des cendres d'os.

— ⁽⁸⁰⁶⁾ GORGEU. C. R. **94**-1425-1882. — ⁽⁸⁰⁸⁾ BERGLUND. B. Soc. Ch. (2)-**29**-425-1878.
— ⁽⁸⁰⁹⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. (1)-**13**-157-1792. — ⁽⁸¹⁰⁾ JEPFNER VON JONSTORFF. (Esterresicht. Zeit. B. Hütt. **42**-208-1894. — ⁽⁸¹¹⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. **49**-501-1849. — ⁽⁸¹²⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-**9**-60, 65 et 69-1876. — ⁽⁸¹³⁾ MERCKEL et WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **86**-571-1835. — ⁽⁸¹⁴⁾ STRUVE. J. prakt. Chem. **79**-521 et 345-1860. —

la réduction du phosphate manganoux par le charbon en présence de borax conduisent également à un phosphure complexe, variable suivant les expériences et se rapprochant de la formule Mn^3P^2 (Merkel et Wöhler). Les expériences ultérieures de Struve sur la réduction du phosphate n'ont pas élucidé la question et, suivant ce chimiste, même à la température du four à vent, la réduction est incomplète.

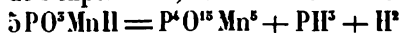
Le seul phosphure bien défini est celui décrit par Granger, de formule Mn^3P^2 . Le meilleur procédé de préparation consiste à faire réagir, sur du chlorure de manganèse, des vapeurs de phosphore en présence d'hydrogène. Si l'on remplace l'hydrogène par le gaz carbonique le chlorure reste inaltéré. L'action du phosphore ou du trichlorure de phosphore sur le manganèse ne donne qu'un produit impur.

Le phosphure Mn^3P^2 est en petites aiguilles très fines, réfléchissant fortement la lumière et dont l'éclat, la couleur rappellent l'acérodèse. L'eau régale l'attaque facilement; l'acide azotique est sans action; le chlore le décompose avec incandescence. Chauffé à l'air, il s'oxyde lentement.

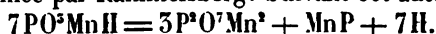
Hypophosphite manganoux $(PO^2H)^2Mn + H^2O$. — Ce sel s'obtient par double décomposition soit entre l'oxalate de manganèse et l'hypophosphite de chaux, soit entre le sulfate de manganèse et l'hypophosphite de baryte. Il est en cristaux roses brillants scalénoédriques, inaltérables à l'air. Chauffé à 100° , le sel ne perd pas d'eau. L'eau d'hydratation ne se dégage que vers 150° ⁽⁸¹⁶⁻⁸¹⁷⁾.

Phosphite manganoux $PO^2HMn + Aq$ ^(818 à 820). — On l'obtient soit par neutralisation directe de l'acide par le carbonate de manganèse, soit par double décomposition entre un sel de manganèse (chlorure, sulfate, acétate) et le phosphite d'ammonium.

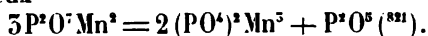
C'est une poudre d'un blanc rosé qui, séchée à l'air, renferme une molécule d'eau de cristallisation. Ce monohydrate perd sur l'acide sulfurique $1/5$ de molécule d'eau. Le nouvel hydrate ainsi formé $3PO^2HMn + 2H^2O$, chauffé vers 200° , perd toute son eau et se décompose finalement à plus haute température avec formation de phosphate et d'hydrogène phosphoré. La décomposition paraît du reste se produire différemment, suivant les conditions de l'expérience, car la réaction donnée par Rose



n'a pas été confirmée par Rammelsberg. Suivant cet auteur, on aurait



Orthophosphate trimanganoux $(PO^4)^3Mn^3$. — Le sel anhydre s'obtient par déshydratation à température convenable des sels hydratés. D'après Struve, en maintenant pendant très longtemps au rouge blanc du pyrophosphate dans un courant d'hydrogène, on obtiendrait du phosphate trimanganoux



⁸¹⁵ GRANGER. C. R. 424-190-1897; Thèse de l'Université de Paris, 1898. — ⁽⁸¹⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 42-87-1828. — ⁽⁸¹⁷⁾ WERNZ. An. Ch. Ph. (5)-46-195-1846. — ⁽⁸¹⁸⁾ ROSE. An.

On a indiqué plusieurs hydrates : — $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate, le plus anciennement connu, se précipite par l'action du phosphate neutre de soude sur une solution de chlorure ou de sulfate de manganèse. C'est une poudre blanche amorphe, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués, soluble aussi dans l'eau chargée de gaz sulfureux. Chauffé à 100° , il perd $4\text{H}^2\text{O}$; les trois dernières molécules ne sont éliminées qu'au rouge ^(822 à 825). Il se dissout partiellement dans les solutions de chlorure, d'azotate, de sulfate et de succinate d'ammoniaque ⁽⁸²⁶⁻⁸²⁷⁾.

— $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate s'obtient facilement en petits grains cristallins très brillants, en faisant bouillir une dissolution d'acide phosphorique en excès avec du carbonate de manganèse pur. La décomposition par l'eau chaude du phosphate dimanganeux conduit encore au phosphate trimanganeux à $5\text{H}^2\text{O}$ (voyez aussi Debray) ⁽⁸²⁸⁾.

Cet hydrate est stable jusque vers $140-150^\circ$; à température plus élevée, vers 250° , il se transforme en monohydrate $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Erlenmeyer et Heinrich ont encore signalé d'autres hydrates ⁽⁸²⁴⁾ :

— $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2 + 5,5\text{H}^2\text{O}$. — Il se formerait en abandonnant l'hydrate à $7\text{H}^2\text{O}$ sur l'acide sulfurique.

— $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2, 4,5 \text{ à } 5,5 \text{ H}^2\text{O}$ — Il résulterait de la décomposition par l'eau du phosphate dimanganeux $\text{PO}^4\text{HMn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Séché sur l'acide sulfurique, le sel se transformerait en sel à $3,5\text{H}^2\text{O}$ (Gerlandt) ⁽⁸²⁵⁾.

Orthophosphate dimanganeux PO^4MnH . — Le sel anhydre s'obtient en chauffant les hydrates à 200° , ou par l'action de l'alcool bouillant sur le phosphate monomanganeux ⁽⁸²⁴⁾. Le sel hydraté a pour formule : $\text{PO}^4\text{MnH} + 3\text{H}^2\text{O}$ ^(822 et 829-830). Pour le préparer, on précipite une solution de sulfate de manganèse par le phosphate de soude. On agite la liqueur contenant le précipité et on la partage en deux parties égales. Dans une partie, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à redissolution du précipité, puis on mélange avec la seconde partie. Le phosphate de manganèse se dépose en tables incolores rhombiques.

Debray précipite le chlorure manganeux par le phosphate d'ammoniaque. Le précipité, d'abord gélatineux, devient bientôt cristallin.

On peut encore en préparer de grandes quantités en laissant digérer à 70 degrés une solution d'acide phosphorique sur un excès de carbonate de manganèse. La liqueur, additionnée d'alcool jusqu'à trouble persistant, laisse déposer le sel à $5\text{H}^2\text{O}$; si l'on chauffe à 100 degrés, on a le sel tribasique (Debray). Le même sel prend naissance par l'action ménagée de l'acide phosphorique sur le sel trimanganeux à $7\text{H}^2\text{O}$ et par décomposition à l'eau froide du phosphate monomanganeux $(\text{PO}^4\text{H}^2)^2\text{Mn}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Chauffé à 100° , le trihydrate perd $2,5\text{H}^2\text{O}$; la dernière $1/2$ molécule n'est

Ph. Chem. Pogg. 9-33 et 224-1827. — ⁽⁸¹⁹⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 131-576-1867 : Sitz. prüss. Akad. 31-537-1866; 32-211-1867. — ⁽⁸²⁰⁾ VANINO. Pharm. Central. Hall. 40-657-1899. — ⁽⁸²¹⁾ STRUVE. Jahresb. 78-1860. — ⁽⁸²²⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 74-449-1849. — ⁽⁸²³⁾ DEBRAY. An. Ch. Ph. (5)-61-434-1861. — ⁽⁸²⁴⁾ ERLIENMEYER et HEINRICH. An. Chem.

éliminée que vers 200° ⁽⁸²⁴⁾. A plus haute température, il se transforme en pyrophosphate $P^2O^7Mn^2$. L'action prolongée de l'eau le décompose, avec formation de phosphate tribasique ⁽⁸²⁴⁾. Il se dissout très légèrement dans les solutions salines, et cette solubilité permet d'expliquer la transformation du sel amorphe en sel cristallisé, lorsqu'on l'abandonne au contact de la liqueur où il s'est précipité (Debray) ⁽⁸²⁸⁾.

Orthophosphate monomanganeux $(PO^4)^2Mn + 2H^2O$. — Il s'obtient par dissolution des phosphates di et tribasiques ou du sulfure de manganèse humide dans l'acide phosphorique. La solution évaporée laisse de petits cristaux prismatiques solubles dans une petite quantité d'eau ^(828 et 824).

Au contact de l'eau froide, le sel se décompose en donnant le phosphate dimanganeux. Avec de l'eau chaude, la décomposition est plus avancée et l'on obtient une combinaison double $(PO^4)^2Mn^2H^2 + (PO^4)^2Mn^2 + 4H^2O$, poudre rose, constituée par des cristaux monocliniques, qui deviennent anhydres au-dessus de 150° ^(824, 830 et 829 a). Viard ^(829 a), qui a étudié avec soin cette décomposition par l'eau, a montré qu'à froid, à 0° par exemple, elle était d'autant plus grande que la quantité de sel employée était elle-même plus grande. Il en est encore ainsi lorsqu'on opère avec de l'eau à 100° tant que la teneur en sel monobasique employé ne dépasse pas 20 parties de sel pour 100 parties d'eau, mais pour des concentrations plus fortes, on observe un phénomène inverse : la décomposition devient de plus en plus faible à mesure que la proportion de sel augmente. Inaltérable à l'air sec, le sel s'altère à l'air humide : il se transforme en phosphate dimanganeux trihydraté. A 100° , il perd de l'eau et de l'acide phosphorique. Si l'on élève davantage la température, de l'anhydride phosphorique se volatilise.

Pyrophosphate manganeux $P^2O^7Mn^2$. — Le sel anhydre s'obtient par l'action de la chaleur sur les sels hydratés, le phosphate dimanganeux ou le phosphate ammoniacomanganeux $(PO^4)^2MnAzH^4$. $D_{20} = 5,5847$. $D_{26} = 5,5742$ ⁽⁸³¹⁾.

Chauffé longtemps au rouge blanc dans un courant d'hydrogène, il laisse un résidu de phosphate trimanganeux ⁽⁸²¹⁾. Les hydrates suivants ont été préparés :

— $P^2O^7Mn^2 \cdot 5H^2O$. — Cet hydrate s'obtient par l'addition de pyrophosphate de soude à une solution de sulfate de manganèse ; il constitue une poudre blanche, amorphe, soluble dans les acides forts, soluble aussi dans les solutions de pyrophosphate de soude ⁽⁸³²⁾. Pour l'avoir cristallisé, le plus simple consisterait, d'après Schwarzenberg ⁽⁸³³⁾, à le dissoudre dans

Pharm. Lieb. **190-191-1877**. — ⁽⁸²⁵⁾ GERLANDT. J. prakt. Ch. (2) **4-97-1871**. — ⁽⁸²⁶⁾ JOULIN. An. Ch. Ph. (4) **30-272-1873**. — ⁽⁸²⁷⁾ BRAUN. Z. anal. Chem. **7-340-1868**. — ⁽⁸²⁸⁾ DEBRAY. C. R. **59-40-1864**. — ⁽⁸²⁹⁾ BEDEKER. An. Chem. Pharm. Lieb. **69-206-1849**. — ^(829 a) VIARD. C. R. **129-412-1899**. — ⁽⁸³⁰⁾ HAUSHOFER. An. Chem. Pharm. Lieb. **190-201-1877**. — ⁽⁸³²⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **76-18-1849**. — ⁽⁸³³⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **65-150-1848**. — ⁽⁸³⁴⁾ VORTMANN. Ber. Chem. Gesell. **21-1103-1888**. — ⁽⁸³⁵⁾ TALBOT. Am. J.

une dissolution de gaz sulfureux; par évaporation, le sel se déposerait en belles lamelles perlées. Il est probable cependant que ces lamelles ne représentent plus le sel neutre, mais le sel acide décrit ci-dessous. Le sel ne perd rien à 100°; à 120° il donne le monohydrate $P^2O^7Mn^2 \cdot H^2O$ (⁸³⁵⁻⁸³⁶).

— $P^2O^7Mn^2 + 9H^2O$ (⁸³⁶). — Cet hydrate a été décrit par Pahl.

Pyrophosphate manganoux acide $P^2O^7MnH^2 + 4H^2O$. — Pahl l'obtient par dissolution du sel neutre dans l'acide oxalique ou dans l'eau chargée de gaz sulfureux. Il est en petits prismes rhombiques, solubles dans l'eau (⁸³⁶).

Métaphosphates manganoux. — On a signalé un grand nombre de sels dérivant d'acides $(PO^3II)^n$ (⁸³⁷⁻⁸⁴⁶).

— **Sel A.** Le sel qui se forme lorsqu'on évapore une solution de sel de manganèse (sulfate par exemple) avec de l'acide phosphorique est un métaphosphate correspondant au point de vue de la polymérisation de l'acide métaphosphorique au sel de sodium décrit T III, p. 572 en F. On obtient le même composé, par double décomposition, entre le dimétaphosphate d'ammonium et le chlorure de manganèse (⁸³⁷⁻⁸³⁸).

Warschauer, dans un travail récent, a montré que cette variété de métaphosphate, comme du reste le sel de sodium (sel F.), considéré jusqu'ici comme un dimétaphosphate, était en réalité un tétramétaphosphate (⁸⁴²).

Fleitmann l'a obtenu cristallisé et correspondant à la formule $[(PO^3)^2Mn + 2H^2O]^4$. Il ne perd pas d'eau à 100°. Chauffé plus fort, il fond avec dégagement de vapeur d'eau.

— **Sel B.** — Le métaphosphate de soude décrit en E (T. III, p. 572), en solution concentrée, précipite les solutions de sel de manganèse concentrées. Le précipité consiste en métaphosphate (*trimétaphosphate*) soluble dans un excès d'eau. On a signalé trois hydrates différents de ce sel. $[(PO^3)^2Mn]^3, 13H^2O$ (⁸³⁹), $[(PO^3)^2Mn]^3, 11H^2O$ (⁸⁴⁰⁻⁸⁴¹) en belles lamelles blanches peu solubles dans l'eau froide et $[(PO^3)^2Mn]^3, 9H^2O$ (⁸³⁹).

— **Sel C.** — Le métaphosphate de soude, désigné sous le nom de sel de Graham (T. III, p. 371, sel A), donne, avec les solutions de sulfate de manganèse, un liquide rose laiteux, qui bientôt laisse déposer des gouttes huileuses se prenant finalement en une masse rose visqueuse. Séchée sur l'acide sulfurique, cette masse se transforme en un verre transparent rose clair. Si l'on effectue la dessiccation à chaud, on obtient une poudre gris rougeâtre d'hexamétaphosphate $[(PO^3)^2Mn]^6 + aq.$ très peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides (⁸⁴³⁻⁸⁴⁵).

Sc. (2)-50-244-1870. — (⁸³⁶) PAHL. Ofvers. of Sv. Vet. Ak. Förh. 29-45-1875. — (⁸³⁷) MÜDRELL. An. Chem. Pharm. Lieb. 64-58-1847. — (⁸³⁸) FLEITMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 78-257-1849. — (⁸³⁹) TAMMANN. J. prakt. Chem. (2)-45-417-1892. — (⁸⁴⁰) LINDBOOM. Lund's Univers. Arssker., 1874. — (⁸⁴¹) WIESLER. Z. anorg. Chem. 28-177-1901. — (⁸⁴²) WARSCHAUER. Z. anorg. Chem. 36-137-1903. — (⁸⁴³) GLATZEL. Über di and Tetrametaphosphorsäure. Inaug. Dissert. Würzburg, 1880. — (⁸⁴⁴) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 76-4-1849. — (⁸⁴⁵) LUDERT. Z. anorg. Chem. 5-15-1894. — (⁸⁴⁶) TAMMANN. J. prakt. Chem. (2)-45-417-1892. — (⁸⁴⁷) BARRESWILL.

— **Sel D.** — En traitant une solution d'un sel de manganèse par une dissolution de métaphosphate d'ammoniaque peu soluble dans l'eau froide, on peut obtenir, par double décomposition, un sel correspondant au sel alcalin. Tammann⁽⁸⁴⁶⁾ a pu ainsi préparer l'hydrate $[(\text{PO}^3)_2\text{Mn}]^{10} 24\text{H}^2\text{O}$.

Phosphates manganiques. — L'existence des phosphates manganiques a été signalée depuis longtemps. Leur étude est due surtout à Christensen et Schjerning. Guyard a préconisé leur emploi pour le dosage de l'uranium⁽⁸⁴⁷⁾.

ORTHOPHOSPHATE MANGANIQUE $(\text{PO}^4)_2\text{Mn}^2 2\text{H}^2\text{O}$. (853-858).

PRÉPARATION. — Ce sel, d'après Christensen, s'obtient par dissolution de l'acétate manganique dans l'acide orthophosphorique concentré.

Pour préparer l'acétate, on dissout 4 à 5 gr. d'oxyde salin bien sec préparé d'après la méthode de Otto⁽⁸⁵²⁾ dans 100 à 200^{cc} d'acide acétique pur à température ordinaire. On agite la liqueur qui, après un certain temps, se colore en brun. En l'abandonnant à elle-même, elle finit par laisser déposer de petites aiguilles jaunes en se décolorant. On chauffe alors à 100°, on filtre et l'on ajoute peu à peu quelques centimètres cubes d'eau qui précipitent l'acétate.

On peut du reste obtenir le phosphate beaucoup plus simplement en dissolvant de l'acide orthophosphorique dans trois fois son poids d'eau à 100° et ajoutant peu à peu à la liqueur une solution concentrée d'azotate de manganèse. La liqueur prend bientôt une teinte améthyste et se trouble en laissant déposer le phosphate manganique.

L'action de l'eau sur le pyrophosphate manganique conduit aussi vraisemblablement à la formation du même sel⁽⁸⁵³⁻⁸⁵⁴⁾. Il en est de même de l'oxydation du sulfate manganeux par le permanganate de potasse en présence d'acide phosphorique et d'un peu d'acide acétique.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre cristalline d'un gris vert, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore, inattaquable par les acides sulfurique et azotique étendus, même à l'ébullition. L'acide sulfurique concentré le décompose avec formation du sulfate de Fremy. Le sel se dissout en violet dans l'acide orthophosphorique fondu à 110°. Si l'on chauffe vers 170-180° et que, dans la liqueur, on vienne à dissoudre à nouveau de l'orthophosphate, on observe, après un certain temps de chauffe (24 heures), la formation du pyrophosphate acide manganique. Si l'on chauffe plus haut encore, vers 220°, on obtient un nouveau sel rouge bien cristallisé qui n'a pas été étudié, mais qui pourrait bien être identique au métaphosphate manganique signalé par Schjerning.

C. R. 44-677-1857. — (848) HERMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 74-505-1848. — (849) CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-28-1-1885. — (850) SCHJERNING. J. prakt. Chem. (2)-45-515-1892. — (851) GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-1-89-1864. — (852) OTTO. An. Chem. Pharm. Lieb. 93-572-1855. — (853) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 105-289-1858. — (854) LASPEYRE. J. prakt. Chem. (2)-15-520-1877. — (855) CHRISTENSEN. Chem. Zeit. Rep. 20-154-1896. — (857) SMITH. Am.

Pyrophosphate manganique neutre $(P^2O^7)^2Mn^4 + aq.$ — Hermann a signalé un hydrate à $8H^2O$. Auger a repris récemment l'étude de ce pyrophosphate auquel il attribue 14 molécules d'eau de cristallisation. On l'obtient en chauffant, vers 210° , 50 gr. de nitrate de manganèse avec 100 gr. d'acide orthophosphorique en solution à $60^\circ B^c$. La solution ainsi formée est additionnée de $1/2$ vol. d'alcool à 95 pour 100. En maintenant le tout au bain-marie vers $60-70^\circ$, il se sépare de petites lamelles couleur chamois.

Le sel est soluble en violet dans l'acide sulfurique concentré, en rouge dans l'acide dilué, en violet dans l'acide phosphorique. La dissolution phosphorique laisse déposer un composé gris vert, très probablement l'orthophosphate manganique de Christensen, en même temps qu'elle se décolore ⁽⁸⁵⁹⁻⁸⁶⁰⁾.

Pyrophosphate manganique acide P^2O^7HMn . — Ce sel, signalé par Christensen, est celui qui paraît se former lorsqu'on chauffe de l'orthophosphate manganique avec un excès d'acide orthophosphorique vers $179-180^\circ$. C'est un composé de couleur pensée, insoluble dans l'eau, décomposable par les bases à température ordinaire. Les acides ne le décomposent qu'à chaud. La solution dans l'acide sulfurique concentré est verte et fluorescente. Par dilution, elle vire au rouge. Un excès d'eau précipite du bioxyde. Par fusion, le sel fournit du métaphosphate manganéux (Schjerning).

Métaphosphate manganique $(PO^3)^2Mn$. — Ce sel, signalé par Hermann ^(860a) qui lui attribuait une molécule d'eau de cristallisation, puis par Schjerning, s'obtient facilement d'après les indications d'Auger en mélangeant dans un têt à rôtir 100 gr. d'anhydride phosphorique avec 100 gr. de bioxyde de manganèse hydraté. Le mélange s'échauffe en formant une masse bleue; on élève la température jusqu'à ce qu'elle durcisse. Après lavage, on obtient un produit pur (environ 175 gr). Le sel est anhydre. Le même métaphosphate se forme en chauffant l'orthophosphate manganique avec de l'acide orthophosphorique vers 550° .

Apatite de manganèse $5(PO^4)^2Mn^3.Mn(FCl)^2$. — On l'obtient en fondant au creuset de charbon un mélange de fluorure manganéux et de phosphate d'ammoniaque avec un excès de chlorure manganéux ⁽⁸⁶⁵⁾.

Ditte a réussi à préparer une apatite bromée en maintenant fondu, pendant très peu de temps, un mélange de bromure de manganèse et de phosphate d'ammoniaque. Elle se présente en longues aiguilles cannelées faiblement colorées en brun par suite d'une légère oxydation ⁽⁸⁶⁵⁾.

Wagnérites de manganèse — $(PO^4)^2Mn^3.MnCl^2$. — Elle s'obtient en chauffant au rouge vif un mélange de phosphate d'ammonium

Chem. J. 12-529-1890. — ⁽⁸⁵⁸⁾ HOPPE-SEYLER. J. prakt. Chem. 90-303-1863. — ⁽⁸⁵⁹⁾ HERRMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 105-289-1858. — ⁽⁸⁶⁰⁾ AUGER. C. R. 133-94-1901. — ^(860a) HERRMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 74-303-1849. — ⁽⁸⁶²⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. An. Ch. Ph. 5-67-443-1865. — ⁽⁸⁶³⁾ DITTE. C. R. 96-846-1885. — ⁽⁸⁶⁴⁾ GLATZEL. Z. anorg. Chem. 4-186-

avec un excès de chlorure⁽⁸⁶²⁾. Le produit de la fusion, repris par l'eau, laisse la wagnérite en cristaux maclés enchevêtrés. On a obtenu ainsi un composé bromé analogue : $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2 \cdot \text{MnBr}^2$ ⁽⁸⁶³⁾.

Sulfophosphate de manganèse $(\text{PS}^4)^2\text{Mn}^2$. — On le prépare en chauffant du sulfure de manganèse (27^{er}) avec du pentasulfure de phosphore^(466b). Le produit de la réaction, repris par l'acide chlorhydrique, laisse ce sulfophosphate en petites houppes vertes insolubles dans l'eau et la plupart des solvants (Rendement 50^{er}). L'acide sulfurique chaud et concentré l'attaque avec dégagement de gaz sulfureux, l'acide azotique avec dépôt de soufre⁽⁸⁶⁴⁾. Fondu dans un creuset à l'abri de l'air, il se dédouble en pentasulfure de phosphore et sulfure de manganèse. Si l'on opère en présence de l'air, il brûle sans fondre avec dégagement de gaz sulfureux.

Phosphamate de manganèse. — C'est un précipité blanc obtenu par double décomposition entre un sel de manganèse et le phosphamate d'ammoniaque⁽⁸⁶⁵⁻⁸⁶⁶⁾.

Amidophosphates de manganèse⁽⁸⁶⁷⁾. — Stockes a obtenu le sel neutre et le sel acide. Ce dernier est en cristaux hydratés microscopiques granuleux ou lenticulaires difficilement solubles dans l'eau.

Le sel acide se forme en mélangeant une solution fortement refroidie avec de la glace d'amidophosphate acide de potassium, légèrement acidifié par l'acide azotique, avec une solution de chlorure de manganèse. Le sel est difficilement soluble dans l'eau.

Le sel neutre s'obtient dans des conditions analogues en partant du sel neutre de potassium.

Arséniure de manganèse. — On rencontre, à l'état naturel, la *kanéite* qui est un arséniure correspondant sensiblement à la formule Mn^2As^4 . Le minéral est d'un blanc grisâtre et se recouvre à l'air d'une poudre noire. $D = 5,55$ ⁽⁸⁶⁸⁾.

Arsénites de manganèse. — Ces composés peu connus ont été étudiés par Stein, Stavenhagen et Reichard. Ils s'obtiennent en traitant une solution de sel de manganèse par les arsénites alcalins^(869 à 871).

— $\text{As}^3\text{O}^3 \cdot 5\text{MnO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (Stein). — Il est obtenu au moyen de l'arsénite d'ammoniaque. C'est une poudre rose, brunissant rapidement à l'air. Chauffé, il perd de l'eau, puis de l'anhydride arsénieux : le résidu est un mélange d'arséniate et, peut-être, d'arséniure. Le sel, peu soluble dans l'eau, se dissout bien dans les acides⁽⁸⁷⁰⁾.

— $\text{As}^3\text{O}^3 \cdot 5\text{MnO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en précipitant une solution d'acétate de manganèse par une solution neutre d'arsénite de potasse. Le

1895. — ⁽⁸⁶⁵⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **103**-172-1857. — ⁽⁸⁶⁶⁾ GLADSTONE et HOLMES. J. Chem. Soc. **17**-225-1864. — ⁽⁸⁶⁷⁾ STOCKES. Am. Chem. J. **15**-209-1895. — ⁽⁸⁶⁸⁾ KANE. Quaterly. J. of Sc. (nouvelle série) **6**-581-1850. — ⁽⁸⁶⁹⁾ STEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-218-1850. — ⁽⁸⁷⁰⁾ STAVENHAGEN. J. prakt. Chem. (2)-**51**-56-1895. — ⁽⁸⁷¹⁾ REICHARD. Ber.

précipité lavé à l'alcool, séché sur l'acide sulfurique, puis dans l'hydrogène, retient $3\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁸⁷⁰⁾.

— $2\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{MnO}$. — C'est le précipité qui se forme par addition d'arsénite de potasse à une solution diluée de sulfate de manganèse ⁽⁸⁷¹⁾. Si l'on remplace l'arsénite de potasse par le sel de soude, on obtient, d'après Reichard, l'arsénite $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{MnO} + \text{aq.}$ ($\text{H}^2\text{O} = 17$ pour 100).

Tous ces arsénites s'altèrent rapidement à l'air.

Arséniates de manganèse. — Un grand nombre de combinaisons arséniées ont été signalées dans la nature, telles que la sarkinite et la cherdroarsénite. Nous nous bornerons ici à mentionner l'arséniat $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{MnO} \cdot \text{H}^2\text{O}$, signalé par Igelstrom ⁽⁸⁷²⁻⁸⁷³⁾.

Arséniat trimanganeux $(\text{AsO}^4)^3\text{Mn}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en fines aiguilles, de couleur marron, en chauffant en tubes scellés, vers 175° , un excès de sulfate de manganèse avec de l'arséniat trisodique ⁽⁸⁷⁴⁾.

Arséniat dimanganeux $\text{AsO}^4\text{HMn} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Debray ⁽⁸⁷⁵⁾, en précipitant par l'arséniat d'ammoniaque une solution de sel de manganèse, a obtenu un précipité gélatineux qui, à 100° , se transforme en arséniat cristallisé retenant une molécule d'eau. Le même corps prend naissance par digestion de 4 gr. de carbonate de manganèse avec une solution renfermant 60 gr. d'eau et 12 gr. d'acide arsénique. La gelée, qui se forme tout d'abord, se transforme à l'ébullition en un arséniat cristallisé ⁽⁸⁷⁴⁾.

Arséniat monomanganeux $(\text{AsO}^4\text{H}^1)^2\text{Mn}$. — C'est le sel obtenu en dissolvant le carbonate de manganèse dans un excès d'acide arsénique. Il est en tablettes quadrangulaires ⁽⁸⁷⁶⁻⁸⁷⁷⁾.

Pyroarséniat manganeux $\text{As}^2\text{O}^7\text{Mn}^2$. — Lefèvre l'obtient en dissolvant les oxydes de manganèse ou le carbonate dans le méta-arséniat de potassium fondu. Le sel est isomorphe du pyroarséniat de zinc. $D_x = 3,6852$ à $3,6927$ ⁽⁸⁷⁸⁾.

Arséniat de manganèse basique $2\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{MnO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, qui est en prismes clinorhombiques, résulte de l'action de l'eau bouillante sur l'arséniat dimanganeux. En chauffant en vase clos, vers 150° , 1 gr. d'arséniat dimanganeux avec 25 gr. d'eau, on obtient un hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ cristallisé en prismes clinorhombiques ou tricliniques.

Arséniat manganique $(\text{AsO}^4)^2\text{Mn}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Christensen l'a obtenu comme le phosphate correspondant sous forme d'une poudre grise ⁽⁸⁸⁰⁾.

Wagnérîte arséniée de manganèse. — $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{MnO} + \text{MnCl}^2$.

Chem. Gesell. **27**-1019-1804; **31**-2165-1808. — ⁽⁸⁷²⁾ IJELSTRÖM. Chem. Centr. Bl. 1441-1887. — ⁽⁸⁷³⁾ HANBERG. Chem. Zeit. Rep. **4**-251-1889. — ⁽⁸⁷⁴⁾ COLORIANO. B. Soc. Ch. **45**-709-1886; C. R. **103**-275-1886. — ⁽⁸⁷⁵⁾ DEBRAY. B. Soc. Ch. **2**-14-1864; C. R. **59**-40-1864. — ⁽⁸⁷⁶⁾ SCHIFFER. Zeit. f. d. Gesam. Naturw. Berlin **23**-547-1864. — ⁽⁸⁷⁷⁾ SCHEELÉ. Opuscules. — ⁽⁸⁷⁸⁾ LEFÈVRE. C. R. **110**-405-1890. — ⁽⁸⁸⁰⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-**28**-1-1885. — ⁽⁸⁸¹⁾ LECHAR-TIER. C. R. **65**-172-1865. — ⁽⁸⁸²⁾ DITTE. C. R. **96**-846-1885. — ⁽⁸⁸³⁾ BERZÉLIVS. An. Chim.

— Ce composé a été obtenu par Lechartier en fondant l'arséniate d'ammoniaque avec un grand excès de chlorure.

Ditte, en opérant dans des conditions analogues, a préparé une wagnérite bromo-arseniée sous forme de prismes cannelés d'un brun rosé, facilement soluble dans l'eau⁽⁸⁸¹⁻⁸⁸²⁾.

Par les mêmes procédés, mais en présence de moindres quantités de bromure, on peut obtenir l'*apatite bromo-arseniée* ($5\text{MnO} \cdot \text{As}^2\text{O}^5$). MnBr² (Ditte).

Sulfure de manganèse et d'arsenic. — Ces composés sont mal connus. Berzélius⁽⁸⁸³⁾ a signalé l'existence de sulfoarsénite et de sulfoarséniate.

Antimoniure de manganèse. — D'après Troost et Hautefeuille, on l'obtient en chauffant de l'antimoine avec du carbure de manganèse⁽⁸⁸⁴⁾.

Antimoniates de manganèse. —⁽⁸⁸⁵⁻⁸⁸⁸⁾ Les antimoniates existent à l'état naturel. La *basilithe*, par exemple, signalée par Igelström, correspond à la formule $41\text{Mn}^2\text{O}^5 \cdot \text{Sb}^2\text{O}^5 \cdot 21\text{H}^2\text{O}$.

Ebell a décrit le composé $\text{Sb}^2\text{O}^6 \cdot \text{Mn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Plus récemment, Senderens a obtenu, en précipitant une solution d'acétate de manganèse par une solution d'acide antimonique, un précipité jaune prenant une teinte très foncée, par dessiccation. Cette substance se laisse réduire facilement en une poussière jaune pâle qui, séchée à l'air, a pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^6 \cdot \text{Mn} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Abandonnée sur l'acide sulfurique, elle perd $4\text{H}^2\text{O}$. Elle devient anhydre au-dessous de 500° en brunissant. Au rouge sombre, elle se décompose en donnant une matière tout à fait noire.

Sulfoantimonite de manganèse $\text{Sb}^2\text{S}^6 \cdot \text{Mn}^5$. — Pouget l'a obtenu par double décomposition entre le sulfoantimonite de potassium en solution diluée et une solution de sel de manganèse. C'est une masse amorphe d'un rose sale. On l'obtient par contre bien cristallisé, en décomposant par l'eau le sulfoantimonite double $\text{SbS}^5 \cdot \text{MnK}$ ⁽⁸⁸⁹⁾.

Sulfoantimoniate de manganèse. — C'est un précipité rouge que Rammelsberg a obtenu par double décomposition entre le sel de soude et le sulfate de manganèse⁽⁸⁹⁰⁾.

Vanadate de manganèse $\text{V}^3\text{O}^6 \cdot \text{Mn}$.⁽⁸⁹¹⁻⁸⁹²⁾ — Il se forme en décomposant une solution de métavanadate d'ammonium par le sulfate de manganèse. C'est une poudre brun rouge qui, maintenue longtemps à l'ébullition au sein de la liqueur où elle s'est formée, se transforme en lamelles hexagonales de formule $\text{V}^2\text{O}^6 \cdot \text{Mn}$.

Phys. (2)-32-189-272. —⁽⁸⁸⁴⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-9-56-1876. —^(884 a) BINET DU JASSONEIX. C. R. 139. 26 décembre 1904. —⁽⁸⁸⁵⁾ EBEL. Ber. Chem. Gesell. 22-3044-1889. —⁽⁸⁸⁶⁾ SENDERENS. B. Soc. Ch. (5)-24-47-1899. —⁽⁸⁸⁷⁾ IGELSTRÖM. Am. J. Sc. (5)-44-261-1892. —⁽⁸⁸⁸⁾ IGELSTRÖM. Chem. Centr. Bl. 1441-1887. —⁽⁸⁸⁹⁾ POUGET. C. R. 129-105-1899. —⁽⁸⁹⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-195-1841. —⁽⁸⁹¹⁾ RADAU. Dissertation. Berlin. 1888. —⁽⁸⁹²⁾ AUTON-SCHNEIDER. Z. anorg. Chem. 16-284-1898. —⁽⁸⁹³⁾ BRUSH. Am. J. Sc. (2)-46-240-1868. —⁽⁸⁹⁴⁾ PENFIELD et SPERRY. Am. J. Sc. (5)-36-317-1888. —

Borures de manganèse. — On obtient un borure MnB^2 en petits cristaux d'un gris violacé en chauffant un mélange d'acide borique et de carbure de manganèse. Il est soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène. L'acide chlorhydrique gazeux ne l'attaque qu'au rouge sombre. L'eau ne le décompose qu'à 100° . Le bichlorure de mercure humide le transforme en chlorure de manganèse. Chaleur de formation pour 1 gr. : 2487^{cal} ⁽⁸⁸⁴⁾ (Troost et Hautefeuille).

En réduisant, au four électrique, le protoxyde de manganèse par le bore, Binet du Jassoneix a obtenu un borure de manganèse cristallisé MnB de $D = 6,2$ ^(884a).

Borates de manganèse. — Ils ont été signalés dans la nature; mentionnons entre autres la *sussexite* ⁽⁸⁹⁵⁻⁸⁹⁴⁾.

— $B^2O^3Mn^3$. — Ouvrard l'a préparé par voie sèche en faisant réagir du chlorure ou du sulfate de manganèse sur un mélange équimoléculaire renfermant $KF, HF + B^2O^3$. Le produit est en aiguilles plus ou moins colorées en brun, mais transparentes et agissant vivement sur la lumière polarisée. Si dans la préparation de ce borate on emploie un excès de chlorure, on obtient une *boracite fluorée* ^(895 à 897). On obtient encore le même composé en remplaçant le chlorure de manganèse par une quantité équivalente de carbonate ou de borate de manganèse précipités.

Le borate manganoux est couramment employé, à l'état impur, pour faciliter l'oxydation des huiles siccatives ⁽⁸⁹⁸⁾.

— B^2O^3Mn . — Smith le prépare en ajoutant, à une solution de sulfate de manganèse, une solution de borax. Par addition d'un volume égal d'alcool, le borate se précipite en flocons ⁽⁸⁹⁹⁻⁹⁰⁰⁾.

Boracites. — $6MnO \cdot 8B^2O^3 \cdot MnCl^2$. — Rousseau et Allaire l'ont obtenu par l'action du chlore sur un mélange de boronatrocalcite et de carbure de manganèse. Le composé est souillé par des quantités notables d'oxyde, d'oxychlorure de manganèse et de charbon. Pour le purifier, on dissout l'oxyde et l'oxychlorure dans l'acide chlorhydrique fumant et on élimine le charbon, en utilisant la différence de densité à l'aide du bromoforme ou de l'iodure de méthylène. Après purification, le corps se présente en petits cristaux d'apparence cubique, mais agissant sur la lumière polarisée.

Dans des conditions analogues, on peut obtenir des boracites bromés et iodés, $6MnO \cdot 8B^2O^3 \cdot MnBr^2$ et $6MnO \cdot 8B^2O^3 \cdot MnI^2$ ^(901 à 905).

Carbures de manganèse ⁽⁹⁰⁴⁻⁹¹²⁾. — Brown a signalé la formation d'un carbure de manganèse MnC dans la décomposition du sulfocyanure, mais son existence chimique a besoin d'être démontrée.

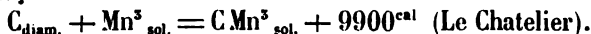
— CMn^3 . — Le carbure CMn^3 a été étudié par Troost et Hautefeuille ⁽⁹⁰⁶⁾.

⁽⁸⁹⁵⁾ OUVRARD. C. R. **130**-535-1900. — ⁽⁸⁹⁶⁾ EDELMEN. An. Min. (8)-**12**-442-1887. — ⁽⁸⁹⁷⁾ LE CHATELIER. C. R. **113**-1034-1891. — ⁽⁸⁹⁸⁾ SCHWEISSINGEN. Pharm. Centr. Halle **23**-97-1887. — ⁽⁸⁹⁹⁾ SMITH. Am. Chem. J. **4**-270-1882. — ⁽⁹⁰⁰⁾ W. THOMAS. Am. Chem. J. **4**-358-1882. — ⁽⁹⁰¹⁾ ROUSSEAU et ALLAIRE. C. R. **118**-1255-1894. — ⁽⁹⁰²⁾ ALLAIRE. C. R. **127**-555-1898. —

C'est un composé d'une grande stabilité qui existe dans les fontes manganésiées et joue un rôle dans la métallurgie. Il se forme en maintenant le manganèse en fusion dans un creuset de charbon, et mieux encore, en réduisant au four électrique un mélange de 200 gr. d'oxyde salin Mn^2O^4 et de 50 gr. de charbon de sucre. Avec un courant de 900 ampères sous 60 volts, la réduction est presque instantanée⁽⁹⁰⁸⁾ (Moissan). Le même carbure prend naissance par fusion au four électrique d'un mélange de carbure de calcium et d'oxyde salin de manganèse.

C'est une masse cristalline d'aspect métallique, à cassure lamellaire, de $D_{17} = 6,89$, et qui, au contact de l'eau, se décompose en donnant un mélange composé, à volume égal, d'hydrogène et de méthane (Moissan) :

$C.Mn^5 + 6 H^2O = 3 (Mn(OH)^2) + CH^4 + H^2$. Les acides étendus l'attaquent à la façon de la fonte de fer :



Le fluor l'attaque à froid avec incandescence, le chlore à température un peu plus élevée. Il brûle dans l'oxygène l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique, lorsqu'on le chauffe légèrement. L'ammoniac donne au rouge un dégagement d'hydrogène avec formation d'azoture (Moissan). A très haute température, le carbure se dissocie avec volatilisation de manganèse et formation de graphite.

— C^5Mn . Il se formerait par l'action du sulfure de carbone sur le manganèse vers 1400° . Il est en cristaux octaédriques brillants⁽⁹¹²⁾.

CARBONATE DE MANGANÈSE $C O^2 Mn = 115$ (C : 40,45; O : 48,74; Mn : 47,85)

Le carbonate de manganèse se rencontre à l'état naturel (spath manganoux), le plus souvent mélangé isomorphiquement avec les carbonates de chaux, de magnésie, de fer; quelquefois aussi sous forme de carbonate double de manganèse et de cadmium.⁽⁹¹³⁻⁹¹⁴⁻¹⁸⁻¹⁹⁻²⁰⁾

De Sénarmont a pu obtenir le carbonate anhydre sous forme d'une poudre blanche très légèrement rosée en chauffant, dans le vide, en tube scellé, une solution de chlorure de manganèse soit avec du carbonate de soude vers 160° , soit avec du carbonate de chaux entre $140-170^{\circ}$ ⁽⁹¹⁸⁾.

Weinschenk a reproduit le spath manganoux avec sa forme naturelle en chauffant, vers 180° , un mélange de sulfate de manganèse et d'urée⁽⁹¹⁶⁾. Dans le laboratoire on le prépare en décomposant une solution de chlorure de manganèse par une autre solution de bicarbonate de soude. Le précipité est lavé avec de l'eau chargée de gaz carbonique.

⁽⁹⁰³⁾ ROUSSEAU et ALLAIRE. C. R. **119-71-1894**. — ⁽⁹⁰⁴⁾ BROWN. J. prakt. Chem. **17-492-1859**. — ⁽⁹⁰⁶⁾ GHÉLIN-KRAUT. Handb. d. anorg. Chem. (2)-**2-1882**. — ⁽⁹⁰⁶⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. **80-964-1875**; An. Ch. Ph. (5)-**9-56-1876**. — ⁽⁹⁰⁷⁾ CLOEZ. C. R. **86-1248-1878**. — ⁽⁹⁰⁸⁾ MOISSAN. **122-421-1896**; **125-859-1897**; B. Soc. Ch. (3)-**11-15-1894**; **15-1266-1896**; **19-870-1898**. — ⁽⁹⁰⁹⁾ LE CHATELIER. C. R. **122-80-1896**. — ⁽⁹¹⁰⁾ GIN et LELEUX. C. R. **126-749-1898**. — ⁽⁹¹¹⁾ BERTHELOT. C. R. **132-281-1901**. — ⁽⁹¹²⁾ GAUTIER et HALLOPEAU. C. R. **108-806-1889**. — ⁽⁹¹³⁾ BIRNBACHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **98-144-1856**. — ⁽⁹¹⁴⁾ KANE. Ph. Mag. **37-1848**. — ⁽⁹¹⁵⁾ DE SÉNARMONT. C. R. **28-603-1849**; An. Ch. Ph. (3)-**30-129-1850**. — ⁽⁹¹⁶⁾ WEINSCHENK. Chem. Centr. Bl. **2-406-1890**; Z. Kryst. **486-1890**. — ⁽⁹¹⁷⁾ LASSAIGNE. An.

Le sel est très peu soluble dans l'eau, même chargée de gaz carbonique ⁽⁹¹⁷⁻⁹¹⁸⁾. D'après Lassaigne, une partie de sel exigerait pour se dissoudre 2500 parties d'eau saturée de CO². Il est insoluble dans le cyanure de potassium ⁽⁹¹⁹⁾. Chauffé, il s'oxyde : la teneur en peroxyde formé est d'autant plus grande que la durée de l'expérience est plus prolongée et la température plus élevée. Au rouge sombre, le suroxyde formé se réduit à son tour en donnant de l'oxyde salin : à 500°, après 3 heures de chauffe, la teneur en bioxyde est voisine de 74 pour 100 ⁽⁹²⁰⁾. D'après Joulin, le sel perd déjà du gaz carbonique vers 70°, et, jusqu'à 200°, le phénomène serait régi par les lois de la dissociation ⁽⁹²¹⁾.

Au contact de l'eau aérée, l'oxydation se produit déjà à la température ordinaire. L'oxyde formé, d'après Gorgeu ⁽⁹²²⁾, est le sesquioxyde Mn²O³.

En aucun cas, l'oxydation n'est plus avancée ; il semble par suite qu'on ne peut admettre les hypothèses de Boussingault et de Dieulafait relatives à la formation du bioxyde à la surface de quelques roches ^(922 a, 922 b).

Le déplacement de l'acide carbonique par l'oxygène est du reste conforme, comme l'a montré Berthelot, aux lois de la thermochimie ⁽⁹²³⁾.

Thermochimie : $MnO + CO^2 = CO^2Mn + 27,600$. (Le Chatelier ⁽⁹²⁴⁾).

On a décrit plusieurs hydrates :

— CO²Mn.H²O. — C'est le précipité qu'on obtient en ajoutant, à une solution de sel manganoux, la quantité équimoléculaire de carbonate ou de bicarbonate alcalin soit à froid, soit à chaud. Toutefois, le produit formé dépendrait, d'après certains auteurs, de la concentration de la liqueur et aussi de la quantité des masses réagissantes. Un excès de carbonate facilite la formation de sels basiques ^(921 et 925-931, 932).

D'après Lefort, le monohydrate perd son eau à 90°, sans altération sensible. C'est une poudre blanche très légèrement rosée.

— CO²Mn.O,5H²O cet hydrate fut indiqué par Prior ⁽⁹²⁶⁾.

Carbonate basique de manganèse CO²Mn+6Mn(OH)²+5H²O. Ce sel a été préparé par Rose ⁽⁹²⁸⁾.

Sesquicarbonate de manganèse. — Ce sel fut obtenu par Berzélius ⁽⁹³⁴⁾.

Carbonate de manganèse et hydroxylamine. 4CO²Mn. 5AzH²(OH) + 2H²O. — On obtient cette combinaison en ajoutant, à une solution renfermant 4 molécules de carbonate de soude, une liqueur

Chem. Pharm. Lieb. 68-255-1848. — ⁽⁹¹⁸⁾ WAGNER. J. prakt. Chem. 102-255-1867. — ⁽⁹¹⁹⁾ FLAJOLOT. An. Ch. Ph. (5)-39-460-1855. — ⁽⁹²⁰⁾ REISSIG. An.Chem. Pharm. Lieb. 103-27-1857. — ⁽⁹²¹⁾ JOULIN. An. Ch. Ph. (4)-30-248-1875; B. Soc. Ch. (2)-19-358-1875. — ⁽⁹²²⁾ GORGEU. C. R. 108-1006-1889; B. Soc. Ch. (5)-1-612-1880. — ^(922 a) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (5)-27-289-1882. — ^(922 b) DIEULAFAIT. C. R. 101-524-609 et 676-1885. — ⁽⁹²³⁾ BERTHELOT. C. R. 96-88-1883; An. Ch. Ph. (5)-30-543-1883. — ⁽⁹²⁴⁾ LAMING. J. Ch. Méd. (5)-7-606. — ⁽⁹²⁵⁾ PRIOR. Z. anal. Chem. 8-433-1869. — ⁽⁹²⁶⁾ LEFORT. C. R. 27-268-1848. — ⁽⁹²⁸⁾ ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 80-255-1851. — ⁽⁹²⁹⁾ TAMM. Jahresh. 910-1872. — ⁽⁹³⁰⁾ FRESÉNIUS. Z. anal. Chem. 11-425-1872. — ⁽⁹³¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 84-52-1851. — ⁽⁹³²⁾ WÖLKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 59-55-1846. — ⁽⁹³³⁾ GOLDSCHMIDT et STENGROS. Z. anorg. Chem. 5-138-1894. — ⁽⁹³⁴⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie. — ⁽⁹³⁵⁾ BALARD. C. R. 19-909-1844.

contenant une molécule de chlorure manganoux et 6 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Les acides le décomposent avec dégagement de gaz carbonique et formation de sels de manganèse et d'hydroxylamine ⁽⁹³³⁾.

Cyanure de manganèse $MnCy^2$ ⁽⁹³⁸⁻⁹³⁶⁾. — Ce composé ne paraît pas avoir été isolé.

Acide manganocyanhydrique $MnCy^2H^4$. — Descamp a obtenu ce composé sous forme de petites houppes incolores, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et très facilement altérables, en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré ⁽⁹³⁷⁾.

Sulfocyanate de manganèse. — Le sulfocyanate a été signalé par Meitzendorff qui l'obtenait par dissolution du carbonate manganoux dans l'acide sulfocyanhydrique ⁽⁹³⁸⁾.

Kournakoff et P. Weimarn ont récemment repris l'étude de ce composé qu'ils obtenaient par double décomposition entre le sel de baryte et le sulfate de manganèse. La solution diluée est rose faible; par concentration elle donne un sirop épais, de couleur verte, qui, par cristallisation, est susceptible de donner naissance à 3 hydrates différents renfermant respectivement 2, 5 et $4H^2O$. Suivant ces savants, l'hydrate à $3H^2O$ forme des tables rhombiques jaune verdâtre efflorescentes à l'air.

— $Mn(CAzS)^2 \cdot 4H^2O$. — Cet hydrate est le plus stable des hydrates à la température ordinaire. Il forme de grands cristaux vert clair fondant à 45° dans leur eau de cristallisation et donnant le sel anhydre jaune. Le sel est très soluble dans l'eau.

— $Mn(CAzS)^2 \cdot 2H^2O$. — Ce sel, comme du reste l'hydrate à $5H^2O$, se dépose des solutions sursaturées. Il est en belles tables hexagonales remarquables par leur dichroïsme ^(939 a).

Chauffé à l'abri de l'air, il devient anhydre à 100° ^(939 a) et se décompose au rouge en une poudre noire avec dégagement d'azote, de cyanogène et de sulfure de carbone. D'après Brown, le résidu consisterait en carbone $C.Mn$ ⁽⁹³⁹⁾, la décomposition pouvant être représentée par l'équation



SILICIURES DE MANGANÈSE

Wöhler ⁽⁹⁴⁰⁾, en étudiant divers échantillons de manganèse préparés suivant les indications de Brunner en réduisant par le sodium un mélange de fluorure de calcium et de chlorure de manganèse dans un creuset de Hesse, reconnu dans ces produits la présence d'une proportion de silicium combiné variant de 1 à 6 pour 100. En répétant la préparation en présence de matières siliceuses afin de préparer un composé défini de

— ⁽⁹³⁶⁾ EATON et FITTIG. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **145**-157-1868. — ⁽⁹³⁷⁾ DESCAMP. *An. Ph. Ch.* (5)-**24**-178-1881. — ⁽⁹³⁸⁾ MEITZENDORFF. *An. Ph. Chem. Pogg.* **56**-63-1842. — ⁽⁹³⁹⁾ BROWN. *J. prakt. Chem.* **17**-492-1859. — ^(939 a) KOURNAKOFF et WEIMARN. *J. Soc. Ph. Ch. R.* **34**-518-1902. — ⁽⁹⁴⁰⁾ WÖHLER. *Chem. Centr. Bl.* (1)-267-1857. — ^(940 a) SEFSTROM. *Jahresb.* **10**-125.

silicium et de manganèse, il obtint des culots métalliques contenant de 6 à 15 pour 100 de silicium. Il signala un siliciure SiMn^3 cristallisé en prismes. Ce composé n'a pu être reproduit depuis. Des manganèses siliciés furent préparés ensuite par Sefstrom^(940 a). Troost et Hautefeuille⁽⁹⁴¹⁾ ont fait l'étude calorimétrique de quelques produits métallurgiques siliciés et ont constaté que les phénomènes thermiques qui se produisent dans l'attaque des siliciures et des carbures de manganèse sont comparables.

Les siliciures définis de manganèse, dont l'existence a été nettement établie à la suite des recherches de Lebeau^(944 a) sur les composés siliciés de ce métal, répondent aux formules suivantes : Mn^2Si , MnSi et MnSi^2 .

— Mn^2Si . — Ce composé a été obtenu par Vigouroux⁽⁹⁴²⁾, par combinaison directe du métal et du silicium au four électrique, par l'action du silicium sur l'oxyde en présence d'hydrogène, ou encore par l'action du carbone sur un mélange de silice et d'oxyde.

Lebeau qui récemment a fait une étude complète des siliciures de manganèse et des manganosiliciures du commerce a reproduit ce siliciure dans des conditions toutes différentes. D'une façon générale, on l'obtient chaque fois que l'on fait réagir par voie de fusion le cuivre, le manganèse et le silicium en quantités telles que ce dernier soit en proportion relativement faible par rapport aux deux autres. Les deux procédés de préparation utilisés par Lebeau consistent soit à traiter au four électrique pendant 2 minutes, dans un creuset de charbon, 100 grammes d'un alliage de cuivre et de manganèse titrant 22,55 pour 100 de ce dernier métal et 10 grammes de silicium cristallisé, soit à projeter dans un creuset de terre réfractaire chauffé au rouge, au four Perrot, un mélange de 184 grammes de sodium, 264 grammes de fluosilicate de potassium, 92 grammes d'oxyde Mn^2O^3 et 100 grammes de cuivre et à maintenir 20 minutes la température.

Le culot métallique est, dans les deux cas, traité alternativement par l'acide azotique dilué de son volume d'eau et par la lessive de soude ordinaire additionnée de 10 volumes d'eau. Le résidu (environ 25 grammes) est constitué par de très beaux cristaux, d'apparence quadratique de $D_{11} = 6,25$, beaucoup moins attaquable par les acides que le siliciure préparé d'après la méthode de Vigouroux.

— MnSi . — Carnot et Goutal^(944 b) ont signalé la présence d'un produit amorphe répondant sensiblement à cette formule dans les résidus de l'action de l'acide sulfurique étendu, à l'abri de l'air, sur

— (941) TROOST et HAUTEFEUILLE. *Ann. Ch. Ph.* (5)-9-56-1876. — (942) VIGOUROUX. *C. R.* 421-774-1805; *Ann. Ch. Ph.* (7)-42-153-1897. — (943) WARREN. *Chem. N.* 78-318-1898. — (944) CARNOT et GOUTAL. *C. R.* 425-213-1897. — (944 a) LEBEAU. *B. Soc. Chim.* (3)-29-185-188-797-1903. — (944 b) CARNOT et GOUTAL. *Ann. Min.* (9)-18-271-1900. — (944 c) DE CHALNOT. *Amer. Chem. J.* 48-556-1896. — (945) STOLBA. *Chem. Centr. Bl.* 292-1885. — (946) MARIENAG. *Ann. Ch. Ph.* (5)-60-288-1860. — (947) IGELSTROM. *Berg. Hütt. Zeit.* 29-8-1867. — (948) HAMBURG. *Chem. Centr. Bl.* 858-II-1895. — (949) BERTHIER. *Ann. Ch. Ph.* (2)-24-555-1825. — (950) BRET-

les fontes ordinaires. Lebeau l'a obtenu dans les mêmes conditions que le siliciure précédent, en partant de proportions différentes.

$\left\{ \begin{array}{l} 100^{\text{r}}. \text{Alliage Cu + Mn à 22,55 \%} \\ 25^{\text{r}}. \text{Silicium.} \end{array} \right.$	u	$\left\{ \begin{array}{l} 100^{\text{r}}. \text{Sodium.} \\ 215^{\text{r}}. \text{Fluosilicate de potassium.} \\ 25^{\text{r}}. \text{Mn}^{\text{O}}. \\ 50^{\text{r}}. \text{Cuivre.} \end{array} \right.$
---	---	---

Ce siliciure se présente en beaux cristaux tétraédriques très brillants $D_{13} = 5,90$. Il est plus dur que le siliciure $\text{Mn}^{\text{O}}\text{Si}$, il raie la topaze, mais non le corindon. Parmi les métalloïdes, seuls les halogènes l'attaquent facilement. L'oxygène et la vapeur d'eau ne produisent une oxydation superficielle visible qu'au-dessus de 1000 degrés. Le carbone et le silicium réagissent sur le siliciure fondu. Le premier fournit du siliciure de carbone et du manganèse; le second, employé en proportions croissantes, donne d'abord un mélange de ce corps avec un siliciure plus riche et finalement un produit fondu dans lequel le silicium lui-même se dissout en grande quantité. Les hydracides gazeux l'attaquent facilement. L'hydrogène sulfuré est sans action sensible à 800 degrés. L'acide azotique et l'acide sulfurique concentrés ou étendus sont sans action à froid ou à chaud. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant donne une attaque superficielle très lente. On peut utiliser cette propriété pour séparer ce composé du siliciure $\text{Mn}^{\text{O}}\text{Si}$, qui est plus rapidement dissous.

Siliciure MnSi^{O} . — De Chalmot⁽⁹⁴⁴⁾ a signalé l'existence de ce siliciure, dans des produits bruts de la réduction au four électrique d'un mélange de quartz, d'oxyde de manganèse, de chaux et de charbon. Lebeau a montré que ce siliciure prend naissance comme les siliciures précédents, à la condition d'augmenter considérablement la teneur en silicium. C'est ainsi que des culots offrant à l'analyse les chiffres suivants : Cu : 14,90. Si : 80,45 Mn : 5,25 abandonnent par traitement à l'acide azotique et à la soude un résidu très bien cristallisé et très homogène, correspondant à la formule MnSi^{O} .

Ce siliciure est en cristaux assez petits d'un gris foncé, d'aspect octaédrique. $D_{13} = 5,24$. Ils sont inattaquables par l'acide azotique et l'acide chlorhydrique. L'acide fluorhydrique les dissout facilement, même à froid. Les alcalis concentrés le détruisent aussi très rapidement.

Fluosilicate de manganèse⁽⁹⁴⁵⁻⁹⁴⁶⁾ $\text{SiF}^6\text{Mn. 6H}^{\text{O}}$. — Marignac a obtenu un hydrate à 6H^{O} en cristaux rhomboédriques tout à fait analogue au sel de magnésie. $D_{17,5} = 1,9057$ (Stolba). $a : c = 1 : 0,5045$. Indice de réfraction suivant les 5 axes. 1,5552; 1,5459; 1,5475⁽⁹⁶⁰⁾.

Silicates de manganèse. — On a signalé un grand nombre de silicates naturels : les uns ne renferment que du manganèse, mais la plupart sont complexes⁽⁹⁴⁷⁻⁹⁵⁰⁾.

SING. N. Jahrb. f. Min. 13-265-1900. — ⁽⁹⁵¹⁾ GORGEV. C. R. 98-107-1885. — ⁽⁹⁵²⁾ KOBELL. J. prakt. Chem. 97-180-1866. — ⁽⁹⁵³⁾ BONG. B. Soc. Ch. (2)-29-199-1878. — ⁽⁹⁵⁴⁾ BERZÉLIUS.

- $(\text{SiO}^3)_4\text{Mn}^2\text{II}^2\text{O}$. Ce silicate constitue l'*agnolithe*.
- $\text{SiO}^3 \cdot \text{MnO}$. — C'est la *rhodonite* naturelle. $D = 4,06$ à $4,12$.
- $\text{SiO}^3 \cdot 2\text{MnO}$. — C'est la *téphroïte*. $D = 3,55$.

Gorgeu a reproduit ces deux derniers silicates en faisant passer sur un mélange fondu de une p. de silice et de 10 p. de chlorure de manganèse, au rouge cerise, soit un courant d'hydrogène, soit un courant de gaz carbonique saturé de vapeur d'eau. On obtient d'abord le bisilicate en cristaux roses très nets, puis, l'action continuant, il se forme le silicate $\text{SiO}^3 \cdot \text{MnO}$ en beaux cristaux gris qui restent souvent mélangés avec une petite quantité de sel rose ⁽⁹⁵¹⁾.

Pour séparer les cristaux de la masse fondue, on reprend par l'eau et l'on purifie la partie insoluble en traitant par l'acide chlorhydrique, dilué de 2 vol. d'eau pour le monosilicate, dilué de 50 vol. d'eau pour le bisilicate.

Thermochimie : SiO^3 (quartz) + $\text{MnO} = \text{SiO}^3\text{Mn} + 5400^{\text{cal}}$ ⁽⁹⁰⁰⁾.

Silicate et chlorure de manganèse $\text{SiO}^3 \cdot 2\text{MnO} \cdot \text{MnCl}^2$. — Obtenu comme les silicates précédents, mais en opérant en présence d'un excès de chlorure (1 partie de SiO^3 , 20 parties de MnCl^2), il se présente en grandes lamelles à arêtes vives sans action sur la lumière polarisée. L'air sec ne l'altère pas, mais l'air humide le brunit. L'eau le décompose au contact de l'air, avec dépôt de silice et formation de bioxyde. En présence de l'eau, les acides carbonique et sulfureux le décomposent lentement mais complètement.

Le même composé prend naissance en chauffant dans un courant d'hydrogène un mélange de silicate neutre et de chlorure, ce dernier étant employé en excès.

Avec le bromure et l'iodure de manganèse, on obtient des composés tout à fait semblables ⁽⁹⁵¹⁾.

Silicates manganiques. — On ne connaît que des produits naturels. Mentionnons, par exemple, la *kleipsteinite* ⁽⁹⁵²⁾.

Bleu de manganèse. — Il s'obtient par fusion de la silice avec de l'oxyde de manganèse et du carbonate de soude en présence des bases (chaux, baryte, par exemple) dans une atmosphère oxydante. La proportion du manganèse n'influe que sur l'intensité de la couleur. En présence d'excès d'alcali, on obtient un composé vert, en présence d'un excès de silice, la couleur vire au violet. Ces combinaisons représentent peut-être des silicomanganates alcalino-terreux avec excès de base (Bong) ⁽⁹⁵³⁾.

Fluotitanate de manganèse $\text{TiF}^6\text{Mn} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il est en cristaux hexagonaux isomorphes avec le silicate correspondant ^(946 et 954).

Titanates de manganèse. — On rencontre, dans la nature, un titanate de formule TiO^3Mn , la *pyrophanite*. Bourgeois l'a reproduit en fondant de l'acide titanique avec du chlorure manganéux ⁽⁹⁵⁵⁾.

An. Ph. Chem. Pogg. 4-1-1824. — ⁽⁹⁵⁵⁾ BOURGEOIS, Chem. Centr. Bl. (1)-226-1805. — ⁽⁹⁵⁷⁾ Hic-

Hautefeuille a obtenu un titanate de formule TiO^4Mn^2 ⁽⁹⁸⁷⁾ en fondant l'acide titanique avec du chlorure ou du fluorure de manganèse en présence de chlorure de sodium.

Fluozirconates de manganèse. — $\text{ZrF}^6\text{Mn} + 5\text{H}^2\text{O}$. Il est en petits prismes rhomboïdaux obliques isomorphes du sel de magnésie. — $\text{ZrF}^4 \cdot 2\text{MnF}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Il est en prismes rhomboïdaux droits ^(958 et 916).

Fluostannate de manganèse $\text{SnF}^6\text{Mn} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se présente en petits prismes hexagonaux ⁽⁹⁵⁹⁾.

Chlorostannate de manganèse $\text{SnCl}^6\text{Mn} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Il est en cristaux rhomboédriques ⁽⁹⁶⁰⁾.

Bromostannate de manganèse $\text{SnBr}^6\text{Mn} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Le sel forme de gros cristaux faiblement colorés en jaune et très déliquescents ⁽⁹⁶²⁾.

Stannate de manganèse. — Ce sel a été signalé par Möberg ^(961a).

Chlorures de manganèse et de cæsium. — Godeffroy a signalé trois composés différents $\text{MnCl}^2 \cdot 2\text{CsCl}$; $\text{MnCl}^2 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 2,5\text{H}^2\text{O}$ et $\text{MnCl}^2 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Saunders a montré que deux composés seulement étaient définis à savoir $\text{MnCl}^2 \cdot \text{CsCl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{MnCl}^2 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Le premier sel est orthorhombique. Le second est triclinique. Les deux sels perdent toute leur eau à 105° ⁽¹¹⁹⁴⁻¹¹⁹⁵⁾.

Permanganate de cæsium MnO^4Cs . — Le sel, isomorphe de celui de potassium, se prépare par double décomposition [$\text{AgMnO}^4 + \text{CsCl}$ ou $\text{SO}^4\text{Cs}^2 + (\text{MnO}^4)^2\text{Ba}$]. Les cristaux, d'un violet très foncé, sont peu solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles à chaud ^(1196 et 1203).

Sulfates de manganèse et de cæsium $\text{SO}^4\text{Cs}^2 + \text{SO}^4\text{Mn} + 6\text{H}^2\text{O}$ ^(1197 et 1203). — C'est le sel de la série magnésienne, angle des cristaux $72^\circ, 55$. a : b : c = 0,7274 ; 1 : 0,4913.

Alun de manganèse et de cæsium $\text{SO}^4\text{Cs}^2 + (\text{SO}^4)^2\text{Mn}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Piccini a observé sa formation dans l'oxydation électrolytique d'une solution renfermant un mélange en proportion voulue de sulfate de cæsium et de sulfate manganoux. On peut l'obtenir facilement en dissolvant à la température ordinaire 5^{gr},5 d'acétate manganique dans 50^{cc} d'un mélange de 1 vol. d'acide sulfurique et 5 vol. d'eau. On ajoute à cette solution, une solution de sulfate de cæsium renfermant 5^{gr},6 de sel dissous dans 10^{cc} du mélange sulfurique précédent. Par refroidissement de la solution vers -5° , on obtient de gros cristaux rouge grenat que l'eau décompose avec dépôt de bioxyde. Les cristaux sont solu-

TEFFILLE. An. Ch. Ph. (4)-4-129-1865. — ⁽⁹⁸⁷⁾ MARIIGNAC. C. R. 50-952-1860. — ⁽⁹⁵⁹⁾ MARIIGNAC. An. Min. (5)-45-221-1859. — ⁽⁹⁶⁰⁾ TOPSØE et CHRISTENSEN. An. Ch. Ph. (5)-4-23-1874. — ^(961 a) RAYMANN et PREIS. An. Chem. Pharm. Lieb. 223-523-1884. — ^(961 a) MÖBERG. J. prakt.

bles en rouge vineux dans l'acide sulfurique dilué de 5 fois son volume d'eau; avec un acide dilué seulement de son volume d'eau, on a une solution d'un rouge violacé. L'acide chlorhydrique le dissout en brun avec formation de chlorure manganique⁽¹²⁰⁴⁻¹²⁰⁶⁾.

Fluorure de manganèse et de rubidium MnF^6Rb^3 . — Il est en tables hexagonales analogues au sel de potassium a. : c = 1 : 1,6185⁽¹¹⁹⁵⁾.

Chlorure de manganèse et de rubidium $MnCl^6Rb^3 \cdot 2H^2O$ ⁽¹¹⁹⁴⁻¹¹⁹⁸⁾. — Il s'obtient en mélangeant des solutions concentrées de chlorure de manganèse et de chlorure de rubidium dans l'acide chlorhydrique concentré. Le sel renferme $2H^2O$ et non $3H^2O$, comme l'avait signalé Godeffroy. Chauffé à 110° , il perd toute son eau.

Il n'est pas déliquescent et se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. La solution, d'après Godeffroy, laisserait déposer le sel anhydre. Les cristaux sont tricliniques.

Permanganate de rubidium MnO^4Rb . — Il s'obtient par double décomposition entre le sulfate de rubidium et le permanganate de baryte. Le sel est tout à fait semblable à celui de potassium⁽¹¹⁹⁶⁾.

Sulfates de manganèse et de rubidium. — On a signalé les deux composés anhydres : $SO^4Mn + SO^4Rb^3$ et $2SO^4Mn + SO^4Rb^3$ ⁽¹²⁰¹⁾.

— $SO^4Rb^3 + SO^4Mn + 6H^2O$. Il se dépose des solutions de ses deux constituants en cristaux roses très pâles. $D_{15} = 2,49$. $N_v = 1,48091$. C'est le sel double de la série magnésienne, a : b : c = 0,7582 : 1 : 0,4958⁽¹¹⁹⁷⁻¹¹⁹⁸⁾. Angle des cristaux $74^{\circ}5'$.

— $SO^4Rb^3 \cdot SO^4Mn + 2H^2O$ ⁽¹¹⁹⁹⁻¹²⁰¹⁾. Ce sel se forme lorsqu'on évapore à $60-70^{\circ}$ une solution contenant molécules égales des deux constituants. Il se dépose d'abord des cristaux du sel double ci-dessous, puis des cristaux roses du sel $SO^4Rb^3SO^4Mn \cdot 2H^2O$. $D = 2,980$.

Alun de manganèse et de rubidium $(SO^4)^3Mn^2 + SO^4Rb^3 + 24H^2O$. — Christensen l'a obtenu par dissolution de l'acétate manganique dans l'acide sulfurique et addition de sulfate de rubidium⁽¹¹⁷³⁾.

On opère comme pour le sel de cæsium en partant des proportions :

$SO^4Rb^3 \cdot 2^{gr}, 66$.	}	Mélange sulfurique.	50 ^{cc}
		Acétate manganique.	5 ^{gr}, 56}

Fluorures de manganèse et de potassium⁽⁹⁶²⁻⁹⁶⁴⁾. — Mn^2F^6 . $4KF \cdot 2H^2O$. — On l'obtient soit en dissolvant le sesquioxyde de manganèse dans l'acide fluorhydrique et précipitant la dissolution par addition de fluorure de potassium, soit en chauffant au bec Bunsen, un mélange

Chem. (1)-28-250-1828. — ⁽⁹⁶²⁾ NICKLÉS. C. R. 65-107-1867; An. Ch. Ph. (4)-5-161-1865. — ⁽⁹⁶³⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-35-57-1887; 34-41-1886. — ⁽⁹⁶⁴⁾ WEINLAND et LACHEN-

de bioxyde de manganèse et de fluorhydrate de fluorure de potassium. L'acide oxalique, en solution, le dissout à froid en se colorant en brun; à chaud, il y a oxydation et dégagement de gaz carbonique.

Le sel ne perd pas d'eau à 100°; il se dissout en brun dans l'acide chlorhydrique, en rouge jaune dans l'acide azotique, en améthyste dans l'acide sulfurique, en rouge violet dans l'acide phosphorique.

— $\text{MnF}^4 \cdot 2\text{KF}$. — Les combinaisons de ce type ont été signalées par Nicklès; leur existence, mise en doute par Christensen⁽⁹⁶⁵⁾, a été confirmée par Weinland et Lauenstein⁽⁹⁶⁴⁾.

On obtient le composé $\text{MnF}^4 \cdot 2\text{KF}$ par dissolution du permanganate dans l'acide fluorhydrique à 40 pour 100. La liqueur violette, ainsi obtenue, laisse déposer par concentration une poudre brune microcristalline formée de tables hexagonales. $a : c = 1 : 1,6414$.

Chlorures de manganèse et de potassium — $\text{MnCl}^2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁹⁶³⁻⁹⁶⁶⁾. — On l'obtient en petits cristaux blancs tricliniques en laissant refroidir une solution chaude de chlorure de manganèse additionnée de chlorure de potassium.

— $\text{MnCl}^2 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}^2\text{O}$ ⁽⁹⁶⁷⁻⁹⁶⁸⁾. — Il s'obtient en précipitant, par addition de chlorure alcalin, la dissolution brune obtenue par dissolution du bioxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique à froid. Chauffé dans un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique, le sel se décompose avec perte de chlore.

— $\text{MnCl}^4 \cdot 2\text{KCl}$ ⁽⁹⁶⁹⁾. — $\text{MnCl}^4 \cdot \text{MnCl}^2 \cdot 5\text{KCl}$ ⁽⁹⁶⁹⁾. — Ces deux composés prennent naissance en dissolvant le permanganate de potasse dans l'acide acétique et traitant la solution brune, ainsi obtenue, par le gaz chlorhydrique, à basse température.

L'action directe du gaz chlorhydrique fournit $\text{MnCl}^4 \cdot 2\text{KCl}$; si, avant de faire passer le gaz chlorhydrique, on ajoute de l'acétate de potasse, on obtient $\text{MnCl}^4 \cdot \text{MnCl}^2 \cdot 5\text{KCl}$. En prolongeant l'action de l'hydracide, on arrive finalement au composé $\text{MnCl}^3 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}^2\text{O}$.

— $\text{Mn}^2\text{OF}^4 \cdot 4\text{KF}$. — $\text{MnOF}^3 \cdot 2\text{KCl}$. — Ces deux combinaisons ont été isolées par Nicklès⁽⁹⁶³⁾.

MANGANITES DE POTASSIUM

Les manganites les mieux connus sont ceux préparés par voie sèche et signalés par Rousseau⁽⁹⁷⁰⁾. En décomposant, sous l'action de la chaleur, en présence ou non de fondants alcalins, le manganate de potasse, ce savant a obtenu une série de manganites bien cristallisés. En épuisant le résidu de la décomposition par l'eau, il reste des sels anhydres ou hydratés suivant qu'on a opéré en l'absence ou en présence de fondant (voyez aussi acide manganeux).

STEIN. Z. anorg. Chem. **20**-40-1890. — ⁽⁵⁰⁵⁾ SAUNDERS. Am. Chem. J. **14**-127-1892. — ⁽⁹⁶⁶⁾ MÜGGE. Chem. Centr. Bl. **1**-794-1895. — ⁽⁹⁶⁷⁾ RICE. J. Chem. Soc. **73**-258-1898. — ⁽⁹⁶⁸⁾ NEUMANN. Monatsb. Chem. **15**-480-1894. — ⁽⁹⁶⁹⁾ MEYER et BEST. Z. anorg. Chem. **22**-169-1899-1900. — ⁽⁹⁷⁰⁾ ROUSSEAU. C. R. **104**-786 et 1796-1887; **114**-72-1892. — ⁽⁹⁷¹⁾ RAM-

Vers 600°, il se forme $K^2O \cdot 16MnO^2 \cdot 6H^2O$; entre 700° et 800° : $K^2O \cdot 8MnO^2 \cdot 5H^2O$; entre 800-1000°, réapparaît le composé $K^2O \cdot 16MnO^2 \cdot 6H^2O$. Au rouge orange, on obtient $K^2O \cdot 52MnO^2 \cdot 10H^2O$. Si l'on opère en présence de vapeur d'eau, la décomposition du manganate est rendue plus facile et l'on obtient successivement au rouge sombre $7MnO^2 \cdot K^2O$, puis $8MnO^2 \cdot K^2O$; vers 800° on a $10MnO^2 \cdot K^2O$ et, à 1000°, $12MnO^2 \cdot K^2O$.

Tous les manganites hydratés deviennent anhydres lorsqu'on les chauffe entre 130 et 200°. Rammelsberg⁽⁹⁷¹⁾ a mentionné également la formation d'un manganite $2MnO^2 \cdot K^2O$ comme résidu de décomposition sous l'action de la chaleur, du permanganate.

Parmi les manganites obtenus par voie humide, les uns résultent de l'oxydation en présence d'alcali, de sels manganoux, les autres de la réduction du permanganate de potasse. L'un des mieux étudiés est le manganite $Mn^4O^{10}K^2$ (ou $8MnO^2 \cdot K^2O \cdot 5H^2O$). Morawski et Strugl⁽⁹⁷²⁾ l'ont obtenu d'une façon constante par réduction du permanganate au moyen du sulfocyanate ou de l'alcool en liqueur neutre. La réduction par la glycérine conduit au même résultat. Ce composé est du même type que le manganite de Rammelsberg $2MnO^2 \cdot K^2O$, ce dernier représentant un sel neutre $Mn^4O^{10}K^4$, tandis que le sel de Morawski et Strugl serait le sel acide. Lorsqu'on traite par l'eau le sel de Rammelsberg, on n'obtient pas de pentamanganite $5MnO^2 \cdot K^2O$, mais le sel acide $Mn^4O^{10}K^2$.

Solstein a obtenu le même manganite par l'action de l'iode sur le permanganate et Gläser est arrivé au même résultat en remplaçant l'iode par l'hyposulfite. L'existence de ce manganite est, par contre, contestée par Wright et Menke^(973 à 975-1122). Les manganites signalés par Gorgeu sont assez nombreux. Le plus important est le pentamanganite $5MnO^2 \cdot K^2O$ (comp. ci-dessus)⁽⁹⁷⁶⁾ obtenu par l'action du gaz carbonique sur les solutions alcalines de manganate. En abandonnant du bioxyde hydraté au contact d'une solution de potasse étendue, le bioxyde s'empare d'une partie de la base et se transforme en manganite $15MnO^2 \cdot K^2O + aq.$ ⁽⁹⁷⁷⁾.

Manganites de manganèse et de potassium (voyez acide manganoux).

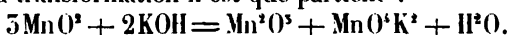
MANGANATE DE POTASSIUM $MnO^4K^2 = 197,5$ (Mn : 27,87; O : 52,42; K : 39,68).

Le manganate de potassium a été signalé par Scheele et la transformation réciproque du manganate vert en manganate rouge a été l'objet de nombreux travaux.

PRÉPARATION. — On l'obtient en chauffant à l'air un oxyde de manganèse avec de la potasse caustique ou carbonatée. L'addition au mélange d'un oxydant, tel que nitrate ou chlorate, aide considérablement la transformation. La présence de l'oxygène ou des oxydants n'est pas indispen-

MELSBERG. Ber. Chem. Gesell. **8**-252-1875. — ⁽⁹⁷²⁾ MORAWSKI et STRUGL. J. prakt. Chem. (2)-**18**-78 et 96-1878. — ⁽⁹⁷³⁾ SOLSTEIN. Pharm. Zeit. **32**-659-1887. — ⁽⁹⁷⁴⁾ GLÄSER. Monatsh. Chem. **7**-651-1886. — ⁽⁹⁷⁵⁾ WRIGHT et MENKE. J. Chem. Soc. **37**-22-1880. — ⁽⁹⁷⁶⁾ GORGEU. An. Ch. Ph. (5)-**66**-157 et 58-1862; C. R. **84**-77-1877. — ⁽⁹⁷⁷⁾ Post. Ber. Chem. Gesell. **13**-

sable à la production de manganate, si l'on emploie le bioxyde; mais, dans ce cas, la transformation n'est que partielle :



Dans les laboratoires, la préparation peut se faire facilement en chauffant graduellement, au rouge, un mélange de 2 parties de bioxyde finement pulvérisé, une partie de chlorate de potasse et 2 parties de soude caustique dissous dans le minimum d'eau. La masse, reprise par l'eau et abandonnée dans le vide, fournit des cristaux de manganate. Industriellement, on oxyde par l'oxygène atmosphérique le mélange fondu de bioxyde et de carbonate alcalin ^(978 à 983).

PROPRIÉTÉS. — Le manganate de potassium est en cristaux rhombiques d'un vert noirâtre, isomorphes des sulfate, séléniaté, et chromate correspondants ⁽⁹⁸⁴⁻⁹⁸⁵⁾. Ses solutions aqueuses se décomposent lentement avec formation de permanganate et dépôt de manganite de manganèse. La décomposition se trouve limitée par la présence dans la liqueur d'un excès d'alcali caustique. Tous les acides non réducteurs, y compris l'acide carbonique, déterminent la même transformation ⁽⁹⁸⁶⁻⁹⁸⁷⁾. Ses solutions se comportent vis-à-vis de l'eau oxygénée comme les solutions de permanganate.

Chauffé vers 500°, dans un courant de vapeur d'eau, le manganate se dédouble en bioxyde, alcali et oxygène; le mélange de bioxyde et d'alcali ainsi obtenu, chauffé dans un courant d'air sec, se transforme à nouveau en manganate vert. Les deux réactions ont été proposées pour l'extraction de l'oxygène de l'air ^(988 à 990).

En présence de l'eau, le soufre donne de l'hyposulfite et de l'hydrogène sulfuré : le manganèse est réduit à l'état de sesquioxyde ⁽⁹⁹¹⁾. En présence de l'ammoniaque, les solutions de sels ammoniacaux transforment le manganate en permanganate.



Doyer et van Cleeff ont étudié l'action des sels ammoniacaux sur le manganate et sa transformation en permanganate ^(993 a).

Le sulfure de carbone donne avec le manganate, du gaz carbonique et des sulfures (Müller) ⁽⁹⁹⁵⁾.

PERMANGANATE DE POTASSIUM $\text{MnO}^4\text{K} = 158,15$ (Mn : 54,78 ; O : 40,47 ; K : 24,75)

Il a été signalé par Scheele, et la facilité avec laquelle ses solutions, d'un rouge violacé très intense, virent au vert, lui ont valu d'attirer l'attention de nombreux chimistes. Les méthodes de préparation consistent

53-1880. — ⁽⁹⁷⁸⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-287-1852. — ⁽⁹⁷⁹⁾ CHEVILLOT et EDWARDS. An. Ch. Ph. (2)-**4**-290-1817. — ⁽⁹⁸⁰⁾ BÉCHAMP. An. Ch. Ph. (3)-**57**-205-1850. — ⁽⁹⁸¹⁾ BEKETOFF. B. Soc. Ch. **1**-45-1859. — ⁽⁹⁸²⁾ ELLIOT et STORER. Jahresb. 261-1861. — ⁽⁹⁸³⁾ FROMBERG. J. Chem. Ph. Schweig. **41**-257-1824. — ⁽⁹⁸⁴⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-287-1852. — ⁽⁹⁸⁵⁾ SWENGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **91**-46-1854. — ⁽⁹⁸⁶⁾ MULDER. Jahresb. 581-1858. — ⁽⁹⁸⁷⁾ BROCK et HURTER. J. Chem. Soc. Ind. **13**-504-1894. — ⁽⁹⁸⁸⁾ DUTREMBLAY et LUGAN. J. Pharm. Ch. (6)-**6**-592-1897. — ⁽⁹⁸⁹⁾ TESSIÉ DU MOTHAY. J. Pharm. Ch. (4)-**7**-49-1868. — ⁽⁹⁹⁰⁾ WEPPEX. Ar. der Pharm. (2)-**194**-75-1870. — ⁽⁹⁹¹⁾ SENDERENS. B. Soc. Ch.

[V THOMAS.]

en général à décomposer les solutions de manganate en présence d'acide ou simplement par une ébullition prolongée^(979 et 994 à 1000). Comme acide, on emploie de préférence le gaz carbonique. Städelér⁽⁹⁸⁵⁾ a recommandé d'effectuer la transformation au moyen du chlore gazeux.

Pearsall attribue, à la formation du permanganate, la coloration rouge cramoisi que prennent les sels de manganèse en solution lorsqu'on les traite dans certaines conditions par le chlore et les alcalis^(1001, 1002 à 1026). L'électrolyse des solutions très acides des sels manganoux fournit aussi de l'acide permanganique; en liqueur alcaline, les permanganates ne se produisent qu'en faisant usage d'anode en manganèse (ou alliage de manganèse). L'électrolyse d'une solution alcaline, renfermant du bioxyde en suspension, ne donne pas de permanganate^(1009 à 1012).

Préparation. — Pour le préparer en quantité notable, on peut suivre les indications de Béchamp. On prend : 10 parties MnO^2 pulvérisé, 12 parties KOH caustique fondue. On ajoute de l'eau de façon à en faire une pâte au feu. On dessèche ensuite rapidement en remuant le mélange avec une spatule de fer de façon à obtenir de petits fragments poreux.

Le mélange, placé dans une cornue de grès, est ensuite chauffé au rouge sombre dans un courant d'oxygène. La masse, reprise par l'eau, contient du manganate et du permanganate. On fait alors passer dans la solution un courant de gaz carbonique. On laisse déposer 24 heures et l'on fait évaporer rapidement la solution. Pour un kilogramme de bioxyde, on obtient de 550 à 400 grammes de permanganate.

Industriellement, on tend maintenant à le produire par oxydation électrolytique des solutions de manganate^(1013 à 1015).

Formule du permanganate. — La formule MnO^4K pour le permanganate de potassium, aujourd'hui hors de doute, a été longtemps discutée, certains auteurs voulant le considérer comme un bimanganate de formule MnO^4KH ⁽¹⁰¹⁶⁻¹⁰²⁵⁾.

Propriétés physiques. — Le permanganate de potassium est en pris-

- (5)-7-511-1892. — ⁽⁹⁹²⁾ RETGERS. Rec. Pays-Bas. **10**-1-1891. — ⁽⁹⁹³⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-404-1866. — ^(993 a) DOYER et VAN CLEEFF. Rec. Trav. Ch. P. B. **20**-198-1901. — ⁽⁹⁹⁴⁾ GREGORY. An. Chem. Pharm. Lieb. **15**-257-1859. — ⁽⁹⁹⁵⁾ STÄDELER. J. prakt. Chem. **103**-107-1868. — ⁽⁹⁹⁶⁾ BÉCHAMP. An. Ch. Ph. (5) **57**-295-1859. — ⁽⁹⁹⁷⁾ GRÖGER. J. prakt. Chem. **96**-169-1865. — ⁽⁹⁹⁹⁾ FORSCHAMMER. Dissertation. De manganò Hafnia, 1820. — ⁽¹⁰⁰⁰⁾ STICHT. Wittstein's Vierteljahreschrift. **15**-559-1866. — ⁽¹⁰⁰¹⁾ PEARSALL. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-622-1852. — ⁽¹⁰⁰²⁾ MAX MULLER. Quaterly J. **22**-252-1869; Quaterly J. **17**-261-1864. — ⁽¹⁰⁰³⁾ PHILIP. Ph. Mag. and Annals **1**-515-1827. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ TURNER. Quaterly J. (nouvelle série) **3**-254-1865. — ⁽¹⁰⁰⁵⁾ KANE. Quaterly J. (nouvelle série) **4**-286-1866. — ⁽¹⁰⁰⁶⁾ MONS. Quaterly J. (nouvelle série) **9**-409-1871. — ⁽¹⁰⁰⁷⁾ RIVOT, BEUDANT et DAGUIN. An. Min. (5) **4**-250-1853. — ⁽¹⁰⁰⁸⁾ FOSTER. Chem. N. **39**-151-1870. — ⁽¹⁰⁰⁹⁾ ELBS. Z. Elektr. **7**-260-1900. — ⁽¹⁰¹⁰⁾ LORENZ. Z. anorg. Chem. **12**-595-1896. — ⁽¹⁰¹¹⁾ SKIRROW. Z. anorg. Chem. **33**-25-1902. — ⁽¹⁰¹²⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2) **34**-41-1886. — ⁽¹⁰¹³⁾ Chemische Fabrik und Actien. Brevet allemand 28782-1884. — ⁽¹⁰¹⁴⁾ Salzbergwerk neu Strassfurt. Brevet allemand 101710-1898. — ⁽¹⁰¹⁵⁾ GRINER. Brevet français 500951-1900. — ⁽¹⁰¹⁶⁾ PHIPSON. C. R. **50**-694-1860. — ⁽¹⁰¹⁷⁾ TERREIL. B. Soc. Chim. **40**-42-1862. — ⁽¹⁰¹⁸⁾ MACIUCA. C. R. **51**-140-1860. — ⁽¹⁰¹⁹⁾ MAUMÈNE. C. R. **79**-177-1874. — ⁽¹⁰²⁰⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **2**-10-1824. — ⁽¹⁰²¹⁾ BRAD BRY. Chem. N. **59**-145, 125, 156 et 149-1880. — ⁽¹⁰²²⁾ BRÉDIG. Z. ph. Chem. **12**-253-1895. — ⁽¹⁰²³⁾ FRANK. Z. ph. Chem. **16**-475-1895. — ⁽¹⁰²⁴⁾ CROFTS. J. Chem. Soc. **73**-595-1898. — ⁽¹⁰²⁵⁾ PERSONN.

mes rhombiques, dichroïques, isomorphes de ceux de perchlorate de potassium (¹⁰²⁶ à ¹⁰²⁸), perdant rapidement leur éclat à l'air. $D = 2,71$. Le sel est anhydre et peu soluble dans l'eau qu'il colore en rouge violacé très intense (¹⁰⁵⁷). La coloration des cristaux et celle des solutions ont été étudiées au point de vue physique par de nombreux auteurs : le spectre d'absorption en solution aqueuse est identique au spectre de l'acide permanganique. La dispersion anormale a été étudiée par Soret et par Kundt (¹⁰²⁹⁻¹⁰³⁶ et ¹⁰⁴¹). Le permanganate est très soluble dans l'ammoniac liquéfié (¹⁰³⁸⁻¹⁰³⁹), soluble aussi dans l'acétone (¹⁰⁵⁷). La chaleur spécifique du sel solide est 0,179 (¹⁰⁴⁰). La conductibilité électrique des solutions a été étudiée par Bredig, Franke et Legrand (¹⁰⁴² à ¹⁰⁴⁴ et ^{1022, 1023}). Jones et Douglas ont étudié la dissociation des solutions de permanganate (^{1140 a}).

Sous l'action de la chaleur, il se décompose avec formation de manganate et de bioxyde :



Propriétés chimiques. — Le permanganate est un composé très facilement réductible. Les cristaux ne perdent leur éclat par simple exposition à l'air que par suite d'une réduction superficielle. Les alcalis, lorsqu'ils sont purs, le réduisent à l'ébullition avec dégagement d'oxygène : $2\text{MnO}^4\text{K} + 2\text{KOH} = 2\text{MnO}^4\text{K}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{O}$.

La réduction s'opère très bien avec les lessives de potasse de densité 1,55. Cette réduction, à l'état de manganate vert, se produit à froid, en milieu neutre ou alcalin, avec toutes les *matières réductrices peu énergiques*, alcalis impurs, papier, trace d'hyposulfite, sucre, gomme, alcool, amidon, ferrocyanure, sulfocyanate, etc. (¹⁰²⁵ et ¹⁰⁴⁷ à ¹⁰⁵⁴).

Dans la majorité des cas, la réduction est plus avancée. Le plus souvent, en liqueur acide, le permanganate cède 2,5 atomes d'oxygène en se réduisant à l'état de protoxyde; en liqueur neutre, il cède 1,5 atome d'oxygène et se transforme en bioxyde ou en manganate de potassium $\text{Mn}^4\text{O}^{10}\text{KII}^5$. (¹⁰⁵⁵).



et L'HERMITTE. J. Pharm. Ch. (5)-**19**-115-1851. — (¹⁰²⁶) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **27**-627 et 698-1866. — (¹⁰²⁷) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-160-1866. — (¹⁰²⁸) GROTH. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-195-1868. — (¹⁰²⁹) BRÜCKE. J. prakt. Chem. **88**-486-1865. — (¹⁰³⁰) WULFF. Pharm. Zeit. **32**-564-1887. — (¹⁰³¹) WIEDEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **151**-625-1874. — (¹⁰³²) STÖCKE. Ph. Mag. (4)-**6**-455-1855. — (¹⁰³³) SORÉT. An. Ph. Chem. Pogg. **143**-525-1871. — (¹⁰³⁴) KUNDT. An. Ph. Chem. Pogg. **145**-67-1872. — (¹⁰³⁶) MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-355-1866. — (¹⁰³⁷) EIDMANN. Dissertation Inaugurale. Giessen, 1899. — (¹⁰³⁸) MOISSAN. Ann. Ch. Ph. (7)-**6**-428-1895. — (¹⁰³⁹) GORE. Proc. Roy. Soc. **24**-140-1875. — (¹⁰⁴⁰) KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. **3**-290-1864-65. — (^{1040 a}) JONES et DOUGLAS. Amer. Chem. J. **26**-428-1901. — (¹⁰⁴¹) CONROY. Ph. Mag. (5)-**6**-454-1878. — (^{1141 a}) MOISSAN et SMILES. C. R. **134**-1552-1902. — (¹⁰⁴²) BREDIG. Z. ph. Chem. **13**-217-1894; C. R. **126**-1269-1898. — (¹⁰⁴³) LÖWEN. Z. ph. Chem. **17**-576-1895. — (¹⁰⁴⁴) LEGRAND. C. R. **126**-1025-1898. — (¹⁰⁴⁵) RÜDORFF. Z. anorg. Chem. **27**-58-1901. — (¹⁰⁴⁶) BÖTTGER. J. prakt. Chem. **103**-516-1868. — (¹⁰⁴⁷) THÉNARD. C. R. **42**-582-1856. — (¹⁰⁴⁸) LEBOLDT. J. prakt. Chem. **77**-515-1859. — (¹⁰⁴⁹) ASCHOFF. An. Ph. Chem. Pogg. **144**-217-1860. — (¹⁰⁵⁰) JOLLES. Pharm. Centralhalle **28**-520-1887. — (¹⁰⁵¹) BOHLIG. Z. anal. Chem. **9**-277-1870. — (¹⁰⁵²) MOHR. Z. anal. Chem. **9**-45-1870. — (¹⁰⁵³) BÖTTGER. J. prakt. Chem. (2)-**2**-155-1870. — (¹⁰⁵⁴) PHILIPPS.

[V. THOMAS.]

Il est par suite d'un usage courant en analyse volumétrique. Ses solutions cependant ne se conservent pas bien et baissent de titre lentement (^{1056 à 1059}). La lumière paraît avoir une influence marquée sur l'abaissement du titre, malgré le dire de certains auteurs qui l'attribuent exclusivement à la décomposition catalytique du permanganate au contact du bioxyde de manganèse que peut contenir la solution. Il nous suffira de rappeler ici son emploi pour le titrage des sels ferreux (^{1060 à 1066}), de l'acide oxalique et des oxalates (^{1061 à 1063, 1065, 1067 1071 et 1072}), des iodures (^{1073 à 1075}), des acides arsénieux et antimonieux (^{1076 à 1079}), des nitrites (^{1080 à 1082}), de l'hydroxylamine (¹⁰⁸³), de l'hydrazine (^{1085 a-1085 b}), de l'acide phosphoreux et des phosphites (¹⁰⁸⁴), de l'oxyde de chrome (¹⁰⁸⁵⁻¹⁰⁸⁶), de l'oxyde de molybdène Mo_2O_5 (¹⁰⁸⁷), de l'oxyde de vanadium V_2O_4 (¹⁰⁸⁸⁻¹⁰⁸⁹), des sels cuivreux (¹⁰⁹⁰), du bioxyde d'azote (¹⁰⁹¹), des sels manganeux (voy. dosage du manganèse), des sels thalleux (¹⁰⁹²), etc.

Avec les bioxydes alcalins et l'eau oxygénée, on obtient un dégagement d'oxygène, celui-ci provenant, en milieu sulfurique, moitié du peroxyde, moitié du permanganate. La réaction est intéressante en ce que le dégagement n'apparaît qu'à partir d'une certaine température. A basse température, dans des mélanges réfrigérants par exemple, il n'y a pas de dégagement gazeux, ce qui a conduit quelques auteurs à admettre dans ces solutions l'existence d'un peroxyde d'hydrogène (^{1093 à 1105}). De cette

- Ber. Chem. Gesell. **8**-252-1875. — ¹⁰⁶⁵ GLASER. Monatsb. Chem. **6**-529-1885: **7**-651-1886. — ¹⁰⁶⁶ MULDER. Jahresh. **581**-1888. — ¹⁰⁶⁷ SMAND. Chem. Centr. Bl. **756**-1885. — ¹⁰⁶⁸ COHEN. J. Soc. Chem. Ind. **9**-17-1890. — ¹⁰⁶⁹ GRÜTZNER. Ar. der Pharm. **230**-521-1892. — ¹⁰⁶⁰ MARGUERITE. An. Ch. Ph. **5**-**18**-244-1846. — ¹⁰⁶¹ LÖWENTHAL et LENSSEN. Z. anal. Chem. **1**-529-1862. — ¹⁰⁶² KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **418**-48: **119**-225-1865. — ¹⁰⁶³ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **213**-502-1882. — ¹⁰⁶⁴ KRATZWIG et CONNETTEY. Ber. Chem. Gesell. **16**-1554-1885. — ¹⁰⁶⁵ VOHLARD. An. Chem. Pharm. Lieb. **198**-557-1879. — ¹⁰⁶⁶ WAGNER. Z. ph. Chem. **28**-55-1899. — ¹⁰⁶⁷ GOOD et PETERS. Am. J. Sc. **3**-**7**-461-1899. — ¹⁰⁶⁸ LEEDS. Chem. N. **39**-18-1879. — ¹⁰⁶⁹ BERTHELOT. B. Soc. Ch. **2**-**21**-58-1874. — ¹⁰⁷⁰ HEMPEL. Thèse. Lausanne, 1855. — ¹⁰⁷¹ EHRNFELD. Z. anorg. Ch. **33**-117-1902. — ¹⁰⁷² SCHÖNK. Z. anal. Chem. **18**-140-1879. — ¹⁰⁷³ ESPENSCHILD. An. Chem. Pharm. Lieb. **114**-255-1860. — ¹⁰⁷⁴ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **120**-54-1861. — ¹⁰⁷⁵ BUSSY. J. Pharm. Ch. **12**-521-1847. — ¹⁰⁷⁷ REICHARD. Chem. Zeit. **23**-801-1899. — ¹⁰⁷⁸ GEYARD. B. Soc. Ch. **2**-4-89-1864. — ¹⁰⁷⁹ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **418**-17-1865. — ¹⁰⁸⁰ PÉAN DE SAINT-GILLE. An. Ch. Ph. (5)-**55**-574-1859. — ¹⁰⁸¹ FELDHAUS. Z. anal. Chem. **1**-426-1862. — ¹⁰⁸² KUBEL. J. prakt. Chem. **102**-255-1867. — ¹⁰⁸³ MEYERINGO. Ber. Chem. Gesell. **10**-1940-1877. — ^{1085 a} W. HERZ. Ber. Chem. Gesell. **35**-949-1902. — ^{1085 b} ORLOF. Jour. Soc. Phys. Ch. R. **34**-449-1902. — ¹⁰⁸⁴ KÜHLING. Ber. Chem. Gesell. **33**-2924-1900. — ¹⁰⁸⁵ DONATH. Ber. Chem. Gesell. **14**-982-1881. — ¹⁰⁸⁶ REYNOSO. An. Ch. Ph. **5**-**33**-524-1851. — ¹⁰⁸⁷ MACAGNO. Gazzet. ch. ital. **4**-567-1874. — ¹⁰⁸⁸ GERLAND. Ber. Chem. Gesell. **10**-1515-1877. — ¹⁰⁸⁹ FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. **23**-555-1890. — ¹⁰⁹⁰ GAVEN et HILL. J. Soc. Chem. Ind. **17**-124-1898: **16**-981-1897. — ¹⁰⁹¹ MORSE et LINA. Am. Chem. J. **8**-274-1886. — ¹⁰⁹² WILLM. An. Ch. Ph. **4**-**5**-5-1895. — ¹⁰⁹³ POLACK. Ber. Chem. Gesell. **27**-1051-1894. — ¹⁰⁹⁴ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. **77**-276-1859. — ¹⁰⁹⁵ VELTZIEN. C. R. **62**-642-1866. — ¹⁰⁹⁶ SWIOSTKOWSKY. An. Chem. Pharm. Lieb. **141**-205-1867. — ^{1096 a} W. RAMSAY. J. Chem. Soc. **79**-1524-1901. — ¹⁰⁹⁷ THÉNARD. C. R. **75**-177-1872. — ¹⁰⁹⁸ BERTHELOT. C. R. **90**-656-1880. — ¹⁰⁹⁹ ENGEL. B. Soc. Ch. **5**-6-17-1891. — ¹¹⁰⁰ BACH. Ber. Chem. Gesell. **33**-1506-1900: **35**-158-1902. — ¹¹⁰¹ CLEVER. Ber. Chem. Gesell. **33**-1506-1900. — ¹¹⁰² BAYER et VILGIGER. Ber. Chem. Gesell. **33**-2488-1900. — ¹¹⁰³ MARTINON. B. Soc. Ch. **43**-555-1885. — ¹¹⁰⁴ GORGER. C. R. **110**-958-1890; B. Soc. Ch. **5**-3-401-1890. — ¹¹⁰⁵ BRODIE. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-518-1865. — ^{1105 a} SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-162-1849. — ^{1105 b} MORSE. B. Chem. Gesell. **30**-48-1896. —

décomposition catalytique du permanganate par l'eau oxygénée et les bioxydes alcalins, on doit rapprocher l'action qu'exercent sur les solutions de permanganate, certains bioxydes, celui de manganèse par exemple. Toutefois la réaction est ici fort complexe. Avec le bioxyde de manganèse, le dégagement d'oxygène provient exclusivement du permanganate si celui-ci est en excès. La vitesse de décomposition dépend à la fois de la température, de la quantité de bioxyde employée et de l'acidité de la liqueur.

Avec le bioxyde de plomb en présence d'acide azotique, on peut, dans des conditions déterminées, arriver à précipiter complètement tout le manganèse à l'état de bioxyde :



Cette décomposition permet d'expliquer pourquoi il est nécessaire, pour rechercher le manganèse d'après la réaction de Crum, d'opérer avec un grand excès de bioxyde de plomb et des quantités très faibles de manganèse (^{1105 a, b, c, d, e, f}) (⁵³¹).

La plupart des corps simples, susceptibles de se combiner à l'oxygène décomposent le permanganate soit à froid, par simple broyage avec les corps solides, soit à chaud et souvent avec dégagement de chaleur et de lumière. Ainsi réagissent l'hydrogène, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le carbone. L'acide chlorhydrique liquéfié détermine le boursoufflement des cristaux de permanganate sans les dissoudre; le résidu de l'attaque ne colore plus l'eau (Gore) (¹¹⁰⁶). L'acide gazeux est décomposé à froid avec production d'eau, de chlore et de chlorures métalliques (W. Thomas) (¹¹⁰⁷).

En présence de l'eau, on observe des oxydations analogues, mais cependant moins violentes. L'hydrogène est brûlé (¹¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁹) avec formation d'eau; l'iode donne de l'acide iodique (^{1110 à 1112}). L'acide chlorhydrique aqueux fournit un dégagement régulier de chlore, sans trace de peroxyde (C. Grøebe) (^{1112 a}). Le peroxyde de chlore donne du chlorate avec dépôt de bioxyde (Furst) (¹¹¹⁵). Le soufre, comme du reste tous ses composés inférieurs d'oxydation sont convertis en sulfate. Dans certaines conditions, suivant certains auteurs, il se formerait aussi des dithionates. Les sulfures donnent de l'oxyde ou du sulfate avec ou sans dépôt de soufre, suivant les conditions de l'expérience. D'après Alander, les hyposulfites donnent, à côté de sulfates, de petites quantités de tétrathionat: (^{1110 a}). Toutefois, d'après Péan de Saint-Gille (¹¹¹⁰), les dithionates ne seraient pas attaqués. L'hydrogène sulfuré donne un dépôt de soufre (¹¹¹⁴). D'une façon générale, l'oxydation paraît plus facile en liqueur alcaline

^{1105 c}; MORSE, HOPKINS et WALKER. Amer. Chem. J. **18**-401-1896. — (^{1105 d}; MORSE et REESE Amer. Chem. J. **20**-521-1898. — (^{1105 e}) MEYER et HERTZ. Ber. Chem. Gesell. **29**-2828-1896. — ^{1105 f} ALLEN. Dissertation. Baltimore, 1892. — (¹¹⁰⁶) GORE. Ph. Mag. (4)-**29**-546-1865. — ¹¹⁰⁷; W. THOMAS. J. Chem. Soc. **33**-567-1878. — (¹¹⁰⁸) JONES. J. Chem. Soc. **33**-95-1878. — ¹¹⁰⁹; WANKLYN et COOPER. Ph. Mag. (5)-**6**-288-1878. — (¹¹¹⁰) PÉAN DE SAINT-GILLES. An. Ch. Ph. (5)-**55**-374-1859. — (^{1110 a}) ALANDER. Z. anal. Ch. **40**-574-1901. — (¹¹¹¹) LONGI et BONA-

qu'en liqueur acide. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne du sulfure rose de manganèse (¹¹¹⁰⁻¹¹¹¹, ^{1115 à 1125} et ¹⁰⁵³). L'acide de Caro, lorsqu'il est pur, ne décompose pas le permanganate. Les solutions possèdent un pouvoir oxydant remarquable. En dissolvant, par exemple, 2 grammes de persulfate de potassium, 8 grammes d'acide sulfurique concentré, versant après quelques minutes sur de la glace pilée, diluant à 40-50°, et ajoutant du permanganate en solution jusqu'à coloration violette très accentuée, on obtient une liqueur qui est décolorée instantanément par le benzène, les acides phtalique et adipique (^{1111 a}).

L'acide tellureux passe à l'état d'acide tellurique, et le bioxyde formé reste en dissolution dans la liqueur (¹¹²⁶⁻¹¹²⁷). L'ammoniaque et ses sels fournissent des produits d'oxydation complexes. Il se produit un dégagement d'azote, en même temps que se forme du nitrite qu'un excès de permanganate transforme en nitrate de potasse (¹¹²⁸, ^{1129 a à 1133} et ^{1108 a}).

L'oxyde azoteux est sans action sur les solutions de permanganate (¹¹²⁸ et ¹¹⁰⁹); l'oxyde azotique, en liqueur neutre ou acide, se transforme en nitrate (¹¹³⁵). Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine sont rapidement attaqués (¹¹³⁵). L'hydrogène phosphoré est successivement brûlé à l'état de phosphite, puis de phosphate (¹¹⁰⁸). Les hypophosphates passent à l'état de phosphates (Salzer) (¹¹³⁶). L'hydrogène arsénié donne de l'acide arsénique avec formation de *sesquioxyde de manganèse* en liqueur neutre ou alcaline, et formation de sel manganoux en milieu acide. L'hydrogène antimonié donne de l'antimoniate de potasse (¹¹⁰⁸, ¹¹³⁷). Le bore réduit déjà à froid les solutions de permanganate (Moissan) (¹¹³⁸). Le silicium, provenant de la décomposition, sous l'influence d'étincelles électriques, de l'hydrogène silicié Si²H⁶, réduit lentement à froid, très rapidement à chaud, les solutions neutres de permanganate (Moissan et Smiles) (^{1141 a}). L'hydrure de silicium se comporte de même.

L'oxyde de carbone fournit du gaz carbonique et du peroxyde de

VIA. Gazzet. ch. ital. **28**-1-525-1898. — (^{1141 a}) BAYER et WILLIGER. Ber. Chem. Gesell. **33**-2488-1900. — (¹¹¹²) SOLTSEN. Pharm. Zeit. **32**-659-1887. — (^{1112 a}) C. GRÈBE. Ber. Chem. Gesell. **35**-45-1902. — (¹¹¹⁵) FORST. An. Chem. Pharm. Lieb. **206**-75-1881. — (¹¹¹⁴) BUGNET. J. Pharm. Ch. (5)-**36**-122-1859. — (¹¹¹⁶) HODGKINSON et YOUNG. Chem. N. **66**-199-1892. — (¹¹¹⁶) MIJERS. Chem. Centr. Bl. 425-1871. — (¹¹¹⁷) SENDERENS. B. Soc. Ch. (3)-**7**-511-1892. — (¹¹¹⁸) SLATER. J. prakt. Chem. **60**-247-1852. — (¹¹¹⁹) FORDOS et GÉLIS. J. Pharm. Ch. (5)-**36**-115-1859. — (¹¹²⁰) DYMOND et HUGHES. J. Chem. Soc. **71**-314-1897. — (¹¹²¹) LUCKOW. Z. anal. Chem. **32**-55-1895. — (¹¹²²) HÖNIG. Monatsh. Chem. **6**-492-1885; HÖNIG et ZATZK. Monatsh. Chem. **4**-758-1885; **7**-46-1886. — (¹¹²³) BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 164-1870. — (¹¹²⁴) SCHLAGDENHAUFFEN. J. Pharm. Ch. (4)-**20**-167-1874. — (¹¹²⁵) SCHJERNING. J. prakt. Chem. (2)-**45**-515-1892. — (¹¹²⁶) BRAUNER. Monatsh. Chem. **11**-526-1890. — (¹¹²⁷) NORRIS et FAY. Am. Chem. J. **20**-278-1898. — (¹¹²⁸) CLÈZ et GUIGNET. C. R. **46**-1110-1858; **47**-710-1858. — (^{1128 a}) A. GAUTIER. C. R. **126**-871-1898. — (¹¹²⁹) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **136**-256-1865. — (^{1129 a}) HOOGWERFF et V. DORP. An. Chem. Pharm. Lieb. **204**-95-1880. — (¹¹³⁰) LANGBEIN. Pharm. Zeit. für Russland. **7**-575-1868. — (¹¹³¹) TAMM. Chem. N. **25**-47-1872. — (¹¹³²) SCHÖNHEIN. J. prakt. Chem. (1)-**75**-99-1858. — (¹¹³³) VAUCLAY et GANGE. J. Chem. Soc. **21**-25-1868. — (¹¹³⁴) BÖHMER. Z. anal. Chem. **21**-212-1882. — (¹¹³⁵) SLATER. Chemical Gazette **11**-529-1855. — (¹¹³⁶) SALZER. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-522-1877. — (¹¹³⁷) PARSONS. Chem. N. **35**-255-1877. — (¹¹³⁸) MOISSAN. C. R. **114**-614-1892. — (¹¹³⁹) MORSE et BYERS. Am. Chem. J. **23**-515-1900. — (¹¹⁴⁰) VOHLARD. An. Chem. Pharm. Lieb. **259**-577-1890. — (¹¹⁴¹) BAUDRIMONT. C. R. **89**-1115-1879. — (^{1141 a}) MOISSAN et SMILES. B. Soc. Chim. (5)-**27**-1497

manganèse, sans dégagement d'oxygène, en milieu neutre. En liqueur acide, il se dégage en même temps de l'oxygène (^{1139, 1128, 1128 a et 1109}).

Avec le sulfure de carbone, la réduction est lente; elle est plus rapide sous l'influence des rayons solaires (^{1128 et 1135}). Le cyanogène, l'acide cyanhydrique, les cyanures, les sulfocyanates réduisent rapidement les solutions même à froid (^{1128 et 1140-1141}).

Un grand nombre de métaux s'oxydent au contact des solutions de permanganate. Le mercure s'altère rapidement, le thallium plus lentement. Le zinc, le cuivre, l'aluminium, le magnésium ne paraissent pas s'oxyder. L'oxyde de chrome est transformé en acide chromique (^{1128 et 1142-1144}).

Les bromures et iodures alcalins sont également oxydés (¹¹⁴⁵). Les dérivés halogénés du cuivre, à l'exception cependant des chlorures, sont facilement attaqués. Baubigny et Rivals en étudiant avec soin ces réactions en ont déduit une méthode de séparation des halogènes (¹¹⁴⁶). Les sels manganeux, en liqueur neutre, sont précipités à l'état de bioxyde (voy. *Dosage du manganèse* et ¹¹⁴⁷). Le ferrocyanure de potassium qui, employé en petite quantité, fournit du manganate vert, donne aussi, lorsqu'on l'emploie en excès, un dépôt d'oxyde de manganèse (¹¹⁴⁸).

Les matières organiques peuvent être également, dans des conditions appropriées, totalement brûlées par le permanganate; mais employé en quantité modérée, il peut être considéré comme un agent d'oxydation souvent commode. Rappelons simplement ici la transformation de l'éthylène en acide formique, de l'acide acétique en acide oxalique (^{1149 à 1151}). (Bonnet, Reynoso, etc.) (^{1152 à 1155}).

Par suite de ses propriétés oxydantes, Berthelot avait pensé à utiliser le permanganate comme agent d'oxydation dans les mesures thermiques, mais ce savant a montré qu'en milieu alcalin, comme en milieu acide, son emploi ne conduit pas à des résultats constants (¹¹⁵⁶).

Chaleur de réduction du permanganate de potassium :

En liqueur chlorhydrique. 10060^{cal}

pour chaque atome d'oxygène mis en liberté (Berthelot) (¹¹⁵⁷).

— $MnO^+K + MnO^+K^2$. — Gorgeu a obtenu ce composé en tables hexagonales du système monoclinique à éclat cuivré, par concentration des solutions des deux constituants (¹¹⁵⁸).

Iodate de manganèse et de potassium $(IO^3)^4Mn + 21O^3K$.

— Le sel, en petits cristaux presque cubiques d'un brun violet résulte

et 1198-1902. — (¹¹⁴²) GILES. Chem. N. 15-204-1867. — (¹¹⁴³) CROOKES. Chem. N. 15-204-1867. — (¹¹⁴⁴) VIGNAL. B. Soc. Ch. (2)-45-171-1886. — (¹¹⁴⁵) LINDNER. Z. Chem. 12-442-1869. — (¹¹⁴⁶) BAUBIGNY et RIVALS. C. R. 124-954 et 859-1897. — (¹¹⁴⁷) LONGI et BONAVIA. Gazzet. ch. ital. 27-1-97-1897. — (¹¹⁴⁸) CAMPBELL. An. Chem. Pharm. Lieb. 28-52-1858. — (¹¹⁴⁹) TRUCNOT. C. R. 63-274-1866. — (¹¹⁵⁰) LOSSEX. An. Chem. Pharm. Lieb. 148-174-1868. — (¹¹⁵¹) CHAPMAN et SMITH. J. Chem. Soc. 20-502-1867. — (¹¹⁵²) BONNET. An. Ph. Chem. Pogg. 37-505-1836. — (¹¹⁵³) REYNOSO. An. Ch. Ph. (5)-33-524-1851. — (¹¹⁵⁴) ERLIENMEYER. Verhandlungen d. naturw. medicin. Verein zu Heidelberg 1-169. — (¹¹⁵⁵) SCHÖBIG. J. prakt. Chem. 2-14-289-1876. — (¹¹⁵⁶) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-5-318-1875. — (¹¹⁵⁷) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-1454-1873. — (¹¹⁵⁸) GORGEU. C. R. 50-610-1860. — (¹¹⁵⁹) BERG. C. R. 128-

de l'action de l'acide iodique sur le bioxyde de manganèse en présence d'iodate de potassium ⁽¹¹⁵⁹⁾.

Sulfure de manganèse et de potassium $2\text{MnS} \cdot \text{K}^2\text{S}$. — Il constitue vraisemblablement les lamelles rougeâtres obtenues par Schneider, en même temps que le sulfure vert, par fusion de une partie de sulfate de manganèse avec 6 parties de carbonate de potasse et 6 parties de soufre ⁽¹¹⁶⁰⁾. Le sel s'oxyde très facilement à l'air.

En fondant une partie de sulfate de manganèse avec 1/5 de son poids de noir de fumée, 5 parties de carbonate de potasse et 5 parties de soufre, Wœlher a obtenu un composé analogue auquel il assigne la formule $\text{K}^2\text{S} \cdot 5\text{MnS}$ ^(1261 a).

Sulfite de manganèse et de potassium $\text{SO}^3\text{Mn} \cdot \text{SO}^3\text{K}^2$. — Le sel se présente en plaques hexagonales, faciles à obtenir d'après les indications de Gorgeu. Pour le préparer, on sature de gaz sulfureux une dissolution de sulfite renfermant 15 à 20 pour 100 de sel alcalin, on y fait dissoudre 3 à 4 pour 100 de sulfite de manganèse et on abandonne sous une cloche en présence de substances susceptibles d'absorber le gaz sulfureux.

La liqueur mère d'où les cristaux précédents se sont déposés, chauffée au bain-marie, dépose ordinairement une nouvelle quantité du même sel double sous forme de prismes à 6 pans, groupés en étoiles régulières; d'autres fois les cristaux consistent en longues et fines aiguilles à 4 pans d'un nouveau sel double de formule $2\text{SO}^3\text{Mn} + \text{SO}^3\text{K}^2$.

Le sulfite $\text{SO}^3\text{Mn} + \text{SO}^3\text{K}^2$ ne cède rien à l'eau; même avec de l'eau bouillante, l'attaque est très faible. Les deux sels s'oxydent à l'air; l'oxydation est d'autant plus prononcée que l'air est plus chargé de vapeur d'eau.

Sulfates de manganèse et de potassium. — Les sulfates doubles ont été l'objet de travaux assez nombreux ^(1162 & 1172). Les composés qui ont été signalés sont les suivants :

— $\text{SO}^3\text{Mn} + \text{SO}^4\text{K}^2$. Il a été préparé par Mallet ^(1167 a).

— $\text{SO}^4\text{K}^2 + 2\text{SO}^4\text{Mn}$. — Mallet l'a obtenu par fusion des deux constituants en petits tétraèdres d'un rouge pâle ⁽¹¹⁶⁹⁾.

— $\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{Mn} + 4\text{H}^2\text{O}$ ^(1162 et 1167). — On fait cristalliser les solutions des deux constituants vers 10-12° dans le vide. Les cristaux dérivent d'un prisme clinorhombique et se présentent sous forme d'écaillés d'un blanc rosé assez solubles dans l'eau froide, encore plus dans l'eau chaude.

675-1899. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **151-457-1874**. — ⁽¹¹⁶¹⁾ GORGEU. C. R. **96-576-1885**. — ⁽¹¹⁶²⁾ PIERRE. An. Ch. Ph. (5)-**16-259-1846**. — ⁽¹¹⁶³⁾ MULDER. Scheikung. Verhandl. Rotterdam. 181-1864. — ⁽¹¹⁶⁴⁾ SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (5)-**33-591-1851**. — ⁽¹¹⁶⁵⁾ THOMSON. J. prakt. Chem. 2-**18-1-1878**. — ⁽¹¹⁶⁶⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. Leipzig. **3-271**. — ⁽¹¹⁶⁷⁾ MARIGNAC. An. Min. (5)-**9-15-1856**. — ^(1167 a) MALLET. J. Chem. Soc. **84-1546-1902**. — ⁽¹¹⁶⁸⁾ TUTTON. J. Chem. Soc. **63-557-1895; 69-599-1896**. — ⁽¹¹⁶⁹⁾ MALLET. J. Chem.

— $\text{SO}^4\text{K}^2 \cdot \text{SO}^4\text{Mn} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par cristallisation des solutions vers 40-50°.

— $\text{SO}^4\text{K}^2 + 2\text{SO}^5 \cdot 3\text{MnO} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Pour le préparer, on laisse digérer une liqueur renfermant un mélange de sulfate de manganèse et de sulfate de potassium avec une lessive diluée d'alcali. Le sel est en cristaux orthorhombiques perdant de l'eau à 220°⁽¹¹⁷⁰⁾.

— $(\text{SO}^4)^5\text{Mn}^2 + \text{SO}^4\text{K}^2$. — Ce sel manganique s'obtient en traitant les eaux mères provenant de la préparation du sulfate acide $(\text{SO}^4)^5\text{Mn}^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ par du permanganate. On chauffe le mélange avec précaution jusqu'à décomposition complète de l'anhydride permanganique qui a pris tout d'abord naissance. La liqueur laisse déposer le sel double par refroidissement (Frank)⁽¹¹⁷¹⁾.

Le sel est en cristaux rouges très déliquescents qu'on purifie par lavages successifs à l'alcool pur et à l'éther. L'eau le décompose avec dépôt de bioxyde. Les alcalis précipitent de ses solutions une poudre cristalline gris d'acier, de formule $\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Les acides étendus le dédoublent en bioxyde et en sel manganeux.

Alun de manganèse et de potassium. — On le prépare en dissolvant de l'acétate manganique dans l'acide sulfurique et en ajoutant, à la solution, du sulfate de potasse. On opère comme pour le sel de césium en remplaçant le sel de césium par 1^{gr},64 SO^4K^2 dissous dans 10-15 cc. de mélange sulfurique. Le sel est peu stable et très difficile à obtenir à la température ordinaire (Christensen)⁽¹¹⁷²⁾.

Séléniate de manganèse et de potassium $(\text{SeO}^4)^2\text{MnK}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹⁷³⁻¹¹⁷⁴⁾. — Le sel se dépose de ses solutions à toutes les températures comprises entre 4 et 70°.

Hypophosphate de manganèse et de potassium $\text{P}^3\text{O}^6\text{MnH}^2 + \text{P}^2\text{O}^6\text{K}^2\text{H}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Le sel constitue le précipité légèrement rougeâtre qu'on obtient par addition d'hypophosphate dipotassique à une solution de sulfate double de manganèse et d'ammonium. Le précipité, amorphe, se transforme peu à peu en un précipité blanc et cristallin. Chauffé à 250°, il perd 2H²O (Bansa)⁽¹¹⁷⁶⁾.

Phosphates de manganèse et de potassium. — $\text{P}^2\text{O}^7\text{MnK}^2$. — On l'obtient par dissolution de l'oxyde de manganèse dans du métaphosphate de potasse, chauffé à sa température de fusion (Ouvrard)⁽¹¹⁷⁷⁾.

— PO^4MnK . — Il s'obtient, comme le précédent, mais en employant au lieu de métaphosphate du pyro-on de l'orthophosphate potassique⁽¹¹⁷⁷⁾.

— $\text{P}^2\text{O}^7\text{MnK}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mn}^2 \cdot 2\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. Ces deux pyrophosphates ont été obtenus par Pahl⁽¹¹⁷⁸⁾.

See. 77-221-1900. — ⁽¹¹⁷⁰⁾ GORGEY. C. R. 95-82-1882. — ⁽¹¹⁷¹⁾ FRANK. J. prakt. Chem. 2-36-166 et 451-1887. — ⁽¹¹⁷²⁾ CHRISTENSEN. Z. anorg. Chem. 27-521-1901. — ⁽¹¹⁷³⁾ TOPSOE. Thèse. De Selenuric Salte, 1870. — ⁽¹¹⁷⁴⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. 14-255-1891. — ⁽¹¹⁷⁶⁾ BANSA. Z. anorg. Chem. 6-149-1894. — ⁽¹¹⁷⁷⁾ OUVRARD. C. R. 106-1729-1886. — ⁽¹¹⁷⁸⁾ PAHL. Ber. Chem. Gesell. 6-1465-1875. — ⁽¹¹⁷⁹⁾ SCHJERNING. J. prakt. Chem. (2)-45-

— P^2O^7MnK . — Il a été préparé par Schjerning, en ajoutant du phosphate manganique P^2O^7MnH à de l'azotate de potasse fondu ⁽¹¹⁷⁹⁾.

Arséniate de manganèse et de sodium AsO^4MnK . — Le sel, en prismes rosés isomorphes du sel correspondant de magnésie, s'obtient par fusion de l'oxyde ou du carbonate de manganèse avec l'ortho-, le pyro- ou le métaarséniate de potasse ⁽¹¹⁸⁰⁾.

Sulfoantimonite de manganèse et de potassium SbS^2MnK . — On le prépare en ajoutant à un excès de solution de sulfoantimonite de potasse, une solution de sel de manganèse. Il se précipite tout d'abord un sulfoantimonite $Sb^2S^6Mn^3$ qui, au contact de l'excès de sel alcalin, se transforme rapidement en sel double (Pouget) ⁽¹¹⁸¹⁾.

Vanadate de manganèse et de potassium $V^5O^{14}MnK + 8H^2O$. — Il est en cristaux asymétriques qui ont été étudiés par Fock ⁽¹¹⁸²⁾.

Carbonate de manganèse et de potassium $(CO^3)^2MnK^2 + 4H^2O$. — Le sel se dépose des solutions renfermant un mélange d'acétate de manganèse et de carbonate de potasse (Reynold) ⁽¹¹⁸³⁾.

Cyanures de manganèse et de potassium. — On a décrit un certain nombre de cyanures doubles qui paraissent se rattacher à deux séries différentes : les manganocyanures et les manganicyanures ; ces deux séries correspondant elles-mêmes aux ferro- et aux ferricyanures. Les principaux travaux sur ce sujet sont dus à Eaton et Fittig, Descamps et Christensen ^(1184 à 1186).

Manganocyanure de potassium $Mn(CAz)^6K^4 + 5H^2O$ ^(1184 à 1187). — On le prépare en dissolvant 40-50 gr. de cyanure de potassium à 98 pour 100 dans 100 gr. d'eau chaude. A la solution, on ajoute 10 gr. d'acétate de manganèse, puis à nouveau 15-20 gr. de cyanure de potassium solide. On obtient ainsi une solution verte d'où le sel, très peu soluble dans les solutions concentrées de cyanure, se dépose facilement. Par recristallisation, on l'obtient en tables quadratiques d'un violet foncé analogue au ferrocyanure. Abandonné à l'air, ce sel s'altère rapidement en se transformant en manganicyanure et sesquioxyde. Tous les oxydants le transforment en manganicyanure. Le sel perd toute son eau à 110° .

L'iode, d'après Beilstein et Jawein ⁽¹¹⁸⁸⁾, précipite de sa solution aqueuse tout le manganèse à l'état de sesquioxyde. L'eau le décompose du reste rapidement en donnant du cyanure de potassium et un manganocyanure double de manganèse et de potassium :



Le gaz carbonique réagit sur les solutions de ce sel ^(1188 a).

515-1892. — ⁽¹¹⁸⁰⁾ LEFÈVRE. C. R. **110**-405-1890. — ⁽¹¹⁸¹⁾ POUGET. C. R. **129**-103-1890. — ⁽¹¹⁸²⁾ FOCK. Z. Kryst. **17**-1-1889. — ⁽¹¹⁸³⁾ REYNOLD. J. Chem. Soc. **73**-262-1898. — ⁽¹¹⁸⁴⁾ EATON et FITTIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **145**-157-1868. — ⁽¹¹⁸⁵⁾ DESCAMPS. An. Ph. Ch. (5) **24**-178-1881. — ⁽¹¹⁸⁶⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2) **31**-165-1885. — ⁽¹¹⁸⁷⁾ HEILDEN et FRISENIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **43**-152-1842. — ⁽¹¹⁸⁸⁾ BEILSTEIN et JAWEIN. Ber. Chem. Gesell.

Manganocyanure de manganèse et de potassium $Mn(CAz)^6MnK^3$. — Ce sel, étudié surtout par Eaton et Fittig et par Descamps, se forme, d'après les indications de ce dernier, par l'addition ménagée d'acide dans une solution de manganocyanure de potassium. C'est un précipité vert soluble dans un excès d'acide. On peut le préparer en ajoutant une solution de cyanure de potassium dans un sel de manganèse. Le précipité rose devient rapidement vert par addition de cyanure de potassium. (J.-A. Muller) ^(1188 a).

Manganocyanure de potassium et chlorure ou iodure de potassium. — Ces combinaisons, signalées par Descamps, s'obtiennent par la cristallisation des dissolutions de manganocyanures dans le cyanure de potassium en présence de chlorure ou d'iode alcalin.

Manganicyanure de potassium $Mn(CAz)^6K^3$ ^(1184, 1186 et 1189 à 1192). — Le manganicyanure est en cristaux peu colorés isomorphes des cristaux de ferricyanure ⁽¹¹⁹¹⁾. Il se forme par abandon à l'air d'une dissolution de manganocyanure additionnée de cyanure de potassium. On l'obtient facilement en dissolvant l'acétate ou mieux le phosphate manganique dans une solution de cyanure. Le sel brut peut être purifié par cristallisation dans une solution renfermant 25 pour 100 de cyanure de potassium. Les solutions ne sont pas stables. Par une ébullition prolongée, elles laissent précipiter tout le manganèse à l'état d'oxyde. Traitées par l'acétate manganoux, elles fournissent un précipité rouge chair analogue au bleu de Prusse.

Nitroprussiate de manganèse. — Il s'obtiendrait, suivant Descamps, par l'action du bioxyde d'azote sur une solution de manganocyanure ⁽¹¹⁸⁵⁾.

Fluorures de manganèse et d'ammonium. — $Mn^2F^6 \cdot 4AmF^4$. — Il est en petits prismes noirs ⁽¹²⁰⁷⁾ faciles à obtenir par dissolution du sesquioxyde de manganèse dans l'acide fluorhydrique et précipitation de la solution par un excès de fluorure d'ammonium.

— On a signalé aussi le fluorure $MnF^4 \cdot 2AmF$ ⁽¹¹⁹³⁾.

Chlorures de manganèse et d'ammonium. — $MnCl^2 + AmCl + 2H^2O$. — Ce sel double, le seul composé défini que puissent

42-1528-1879. — ^(1188 a) J.-A. MULLER. B. Soc. Chim. 29-29-1905. — ⁽¹¹⁸⁹⁾ BALARD. C. R. 19-909-1844. — ⁽¹¹⁹⁰⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 42-117-1857. — ⁽¹¹⁹¹⁾ HANDL. Jahresb. 276-1859. — ⁽¹¹⁹²⁾ LOCKE et EDWARDS. Am. Chem. J. 20-594-1898. — ⁽¹¹⁹³⁾ WEINLAND et LACENSTEIN. Z. anorg. Chem. 20-40-1899. — ⁽¹¹⁹⁴⁾ GODEFFROY. Ar. der Pharm. (5)-12-47-1878. — ⁽¹¹⁹⁵⁾ SAUNDERS. Am. Chem. J. 14-127-1892. — ⁽¹¹⁹⁶⁾ MUTHMANN. Ber. Chem. Gesell. 26-1018-1895. — ⁽¹¹⁹⁷⁾ TUTTON. J. Chem. Soc. 63-557-1895. — ⁽¹¹⁹⁸⁾ PERROT. Ar. Sc. ph. nat. 29-28. — ⁽¹¹⁹⁹⁾ MARIIGNAC. An. Min. (5)-9-15-1856. — ⁽¹²⁰¹⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. 14-255-1891. — ⁽¹²⁰²⁾ MEYER et BEST. Z. anorg. Chem. 22-169-1889. — ⁽¹²⁰³⁾ TUTTON. Z. Kryst. 21-491-1895. — ⁽¹²⁰⁴⁾ CHRISTENSEN. Z. anorg. Chem. 27-312-1901. — ⁽¹²⁰⁵⁾ PICCINI. Z. anorg. Chem. 17-554-1898; 20-12-1899. — ⁽¹²⁰⁶⁾ FRANKE. Chemische Abhandlungen 1-55-1889. — ⁽¹²⁰⁷⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-34-41-1886; 35-161-1887. — ⁽¹²⁰⁸⁾ HAUZ. An. Chem.

former, d'après Saunders, le chlorure de manganèse et le chlorure d'ammonium, est en cristaux monocliniques solubles dans 1,5 fois son poids d'eau à la température ordinaire^(1208 à 1211).

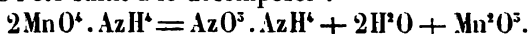
— $MnCl^2 + 2AmCl + H^2O$. — Ce sel serait, d'après Rammelsberg, en cristaux réguliers⁽¹²¹²⁻¹²¹³⁾.

— $MnCl^2 \cdot 16AmCl \cdot H^2O$ ⁽¹²¹⁴⁾. Ce sel a été isolé par Clermont et Guiot.

— $MnCl^2 \cdot 2AmCl$. — Pour le préparer, on dissout le bioxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique à froid, on filtre et on ajoute à la liqueur brune, ainsi obtenue saturée à nouveau de chlore et de gaz chlorhydrique, du chlorure d'ammonium. Les cristaux, d'un brun violet, sont solubles dans l'eau en donnant une solution qui, très rapidement, laisse déposer du bioxyde⁽¹²¹⁵⁾. Les cristaux renferment une molécule d'eau, d'après Rice, et sont d'un rouge rubis⁽¹²¹⁶⁾.

Permanganate d'ammonium $MnO^4 Am$. — Ce sel s'obtient par double décomposition ($MnO^4 Ag + AmCl$), ou $[(MnO^4)I^2 Ba + Am^2SO^4]$. — Un bon procédé de préparation consiste à décomposer le permanganate de potassium par le chlorure d'ammonium^(1218 à 1220).

Le sel est isomorphe du perchlorate d'ammonium⁽¹²²¹⁾. Il n'est pas stable et détone très facilement, lorsqu'il est sec, par le frottement⁽¹¹⁹⁶⁾. La chaleur de l'été suffit à le décomposer :



Chauffé vers 50° , il se décompose de la même façon; toutefois, il se forme une petite quantité d'oxyde azotique. Lorsqu'on le maintient quelque temps au voisinage de 58° , la décomposition se fait avec explosion. Traité par l'eau bouillante, la même décomposition se produit encore. Si l'on emploie de l'eau ammoniacale, il y a dégagement d'azote et formation de nitrite et d'une petite quantité de nitrate. Par l'action de l'acide azotique, on obtient, comme produit de décomposition, un oxyde de manganèse de formule $22MnO^5 \cdot MnO \cdot 28H^2O$.

Iodate de manganèse et d'ammonium $(IO^5)^4 Mn \cdot 2IO^2 Am$.

— Ce sel s'obtient comme celui de potassium. C'est une poudre d'un brun violet⁽¹²¹⁷⁾.

Sulfite de manganèse et d'ammonium $(SO^5)^2 Am^2 Mn$. —

Le sel est en lamelles hexagonales régulières et peut être obtenu comme celui de potassium⁽¹²²²⁻¹²²⁵⁾. On le prépare plus facilement encore en chauffant au bain-marie une solution des deux sulfites saturée de gaz sul-

Pharm. Lieb. **66**-285-1848. — ⁽¹²⁰⁰⁾ SAUNDERS. Am. Chem. J. **14**-127-1892. — ⁽¹²⁰¹⁾ PICKERING. J. Chem. Soc. 672-1879. — ⁽¹²¹¹⁾ HAUER. Sitz. Akad. Wien. **13**-455-1854; J. prakt. Chem. **63**-436-1854. — ⁽¹²¹²⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-507-1855. — ⁽¹²¹³⁾ PRELINGER. Monatsh. Chem. **14**-555-1895. — ⁽¹²¹⁴⁾ CLERMONT et GUIOT. C. R. **85**-57-1877. — ⁽¹²¹⁵⁾ NEUMANN. Monatsh. Chem. **15**-489-1894. — ⁽¹²¹⁶⁾ RICE. J. Chem. Soc. **73**-258-1898. — ⁽¹²¹⁷⁾ BERG. C. R. **128**-675-1899. — ⁽¹²¹⁸⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-287-1852. — ⁽¹²¹⁹⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. **90**-156-1865. — ⁽¹²²⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-52-1854. — ⁽¹²²¹⁾ GROTH. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-195-1868. — ⁽¹²²²⁾ BERGLUND. Thèse de doctorat. Lund., 1875; B. Soc. Ch. (2)-**21**-215-1874. — ⁽¹²²³⁾ GORGEY. C. R. **96**

foreux. Il résiste mieux à l'oxydation que les sels correspondants de potassium et de sodium. Les lavages à l'eau froide ne lui enlèvent que des traces de sulfites d'ammoniaque. Chauffé à 180°, il ne change pas de poids.

Dithionate de manganèse et d'ammonium. — Le sel est isomorphe du dithionate double de fer et de manganèse. Il renferme $MnO : 5,63$ et $(AzH^4)^2O : 18,41$ ⁽¹²²⁴⁾.

Sulfates de manganèse et d'ammonium. — Plusieurs sels ont été décrits :

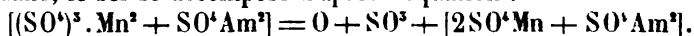
— $SO^4Am^2 + SO^4Mn + 6H^2O$. — Ce sulfate double appartient à la série magnésienne. On l'obtient par évaporation d'une solution renfermant les deux constituants ⁽¹²²⁵⁻¹²²⁶⁾.

— $2SO^4Mn + SO^4Am^2$. — Pour le préparer, on ajoute à du bisulfate d'ammoniaque 1/5 de son poids de sulfate de manganèse cristallisé. En chauffant le mélange vers 180-200°, il se déshydrate en même temps que se forment de gros cristaux cubiques du sel double. $D_{11} = 2,56$. L'eau le décompose et la solution abandonne, par évaporation, le sulfate double de la série magnésienne ⁽¹²²⁷⁾. Par calcination, il laisse un résidu de sulfate anhydre.

— $5MnO \cdot 2SO^2 + SO^4Am \cdot H + 5H^2O$. — Il est en prismes orthorhombiques qui perdent leur eau vers 180° ⁽¹²²⁸⁾.

— $(SO^4)^3Mn^2 + SO^4Am^2$. — Ce sulfate double manganique s'obtient en chauffant, jusqu'à déshydratation, un mélange de bisulfate d'ammoniaque et de sulfate de manganèse, et ajoutant au résidu un mélange renfermant volumes égaux d'acide sulfurique et azotique. La solution violette, ainsi obtenue, laisse déposer de petits cristaux hexagonaux violets. $D_{11} = 2,40$. Le sel est insoluble dans l'alcool, le benzène et l'acide sulfurique concentré. L'acide dilué le dissout en violet, l'eau le décompose avec dépôt de sesquioxyde.

Chauffé, le sel se décompose d'après l'équation :



Dans le composé, on peut avoir une partie du manganèse remplacé isomorphiquement par de l'aluminium, du fer ou du chrome et une partie de l'ammonium remplacé par du sodium, du potassium, de l'ammonium ou du thallium (Lepierre).

Alun de manganèse et d'ammonium. — Le sel serait, d'après Christensen, analogue au sel potassique ⁽¹¹⁷²⁻¹¹⁷⁵⁾.

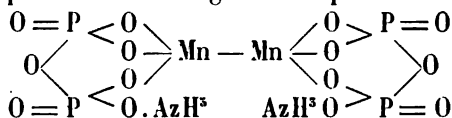
On l'obtient, comme le sel de césium, en remplaçant le sulfate de césium par 1^{er},32 de sulfate d'ammoniaque dissous dans 50^{cc} de mélange sulfurique.

Phosphate de manganèse et d'ammonium $PO^4AmMn \cdot H^2O$.
On l'obtient en précipitant une solution ammoniacale de sel de manganèse

576-1885. — ⁽¹²²⁵⁾ FOCK. Z. Kryst. Ch. **14**-540-1888. — ⁽¹²²⁶⁾ VOGEL. J. prakt. Chem. **1**-195-1854. — ⁽¹²²⁷⁾ MURMANN et RÖTTER. Sitz. Akad. Wien. **34**-148-1859. — ⁽¹²²⁸⁾ LEPIERRE. C

par le phosphate de soude ou l'acide phosphorique. Le précipité blanc de phosphate de manganèse, formé tout d'abord, se transforme, après quelques minutes, en petites houppes stables à l'air, insolubles ou très peu solubles dans l'eau et l'alcool, facilement solubles dans les acides dilués. Chauffé, il perd de l'ammoniaque et laisse un résidu de pyrophosphate (^{1229 à 1235}).

Phosphate ammoniaco-manganique $P^4O^{14}Mn^2(AzH^3)^2$. — Ce composé, signalé par Barbier, s'obtient en chauffant dans une capsule de platine 1 p. de bioxyde de manganèse avec 4 p. de phosphate d'ammoniaque et un peu d'eau pour former une pâte; au moment de la fusion du sel, il se produit une réaction avec dégagement d'ammoniaque en même temps que la masse prend une coloration violette. Quand la masse est sèche, on ajoute un peu d'acide phosphorique sirupeux et l'on chauffe à nouveau en agitant. La matière épuisée complètement par l'eau laisse une poudre violette soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et à laquelle Barbier assigne la composition



Les alcalis décomposent ce sel avec dégagement d'ammoniaque et formation de sesquioxyde. Sous l'action de la chaleur, il laisse du métaphosphate manganéux (^{1235 a}).

Arséniate de manganèse et d'ammonium. — Il s'obtient par l'addition, à une solution ammoniacale, de sel de manganèse, soit d'acide arsénique, soit d'arséniate d'ammoniaque. L'arséniate manganéux, qui se forme au début, se transforme, après un certain temps, en arséniate ammoniaco-manganéux. Le sel est en petits cristaux stables à l'air (¹²³⁶).

Manganocyanure d'ammonium $Mn(CAz)^6Am^4$ (¹²³⁷). Ce composé a été préparé par Eaton et Fittig.

Manganocyanure de manganèse et d'ammonium $Mn(CAz)^6.MnAm^2$. — Ce sel s'obtient comme celui de potassium, mais il est beaucoup moins stable (¹²³⁷).

Fluorure de manganèse et de sodium $Mn^2F^6.4NaF$. — Ce sel, obtenu comme le sel de potassium, est en tables rectangulaires (¹²⁰⁷).

Manganites de sodium. — En introduisant dans un mélange

R. 120-924-1895. — (¹²²⁸) GORGET, C. R. 95-82-1882. — (¹²²⁹) OTTO, J. de Schweiger. 66-288-1852. — (¹²³⁰) RENARD, B. Soc. Ch. (2)-44-475-1869. — (¹²³¹) HENRY, Ph. Mag. (4)-46-497-1858. — (¹²³²) BRAUN, Z. anal. Chem. 7-315 et 540-1868. — (¹²³³) HEINTZ, An. Ph. Chem. Pogg. 74-449-1848. — (¹²³⁴) GIBBS, Jahrb. 845-1867. — (¹²³⁵) DEBRAY, C. R. 59-40-1864. — (^{1235 a}) BARBIER, C. R. 135-1109-1902. — (¹²³⁶) OTTO, J. prakt. Chem. (1)-2-418-1854. — (¹²³⁷) EATON et FITTIG, An. Chem. Pharm. Lieb. 145-157-1868. — (¹²³⁸) ROT-

de chlorure alcalin et d'azotate de soude, du chlorure de manganèse, on obtient un manganate qui se décompose à haute température avec formation de manganites. En effectuant la décomposition au rouge sombre ou au rouge blanc, on obtient le manganite $12\text{MnO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O}$. Au voisinage du rouge orange, il se forme $5\text{MnO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O}$. Le premier de ces manganites est en aiguilles noires, le second en rhomboédres⁽¹²³⁸⁾.

En faisant varier les conditions des expériences, Rousseau a pu obtenir également la série suivante de manganites :

— $8\text{MnO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Préparé vers 300° et entre les températures de 1200-1500°.

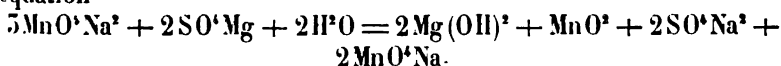
— $12\text{MnO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu vers 800°.

— $16\text{MnO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. — Préparé par Rousseau vers 1000°⁽¹²³⁹⁾.

Quant aux manganites obtenus par voie humide, ils se forment dans les mêmes conditions que ceux de potassium.

Manganate de sodium. — Ce composé se prépare de la même façon que le sel de potassium. Toutefois, il est difficile de l'obtenir cristallisé. Gentèle a bien mentionné la formation de cristaux à $10\text{H}^2\text{O}$, mais il est très vraisemblable que ces cristaux, qui sont peu colorés, ne sont pas constitués par du manganate⁽¹²⁴⁰⁻¹²⁴¹⁾.

Permanganate de sodium $\text{MnO}^4\text{Na} + 5\text{H}^2\text{O}$ (voy. aussi *Sel de potassium*). — Ce sel peut être préparé à partir du manganate ou par double décomposition ($\text{MnO}^4\text{Ag} + \text{NaCl}$)^(1242 à 1244). Le sulfate de magnésie réagit aussi sur le manganate pour le transformer en permanganate d'après l'équation



Le sel est très soluble dans l'eau et difficile par suite à obtenir cristallisé. Le sel anhydre, provenant de la dessiccation du bihydrate, est soluble dans l'ammoniac liquide⁽¹²⁴⁵⁻¹²⁴⁸⁾.

Sulfures de manganèse et de sodium. — Ils s'obtiennent par réduction du sulfate de manganèse en présence d'un sel de soude, soit par le charbon, soit par le soufre : Schneider a décrit le composé Na^2S , 2MnS et Berthier un composé Na^2S , $2,5\text{MnS}$ [$\text{Na}^2\text{S} : 26$ pour 100]^(1219 à 1251). Le sel de Schneider (1 p. $\text{SO}^4\text{Mn} + 6$ p. $\text{CO}^2\text{Na}^2 + 6$ p. S) est en petits cristaux insolubles dans l'eau. Le sel de Berthier (10 p. de $\text{SO}^4\text{Mn} + 5$ p. SO^4Na^2), chauffé dans un creuset de charbon, constitue une masse blanche à cassure cornée.

SEAU. C. R. **103**-261-1886. — ⁽¹²³⁹⁾ ROUSSEAU. C. R. **412**-525-1801. — ⁽¹²⁴⁰⁾ GENTÈLE. J. prakt. Chem. **82**-59-1861. — ⁽¹²⁴¹⁾ FUNK. Ber. Chem. Gesell. **33**-5696-1900. — ⁽¹²⁴²⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-287-1852. — ⁽¹²⁴³⁾ CHEVILLOT et EDWARDS. An. Ch. Ph. **2**-8-557-1818. — ⁽¹²⁴⁴⁾ FROMMBERG. J. Chem. Ph. Schweig. **41**-257-1824. — ⁽¹²⁴⁵⁾ FRANKLIN et KRAUS. Am. Chem. J. **20**-828-1898. — ⁽¹²⁴⁶⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. **21**-140-1875. — ⁽¹²⁴⁷⁾ RAOULT. B. Soc. Ch. (2)-**46**-805-1886. — ⁽¹²⁴⁸⁾ FRANKE. Z. ph. Chem. **16**-475-1895. — ⁽¹²⁴⁹⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-**22**-274-1825. — ⁽¹²⁵⁰⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **151**-457-1874. — ⁽¹²⁵¹⁾ BRUNNER. Ar. Sc. ph. nat. **22**-68-1880. — ^(1251 a) WÖHLER. An.

Wöhler a obtenu un sel auquel il attribue la formule $\text{Na}^2\text{S}.5\text{MnS}$ en petites aiguilles brillantes d'un rouge clair, très facilement oxydables. en opérant dans les mêmes conditions que pour la préparation du sel de potassium ^(1251 a).

Sulfites de manganèse et de sodium $\text{SO}^2\text{Mn} + \text{SO}^2\text{Na}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, préparé par Gorgeu, présenterait la propriété assez curieuse d'être complètement dédoublable par l'eau froide en quelques minutes, tandis que l'eau bouillante ne l'altérerait pas d'une façon sensible ⁽¹²⁵²⁾.

Pour le préparer, on ajoute à une solution saturée froide de sulfite de soude et contenant une petite quantité d'acide sulfureux libre, une solution de chlorure de manganèse à 20 pour 100 de MnCl^2 . On porte à 80° environ. On arrête l'addition de chlorure, lorsque le précipité formé tout d'abord ne se dissout plus dans la liqueur. Par abandon, le sel double ne tarde pas à se déposer. Il ne perd son eau qu'au-dessus de 150°.

Si l'on emploie une solution saturée de sulfite, diluée de la moitié de son volume d'eau, on obtient le sel $\text{SO}^2\text{Na}^2 + 4\text{SO}^2\text{Mn}$.

— $\text{SO}^2\text{Na}^2 + 4\text{SO}^2\text{Mn}$. — Ce sel est à peine attaqué par l'eau froide; l'eau chaude lui enlève 1 pour 100 de sulfite sodique ⁽¹²⁵³⁾.

Sulfates de manganèse et de sodium. — $\text{SO}^4\text{Mn} + \text{SO}^4\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel est en cristaux nets et brillants, vraisemblablement tricliniques. Il se dépose des solutions renfermant les deux constituants par cristallisation à la température ordinaire ⁽¹²⁵⁵⁻¹²⁵⁴⁾.

— $\text{SO}^4\text{Mn} + \text{SO}^4\text{Na}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Il est en lamelles efflorescentes à l'air ⁽¹²⁵⁵⁻¹²⁵⁴⁾. C'est le sel qu'on obtient par cristallisation des solutions au voisinage de 40-50°.

— $2\text{SO}^4.5\text{MnO} + \text{SO}^4\text{Na}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux décomposables par l'eau, devenant anhydres à 130° ⁽¹²⁵⁵⁾.

Hyposulfite de manganèse et de sodium $2\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2 + \text{S}^2\text{O}^2\text{Mn} + 16\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²⁵⁶⁾. Ce sel a été décrit par Jochum.

Phosphates de manganèse et de sodium. — Ces composés existent dans la nature. La *natrophyllite* en est un exemple ⁽¹²⁵⁶⁾. On en a préparé un certain nombre :

— $\text{P}^2\text{O}^7\text{MnNa}^2, 9\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par fusion du pyrophosphate manganéux dans le pyrophosphate de soude. Il est en prismes couleur chair ^(1259 et 1260).

— $2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4 + 5\text{P}^2\text{O}^7\text{Mn}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²⁵⁹⁾. — Ce sel est décrit par Pahl.

— PO^4MnNa . — En dissolvant de l'oxyde de manganèse dans le pyro ou l'orthophosphate de soude fondu, Ouvrard a obtenu l'orthophosphate PO^4MnNa en cristaux orthorhombiques. Avec le métaphosphate de soude, on obtient soit le sel de Pahl ⁽¹²⁵⁹⁾, soit le composé $(\text{PO}^4)^2\text{MnNa}^4$ ⁽¹²⁶¹⁾.

Ch. Pharm. Liebig. 59-35-1846. — ⁽¹²⁵²⁾ GORGEU. C. R. 96-376-1885. — ⁽¹²⁵³⁾ GEIGER. Mag. Pharm. 41-27-1825. — ⁽¹²⁵⁴⁾ MARIIGNAC. An. Min. (9) 15-1856. — ⁽¹²⁵⁵⁾ GORGEU. C. R. 95-82-1882. — ⁽¹²⁵⁶⁾ JOCHUM. Chem. Centr. Bl. 642-1895. — ⁽¹²⁵⁷⁾ LANG. An. Ph. Chem. Pogg. 118-282-1865. — ⁽¹²⁵⁸⁾ BRUSH et DANA. Am. J. Sc. (5)-39-201-1890. — ⁽¹²⁵⁹⁾ PAHL. Ber.

— $(\text{PO}^3)^3\text{Mn}^2\text{Na}^2$. — Hollander et Tamman l'ont obtenu en cristaux du système cubique ⁽¹²⁶²⁾.

— $(\text{PO}^3)^3\text{MnNa} + 3\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²⁶²⁾. — Ce phosphate a été préparé par les mêmes auteurs.

— $(\text{PO}^3)^3\text{MnNa}$. — Schjerning le prépare par fusion de l'orthophosphate manganoux avec le sel de phosphore et l'acide orthophosphorique. Il est en cristaux incolores insolubles dans l'eau, solubles dans les acides ⁽¹²⁶³⁾.

— $\text{P}^5\text{O}^{10}\text{MnNa}^5 + 12\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²⁶⁴⁾. — Pour préparer ce phosphate, on précipite une solution de sulfate de manganèse par du triphosphate de soude. Il se forme un corps rougeâtre amorphe (peut-être $\text{P}^5\text{O}^{10}\text{Mn}^2\text{Na}$) qui, en présence d'un excès de sel alcalin, se dissout en un liquide rosé. De cette solution, le composé se dépose en cristaux d'un blanc de neige.

— $(\text{P}^2\text{O}^7)^2\text{Mn}^2\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en dissolvant l'acétate manganique dans l'acide acétique et ajoutant à la liqueur froide un excès de pyrophosphate de soude. C'est un sel rouge bien cristallisé ⁽¹²⁶⁵⁾. Si l'on opère à l'ébullition, on obtient un sel de couleur plus brune. On peut préparer plus simplement encore ce sel en ajoutant un excès de pyrophosphate de soude à la solution brune obtenue par dissolution dans l'acide chlorhydrique soit du sesquioxyde soit du bioxyde.

Arséniates de manganèse et de sodium. — Lefèvre en a décrit deux qu'il a obtenus dans les mêmes conditions que les arséniates manganopotassiques : $3\text{As}^2\text{O}^5.4\text{Na}^2\text{O}.2\text{MnO}$ en petits prismes incolores ; $(\text{AsO}^4)^3\text{MnNa}^4$ en cristaux roses transparents n'agissant pas sur la lumière polarisée ⁽¹²⁶⁶⁾. Ce dernier sel se prépare très facilement en dissolvant les oxydes ou le carbonate de manganèse dans le pyro- ou l'ortho-arséniat de soude fondu.

Cyanures de manganèse et de sodium. — Ils ont été obtenus exactement comme les cyanures potassiques. Les composés suivants ont été décrits ⁽¹²⁶⁷⁾ :

— $\text{Mn}(\text{CAz})^6.\text{Na}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$ (manganocyanure) en octaèdres rouge améthyste ⁽¹²⁶⁷⁾.

— $\text{Mn}(\text{CAz})^6.\text{Mn}.\text{Na}^2$ (manganocyanure double).

— $\text{Mn}(\text{CAz})^6\text{Na}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$ (manganicyanure) en octaèdres presque noirs.

— $\text{Mn}(\text{CAz})^6\text{Na}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ (manganicyanure) en prismes rouges.

Phosphate de manganèse, de sodium et d'ammonium $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2\text{NaAm}$. — Ce sel triple a été obtenu par Otto ⁽¹²⁶⁸⁾.

Chlorure de manganèse et de lithium. — $\text{MnCl}^2.\text{LiCl} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il se présente en longues aiguilles déliquescentes qui de-

Chem. Gesell. 6-1465-1875. — ⁽¹²⁶⁰⁾ WALLROTH. B. Soc. Ch. (2)-39-516-1885. — ⁽¹²⁶⁴⁾ OUVRIARD. C. R. 106-1729-1888. — ⁽¹²⁶²⁾ HOLLANDER et TAMMAN. J. prakt. Chem. (2)-45-417-1892. — ⁽¹²⁶³⁾ SCHJERNING. J. prakt. Chem. (2)-45-515-1892. — ⁽¹²⁶⁶⁾ STANGE. Z. anorg.

viennent anhydres à 120°, en même temps qu'elles perdent de l'acide chlorhydrique ⁽¹²⁶⁹⁾. On l'obtient en mélangeant une molécule de chlorure manganéux avec une molécule de chlorure de lithium et concentrant au bain-marie jusqu'à ce que la solution devienne jaune paille. Le sel, dissociable par l'eau, n'est stable qu'en présence d'un excès de l'un des constituants.

Permanganate de lithium $MnO^4Li + 3H^2O$. — Il s'obtient par double décomposition $[LiCl + MnO^4Ag]$. Il est très soluble dans l'eau : une p. se dissout dans 2,5 p. d'eau à 16°. En présence d'un excès de lithine, il se transformerait en manganate ⁽¹²⁷⁰⁻¹²⁷¹⁾. La conductibilité moléculaire des solutions a été étudiée par Franke ⁽¹²⁴⁸⁾.

Phosphate de manganèse et de lithium. — La *lithiophi-lite* naturelle est un phosphate double de formule PO^4LiMn ⁽¹²⁵⁸⁾.

Chlorures et bromures de manganèse et de magnésium. — Les *chlorures et bromures doubles* $2MnCl^2, MgCl^2, 12H^2O$ et $2MnBr^2, MgBr^2, 12H^2O$ ont été décrits par Saunders ⁽¹²⁷²⁾.

Manganites de magnésium. — En tant que combinaisons définies, les manganites de magnésium sont très mal connus. On peut citer le manganite $2MgO.MnO^2$ ^(1273 à 1274-1276).

Spinelle magnésien $Mn^2O^3(Mn.Mg)O$. — Gorgeu a obtenu un spinelle quadratique avec substitution partielle de la magnésie au protoxyde de manganèse dans les mêmes conditions que le spinelle quadratique de zinc ^(534 a).

Permanganate de magnésium $(MnO^4)^2Mg + 6H^2O$. — Il s'obtient par double décomposition $[AgMnO^4 + MgCl^2 \text{ ou } SO^4Mg + (MnO^4)^2Ba]$. Les cristaux s'effleurissent rapidement à l'air.

Sulfates de manganèse et de magnésium. — Ces composés existent dans la nature ⁽¹²⁷⁷⁻¹²⁷⁸⁾. Mentionnons la *fauserite* $SO^4Mg + 2SO^4Mn + 15H^2O$ en cristaux orthorhombiques de $D = 1,888$.

L'étude des mélanges isomorphiques et leur forme cristalline ont été faites par (Rammelsberg) ⁽¹²⁷⁹⁾.

— Vohl a décrit plusieurs *sulfates à formules complexes* ⁽¹²⁸²⁾ : $SO^4Mg + SO^4Mn + 21H^2O$; $SO^4Mg + SO^4Mn + SO^4Am^2 + 12H^2O$. et $SO^4Mg + SO^4Mg + SO^4Am^2 + 12H^2O$.

Chem. 12-454-1896. — ⁽¹²⁶⁵⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-28-1-1883. — ⁽¹²⁶⁶⁾ LEFÈVRE. C. R. 110-405-1890. — ⁽¹²⁶⁷⁾ DESCAMPS. An. Ch. Ph. (5)-24-178-1881. — ⁽¹²⁶⁸⁾ OTTO. J. prakt. Chem. 2-418-1834. — ⁽¹²⁶⁹⁾ CHASSEVANT. C. R. 115-115-1892. — ⁽¹²⁷⁰⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 25-287-1832. — ⁽¹²⁷¹⁾ ASCHOFF. An. Ph. Chem. 111-217-1860. — ⁽¹²⁷²⁾ SAUNDERS. Am. Ch. J. 14-127-1892. — ⁽¹²⁷³⁾ WELDON. B. Soc. Ch. (2)-19-285-1875. — ⁽¹²⁷⁴⁾ LEMOINE. An. Min. (7)-3-5-1873. — ⁽¹²⁷⁵⁾ DUBAU. An. Ch. Ph. (7)-12-257-1897. — ⁽¹²⁷⁶⁾ STROMEYER et HAUSMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 31-157-1854. — ⁽¹²⁷⁷⁾ MOLLNER. Berg. Hütt. Zeit. 24-301. — ⁽¹²⁷⁸⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 91-521-1854 —

Silicates de manganèse et de magnésium hydratés. —

Igelström a signalé un certain nombre de produits naturels qui répondent à cette composition (¹²⁸⁰⁻¹²⁸¹).

Manganites de calcium. — En chauffant au four Forquignon un mélange de chlorure de calcium, de chaux anhydre et de chlorure de manganèse desséché, Rousseau a obtenu plusieurs manganites cristallisés, de composition variable, suivant la température : au rouge blanc, il se forme $MnO^2 \cdot 2CaO$; à température plus basse, on obtient $2MnO^2 \cdot CaO$, $5MnO^2 \cdot CaO$ et $CaO \cdot MnO^2$ (¹²⁸²).

Risler, en chauffant au rouge un mélange de permanganate de potasse et de chlorure de calcium, a pu obtenir un pentamanganite $5MnO^2 \cdot CaO$ (^{1284-1285 à 1287}). Quant aux manganites préparés par voie humide, ils constituent des précipités brunâtres qu'on obtient en précipitant un sel de manganèse (nitrate, par exemple) par un excès de chlorure de chaux (¹²⁸⁸). Ces manganites, peu connus, ont au point de vue industriel une grande importance : il nous suffira de rappeler ici que c'est sur la formation des composés similaires que repose le procédé indiqué par Weldon pour la régénération des résidus de manganèse provenant de la préparation du chlore (^{1289 à 1293}).

Manganate de calcium (^{1293 à 1293}). — Le sel de Dulaurier, comme du reste tous les manganates alcalinoterreux décrits, ne correspondent pas à la formule des manganates; ils renferment moins d'oxygène que ne l'exige la formule. Ce sont des composés de formule $Mn^2O^3 \cdot M^2H^2O$ qu'Auger et Billy proposent de désigner sous le nom de mangani-manganate (^{1296 a}).

Permanganate de calcium $(MnO^2)_2Ca + 5H^2O$. — Ce sel, qu'on prépare par double décomposition entre le permanganate de soude et le chlorure de calcium, forme une masse cristalline très déliquescente (¹²⁹⁶⁻¹²⁹⁷). Chauffée vers 200°, elle fournirait du manganate de chaux et du bioxyde de manganèse. Par l'action prolongée de la chaleur, le bioxyde disparaît à son tour en donnant du manganite de chaux (¹²⁹⁸). La conductibilité des solutions a été étudiée par Franke (¹²⁴⁶).

^{1279 a} HOLLMANN. Z. Ph. Ch. **40**-561-1902. — (¹²⁸⁰) IGELSTRÖM. Am. J. Sc. (5)-**39**-160-1890. — (¹²⁸¹) IGELSTRÖM. Chem. Centr. Bl. **428**(1)-1891. — (¹²⁸²) VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. **99**-124-1856; **94**-57-1855. — (¹²⁸³) ROUSSEAU. C. R. **102**-425-1886. — (¹²⁸⁴) RISLER. B. Soc. Ch. (2)-**30**-110-1878. — (¹²⁸⁵) ROUSSEAU. C. R. **104**-167-1885. — (¹²⁸⁶) ROUSSEAU. C. R. **116**-1860-1895. — (¹²⁸⁷) DUFAU. An. Ch. Ph. (7)-**12**-257-1897. — (¹²⁸⁸) GORGER. An. Ch. Ph. (5)-**66**-158-1862. — (¹²⁸⁹) JEZLER. Polyt. J. Dingler **215**-446-1875. — (¹²⁹⁰) LUNGE. Polyt. J. Dingler **242**-374-1881. — (¹²⁹¹) WIERNIK. Z. angew. Chem. **7**-257-1894. — (¹²⁹²) WELDON. B. Soc. Ch. (2)-**19**-283-1873. — (¹²⁹³) FORSCHAMMER. De Mangano Hafnice Dissertation, 1820. — (¹²⁹⁵) FROMMBERG. J. Chem. Ph. Schweiger **41**-257-1824; An. Ph. Chem. Pogg. **31**-677-1854. — (^{1295 a}) AUGER et BILLY. C. R. **138**-500-1904. — (¹²⁹⁶) MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-282-1852. — (¹²⁹⁷) ASCHOFF. Ueber die Uebermangansäure. Dissertation Göttingen, 1861. — (¹²⁹⁸) ROUSSEAU. C. R. **104**-786-1887. — (¹²⁹⁹) BOUSSINGAULT. C. R. **95**-318-368-

Phosphate de manganèse et de calcium naturels. — Nous mentionnerons la *fairfieldite* $(PO^4)^3(MnCa)^3 + 2H^2O$ ⁽¹²⁵⁸⁾.

Dolomie manganésifère. — Ce produit naturel a pour formule $CO^2(CaMn)$ et renferme de petites quantités de magnésie ⁽¹²⁹⁹⁾.

Manganocyanure de calcium $Mn(CAz)^6Ca^2$. — C'est un précipité bleu cristallin qui s'obtient en mélangeant des solutions d'acétate de soude et de cyanure de calcium et précipitant par l'alcool. Il existe aussi un manganocyanure double $Mn : (CAz)^6MnCa$.

Manganicyanure de calcium $Mn^2(CAz)^{12}Ca^3$. — Il est en cristaux d'un rouge clair ⁽¹³⁰⁰⁻¹³⁰¹⁾.

Silicates de manganèse et de calcium naturels. — On en a signalé un certain nombre (Foullon) ⁽¹³⁰²⁾.

Manganites de strontium. — Ces composés se forment dans les mêmes conditions que les sels de chaux. Les composés suivants ont été signalés :

— $MnO^2.SrO$. — Il prend naissance au-dessus de 1100^0 ou au-dessous de 1000^0 (Rousseau).

— $2MnO^2.SrO$. — Il prend naissance entre 1000 et 1100^0 (Rousseau).

— $5MnO^2.SrO$ (Risler).

— $MnO^2.2SrO$ (Rousseau) ^(1285 à 1296, 1298 et 1270).

Manganate de strontium $MnO^4.Sr$. — C'est une poudre d'un vert bleu, insoluble dans l'eau ^(1303, 1295 et 1245).

Permanganate de strontium $(MnO^4)^2Sr + 4H^2O$ ^(1295-1296, 1297, 1246, 1204). Ce sel a été étudié par Frommberg, Mittscherlich, Rousseau, etc.

Manganocyanure de strontium $Mn(CAz)^6St^2$.

Manganocyanure de manganèse et de strontium $Mn(CAz)^6MnSt$. — Ce composé est indiqué par Descamps ⁽¹³⁰¹⁾.

Manganites de baryum. — Beaucoup d'oxydes doubles naturels représentent probablement des manganites très riches en manganèse. Certains échantillons de *varvacite* correspondent à la formule $Mn^2O^{18}Ba + 3H^2O$ ⁽¹³⁰⁶⁾.

Rousseau a préparé et décrit les manganites :

— $2MnO^2.BaO$ qui est stable vers 1000^0 .

— $MnO^2.BaO$ qui est stable au-dessus de 1100^0 ou au-dessous de 1000^0 . $D = 5,85$.

— Par décomposition du permanganate de baryte et en prolongeant l'action de la chaleur, on arrive à un manganite plus riche encore en manganèse : $7MnO^2.BaO$ ^(1295, 1298 et 1307).

1882. — ⁽¹³⁰⁰⁾ EATON et FITTIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 145-157-1868. — ⁽¹³⁰¹⁾ DESCAMPS. An. Ph. Ch. (5)-24-178-1881. — ⁽¹³⁰²⁾ FOULLON. Chem. Centr. Bl. 1126-1888. — ⁽¹³⁰³⁾ CHEVILLON et EDWARDS. An. Ch. Ph. (2)-4-287-1817; 8-557-1818. — ⁽¹³⁰⁴⁾ SLOAN. Chem. N. 46-195-1882. — ⁽¹³⁰⁵⁾ BERG. C. R. 128-675-1899. — ⁽¹³⁰⁶⁾ WALKER. Am. Chem.

— $5\text{MnO}^2.\text{BaO}$. — Ce manganite a été préparé par Risler (¹²⁸⁴⁻¹²⁸⁷).

— $\text{MnO}^2.\text{BaO} + \text{H}^2\text{O}$. Ce composé a été obtenu par Rassner et Keller. Voyez *Manganate*.

Manganate de baryte. — Ce composé est employé comme matière colorante sous le nom de vert de Cassel, vert de manganèse, vert de Rosensthiel. La composition dépend de son mode de production.

Rosensthiel a obtenu, par exemple, la combinaison $5\text{BaO}.2\text{MnO}^2$ sous forme de lamelles hexagonales insolubles dans l'eau, en chauffant un mélange de 3-4 parties de baryte anhydre, de 2 parties d'azotate de baryte et 0,5 partie de protoxyde de manganèse (^{1314, 1304}). Donath a préconisé, pour préparer le vert de Cassel, de chauffer, avec du bioxyde de baryum, soit du carbonate soit du bioxyde de manganèse (¹³¹⁶). Il se formerait aussi du manganate, d'après Gorgeu, par l'action de l'eau oxygénée sur le permanganate de baryum; mais la réduction peut aller plus loin, car d'après G. Kassner et H. Kessler, on a pu obtenir par ce procédé un manganite de composition $\text{MnO}^2.\text{BaO}.\text{H}^2\text{O}$ (^{1318, 1320, 1318 et 1318 a}).

Fischer a obtenu le manganate vert en précipitant une solution de permanganate par le chlorure de baryum à l'ébullition et chauffant le précipité rouge violacé, ainsi obtenu, avec un peu de baryte. G. Kassner et H. Keller ont obtenu directement le manganate par double décomposition entre le manganate de potasse et le chlorure de baryum. Le sel, toujours souillé de traces de carbonate de baryte, d'oxyde de manganèse et de permanganate de baryte, correspond à la formule $\text{MnO}^4\text{Ba} + \text{Aq}$. Le sel, séché dans le vide, retient 1,14 pour 100 d'eau (^{1316 a}). D'après Auger et Billy (^{1298 a}), on l'obtient facilement en chauffant un mélange de permanganate et de baryte. Le composé correspond à la formule $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Ba}^2\text{H}^2\text{O}$ et ne perd pas d'eau au rouge.

Permanganate de baryte $[\text{MnO}^4]^2\text{Ba}$. — Ce sel, signalé depuis longtemps (^{1296, 1303}), s'obtient, d'après Rousseau et Bruneau, en beaux octaédres orthorhombiques presque noirs, en saturant une solution de permanganate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, traitant la liqueur obtenue par un lait de baryte et faisant cristalliser (¹³⁰⁸). Les autres modes de préparation, proposés par différents auteurs, ne conduiraient, d'après ces savants, qu'à de mauvais résultats (^{1310 à 1312, 1244 et 1297}). Cependant la transformation du manganate de baryte en permanganate a été réalisée dans de bonnes conditions par Muthmann qui, en partant du permanganate de potassium, a réussi à le transformer successivement en manganate de baryte, puis en permanganate avec un rendement de 65 à 80 pour 100 du poids du sel de potassium employé (¹³¹³). A cet effet, on

J. 10-41-1888. — (¹³⁰⁷) ROUSSEAU et SAGLIER. C. R. 99-159-1884. — (¹³⁰⁸) ROUSSEAU et BRUNEAU. C. R. 98-229-1884. — (¹³¹⁰) BÖITGER J. prakt. Chem. 90-156-1865. — (¹³¹¹) SCHAFFARIK. J. prakt. Chem. 90-16-1865. — (¹³¹²) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 27-627 et 698-1835. — (¹³¹³) MUTHMANN. Ber. Chem. Gesell. 26-1016-1895. — (¹³¹⁴) ROSENSTHIEL. J. Pharm. Ch. 5, 46-543-1864. — (¹³¹⁵) FLINK. Z. Kryst. Chem. 13-561-1890-91. — (¹³¹⁶) DONATH. Polyt. J. Dingler 263-246-1887. — (¹³¹⁷) GORGEU. C. R. 110-958-1890. — (¹³¹⁸) ROUSSEAU. C. R. 102-

traite 100 gr. de permanganate de potassium par un peu plus de la quantité théoriquement nécessaire de nitrate de baryte (140 gr.) dissous au préalable dans 500 cc. d'eau chaude; on ajoute à la solution 20 gr. de baryte hydratée, par petites portions. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement des gaz. On ajoute à nouveau 20 gr. de baryte, puis on chauffe quelques heures et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide incolore; on filtre, on lave par décantation et l'on transforme le manganate en permanganate par l'action d'un courant de gaz carbonique à chaud (voy. aussi ¹³¹⁸).

Iodate de manganèse et de baryum. $(\text{IO}^3)^4\text{Mn} + (\text{IO}^3)^2\text{Ba}$. — Il est en petits cristaux d'un jaune brun très nets (¹³⁰⁶).

Manganocyanure de baryum $\text{Mn}(\text{CAz})^6\text{Ba}^2$. — Le sel est en petits cristaux bleus, solubles dans l'eau froide (¹³⁰⁰⁻¹³⁰¹).

Manganocyanure de baryum et de manganèse $\text{Mn}(\text{CAz})^6\text{BaMn}$ (¹³⁰¹). Ce sel a été décrit par Descamps.

Manganicyanure de baryum $[\text{Mn}(\text{CAz})^6]^2\text{Ba}^2$. — Il est en cristaux d'un rouge clair (¹³⁰⁰).

Chlorure de manganèse et de cadmium. $\text{MnCl}^2 + 2\text{CdCl}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$. — Petits cristaux perdant $10\text{H}^2\text{O}$ à 100° , le reste à 160° (¹³²¹).

Spinelle de cadmium $\text{Mn}^2\text{O}^3(\text{MnCd})\text{O}$. — Il a été obtenu par Gorgeu comme celui de zinc en cristaux quadratiques.

Permanganate de cadmium $(\text{MnO}^4)^2\text{Cd} + 7\text{H}^2\text{O}$. — Aschoff l'a obtenu par double décomposition entre le permanganate de baryte et le sulfate de cadmium.

Carbonate de manganèse et de cadmium. — Ce composé, qui constitue une dialogite naturelle, a été reproduit par de Schulten (¹³²²).

Fluorure de manganèse et de zinc $2\text{ZnF}^2.\text{Mn}^2\text{F}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$ (¹³²³).

Oxydes de manganèse et de zinc naturels (¹³²⁶). — **Spinelle** $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{ZnO}$. — Gorgeu l'a préparé en chauffant longtemps, au rouge vif, un mélange de 3 p. de sulfate de manganèse, 1 p. de sulfate de soude et 1 p. de sulfate de zinc sec. On continue la chauffe jusqu'au moment où les lamelles de zincite commencent à disparaître. On coule alors la masse fondue, et on épuise à l'eau chaude, puis à froid avec de l'eau additionnée de 5 pour 100 d'acide acétique (^{584 a}). Cristaux quadratiques.

616-1886. — (^{1318 a}) G. KASSNER et H. KESSLER. Arch. f. Pharm. **239**-475-1901. — (¹³¹⁹) FLEISCHER. Arch. der Pharm. (5)-**3**-500-1875. — (¹³²⁰) LINDNER. Zeit. Chem. **12**-442-1869. — (¹³²¹) HAUER. Sitz. Akad. Wien. **17**-551-1855. — (¹³²²) DE SCHULTEN. B. Soc. Min. **20**-193-1897. — (¹³²³) BULL. Ber. Chem. Gesell. **23**-215-1890. — (¹³²⁴) TERREIL. B. Soc. Ch. (2)-**24**-289-1874. — (^{1325 a}) LÉON GUILLET. C. R. **134**-156-1902. — (¹³²⁶) CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-

Manganite de zinc $5\text{MnO}^2.\text{ZnO}$. — Il forme une masse d'un rouge foncé dans laquelle on distingue un grand nombre de cristaux⁽¹²⁸⁴⁾.

Permanganate de zinc $(\text{MnO}^4)^2\text{Zn} + 6\text{H}^2\text{O}$ ^(1296-1297, 1327-1328). — C'est un sel très déliquescent, obtenu par double décomposition entre le sulfate de zinc et le permanganate de baryte.

Permanganate de zinc ammoniacal $(\text{MnO}^4)^2\text{Zn} + 4\text{AzH}^3$. — Ce composé a été obtenu par Klobb⁽¹³²⁹⁾.

Sulfate de manganèse et de zinc $\text{SO}^4(\text{Mn.Zn})\text{Aq}$. — Rammeisberg a décrit un sel ayant cette formule^(1270-1270 a).

Sulfates de manganèse, de zinc et d'ammonium. — Vohl en a préparé un certain nombre. Les sels $\text{SO}^4\text{Zn} + \text{SO}^4\text{Mn} + 2\text{SO}^4\text{Am}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Zn} + \text{SO}^4\text{Mn} + 2\text{SO}^4\text{K}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$ sont en tables ou en prismes clinorhombiques. Le sel de magnésie $\text{SO}^4\text{Zn} + \text{SO}^4\text{Mn} + \text{SO}^4\text{Mg} + 21\text{H}^2\text{O}$, est en grandes tables ou en gros prismes d'un rose clair⁽¹³³⁰⁻¹³³¹⁾.

Azotate de manganèse et de cérium $(\text{AzO}^3)^6\text{Ce}^2 + 3(\text{AzO}^3)^2\text{Mn} + 16\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux hémihédres isomorphes du sel de zinc correspondant décrits par Fock^(1331 a).

Azotate de manganèse et de thorium $(\text{AzO}^3)^8\text{Th}^2 + 2[(\text{AzO}^3)^2\text{Mn}] + 16\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par Meyer et Jacoby^(1331 b).

Combinaisons du manganèse avec le glucinium. — Quelques combinaisons doubles ont été signalées dans la nature. Mentionnons entre autres la *trimérite* $\text{SiO}^4(\text{MnGl})$ et l'*hermite* $3\text{SiO}^4\text{Gl}^2$. MnS ^(1304 et 1315)

Alliages du manganèse avec l'aluminium. — Le plus ancien de ces alliages a été signalé par Michel. En fondant un mélange de 10 gr. de chlorure manganéux anhydre, 50 gr. de chlorure alcalin et 15 gr. d'aluminium, ce savant a obtenu un alliage auquel il attribue la formule Al^5Mn ⁽¹³³²⁾. Pour l'extraire de la masse fondue, on épulse le régule par l'acide chlorhydrique dilué : il reste sous forme de prismes quadratiques de $D = 3,402$. L'acide azotique concentré ne l'attaque qu'à chaud. La soude lui enlève de l'aluminium. Brunck, par fusion directe du manganèse (1 p.) avec de l'aluminium (5 p.), a obtenu un alliage de composition voisine Al^7Mn^2 ⁽¹³³³⁾. Cet alliage, isolé par un traitement à l'acide chlorhydrique dilué, est en lamelles cristallines d'un blanc d'étain.

L. Guillet, qui a repris l'étude de la réduction de l'oxyde Mn^2O^3 par l'aluminium, a montré que la limite d'inflammation correspond au

34-41-1886. — ⁽¹³²⁶⁾ MOORE. Chem. Centr. Bl. -18877. — ⁽¹³²⁷⁾ GILES. Chem. N. 15-204-1867. — ⁽¹³²⁸⁾ BIEL. Pharm. Z. f. Russland 13-97-1874. — ⁽¹³²⁹⁾ KLOBB. B. Soc. Ch. (5)-33-409-1890. — ⁽¹³³⁰⁾ VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-57-1855. — ⁽¹³³¹⁾ VOHL. An. Chem. Pharm. 99-124-1850. — ^(1331 a) FOCK. Z. Kryst. 22-29-1895. — ^(1331 b) MEYER et JACOBY. Ber. Chem. Gesell. 33-1905-1900. — ⁽¹³³²⁾ MICHEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 115-102-1860. — ⁽¹³³³⁾ BRUNCK.

mélange avec lequel on obtiendrait le composé $MnAl^4$. En chauffant au préalable la matière, on peut reculer la limite d'inflammation jusqu'à $MnAl^6$. Lorsqu'on fait réagir l'aluminium sur l'oxyde manganique, suivant les proportions correspondant à $MnAl^4$, on n'obtient qu'une masse de corindon dans laquelle se rencontrent assez rarement du reste des rognons métalliques contenant des cristaux filiformes très nets de formule $MnAl^4$. Les culots obtenus avec les proportions théoriques, correspondant à $MnAl^2$ et $MnAl^3$, semblent tous renfermer le composé $MnAl^2$. En portant des mélanges compris entre Mn^3Al et Mn^2Al , on obtient des culots d'où l'on peut isoler une combinaison de formule Mn^2Al^3 ^(1324 a).

En faisant réagir l'aluminium sur le chlorure manganoux anhydre, Terreil a pu préparer un alliage très dur, rayant le verre, de formule $AlMn^3$ ⁽¹³²⁴⁾.

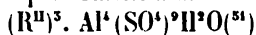
Spinelle manganifère $Al^2O^3 \cdot MnO$. Ce composé prend naissance, en chauffant au four électrique un mélange d'alumine (3,3 p.), de protoxyde de manganèse (2,27 p.) et d'acide borique fondu (2,25 p.). Il est en lames cristallines rayant facilement le verre ⁽¹³³⁴⁾.

Dufau est parvenu à préparer cet aluminat en chauffant 5 minutes avec un courant de 1000 ampères, sous 60 volts, un mélange de 100 p. d'alumine anhydre et de 250 p. d'oxyde salin Mn^2O^4 . Il se forme une masse boursoufflée d'un brun noir qui, après concassage et traitement à l'acide chlorhydrique bouillant, abandonne l'aluminat sous forme d'une poudre jaune clair. $D_{20} = 4,12$. Les cristaux consistent en octaèdres modifiés sur les arêtes et sur les angles. Ils rayent le quartz, et sont insolubles dans l'acide chlorhydrique. Le fluor les attaque au rouge. Le brome et l'iode sont sans action à la température de fusion du verre. Ils sont solubles dans les acides fluorhydrique, azotique et sulfurique. Chauffé à l'air, cet aluminat s'oxyde en se colorant en brun ^(1353 a).

Permanganate d'aluminium ⁽¹³⁶⁷⁾. — Ce composé a été obtenu par Aschoff.

Sulfates de manganèse et d'aluminium. — $SO^4Mn + (SO^4)^3Al^2 + 25H^2O$. — Il se rencontre dans l'Afrique du Sud. Kane admet $25H^2O$ et Apjohn $26H^2O$. D'après Kane, le sel perd $18H^2O$ à 100° et $24H^2O$ à 148° ⁽¹³³⁵⁾.

Ludwig a trouvé des produits naturels bien plus complexes, pouvant renfermer de l'ammoniaque et de la magnésie ⁽¹³³⁶⁾. Les sulfates doubles naturels de Tennessee correspondraient à la formule générale



où $R^{II} = Mn$ dont une partie peut être remplacée par Fe, Mg, Co, Ni et Cu ^(1337-1338 et 1377).

Ber. Chem. Gesell. **34**-2755-1901. — ⁽¹³³⁴⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-**22**-215-1848. — ^(1334 a) DEPAR. C. R. **135**-963-1902. — ⁽¹³³⁵⁾ APJOHN et KANE. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-471-1858. — ⁽¹³³⁶⁾ LUDWIG. Ar. der Pharm. **193**-97-1870. — ⁽¹³³⁷⁾ BROWN. Am. Chem. J. **6**-97-1884. — ⁽¹³³⁸⁾ STROMAYER et HAUSMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **31**-157-1854. — ⁽¹³³⁹⁾ ÉTARD.

— $(\text{SO}_4)_2\text{Mn}^2 + (\text{SO}_4)_2\text{Al}^3$. — C'est un sable bleu cristallin, insoluble dans l'eau pure qu'Étard a obtenu en évaporant une solution renfermant des sulfates d'alumine et de protoxyde de manganèse en présence d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique ⁽¹³³⁹⁾.

Silicate de manganèse et d'aluminium $5(\text{SiO}_2, 2\text{MnO}) + 5\text{SiO}_2, 2\text{Al}_2\text{O}_3$. — Le produit naturel (*spessartine, grenat manganésifère*) a été reproduit par Gorgeu en chauffant, au creuset de platine, 1 gr. 5 d'argile blanche et 20 à 25 gr. de chlorure manganoux dans un courant d'hydrogène. Les cristaux, qu'on peut facilement séparer par traitement à l'acide chlorhydrique dilué de 50 à 50 volumes d'eau, consistent en icositétraèdres de couleur jaune clair. $D = 4,05$; dureté : 6 à 7 ⁽¹³⁴⁰⁾.

D'autres silicates doubles naturels, ont été aussi décrits ^(1341-1342-1339 et 1361).

Fluorure double purpuréocobaltique. — Ce fluorure est en tables rectangulaires ^(1326 à 1347).

Permanganate lutéocobaltique $(\text{Co}^2, 12\text{Az II}^2)(\text{MnO}^4)^6$. — On l'obtient en mélangeant des solutions saturées à froid de chlorure lutéocobaltique et de permanganate de potasse. Il se forme un précipité qu'on lave à l'eau froide et que l'on redissout dans l'eau chaude. Par refroidissement, le sel se dépose en petits cristaux microscopiques noirs, qui détonent sous le marteau ou lorsqu'on les chauffe au-dessus de 100° . Il se forme aussi en partant de solutions renfermant une molécule de chlorure et 12 molécules de permanganate de potassium. Dans ce cas, il est mélangé de lamelles hexagonales violacées (voyez ci-dessous) qu'on peut éliminer par un lavage à l'eau.

L'action du chlorure sur le permanganate d'argent donne le même composé. L'acide chlorhydrique le décompose avec dégagement de lumière. Ce composé fournit des sels doubles avec une extrême facilité.

Chloropermanganate lutéocobaltique $(\text{Co}^2, 12\text{Az II}^2)\text{Cl}^1(\text{MnO}^4)^2$. — Il s'obtient par combinaison directe du chlorure et du permanganate lutéocobaltique.

Bromopermanganate lutéocobaltique $(\text{Co}^2, 12\text{Az II}^2)\text{Br}^4, 2\text{MnO}^4$. — Le sel se présente en petites lamelles brunes, paraissant noires par réflexion ⁽¹³⁴³⁾. Pour le préparer, le mieux est de partir des solutions renfermant 6 molécules de permanganate de potassium et 2 molécules de bromure. On l'obtient aussi par l'action du permanganate lutéocobaltique sur le bromure de potassium.

Chloropermanganate lutéocobaltique et chlorure de potassium $(\text{Co}^2, 12\text{Az II}^2)\text{Cl}^1(\text{MnO}^4)^2 + 2\text{KCl}$. — Ce sel se forme, entre

C. R. 86-1590-1878; 87-602-1878. — ⁽¹³⁴⁰⁾ GORGEU. C. R. 97-1505-1885. — ⁽¹³⁴¹⁾ IGELSTRÖM. Z. Kryst. 27-601-1897. — ⁽¹³⁴²⁾ PIZANI. C. R. 75-1542-1872. — ⁽¹³⁴³⁾ KLOBB. An. Ch. Ph. 6-12-5-1887. — ⁽¹³⁴⁴⁾ GAZERON. An. Ch. (1)-36-61-1800. — ⁽¹³⁴⁵⁾ KOBELL. J. prakt. Chem. 2-1-425-1870. — ⁽¹³⁴⁶⁾ IGELSTRÖM. Chem. Centr. Bl. 428-I, 1891; Z. Kryst. 14-628-1888.

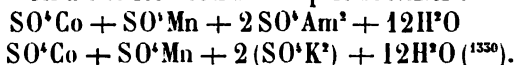
autres, dans la préparation du permanganate lutéocobaltique, lorsqu'on emploie des solutions renfermant une molécule de chlorure pour 12 molécules de permanganate de potasse. Le sel est en lames hexagonales violettes.

On l'obtient aussi par combinaison directe du chlorure de potassium avec le chloropermanganate. En remplaçant le chlorure de potassium par le chlorure d'ammonium, de sodium ou de lithium, on obtient des composés analogues.

Le bromure de potassium donne un dérivé semblable, mais moins stable; les composés, obtenus avec les bromures d'ammonium et de lithium, sont très instables.

Le permanganate lutéocobaltique se combine aussi aux sulfates et nitrates lutéocobaltiques.

Sulfates de manganèse, de cobalt et de potassium ou d'ammonium. — On a cité les deux sels triples suivants :



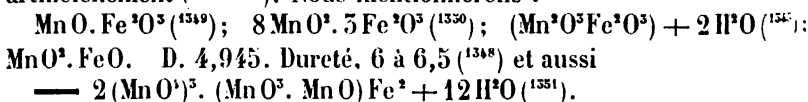
Fluorure de manganèse et de nickel. — Il a été préparé par Christensen (1325).

Permanganate de nickel ammoniacal $(\text{MnO}^{\bullet})^2\text{Ni}$, $4\text{AzH}^{\bullet}\text{F}$
Il a été obtenu par Klobb (1329).

Sulfates de manganèse, de nickel et d'ammonium ou de potassium. — Vohl a décrit les composés : $\text{SO}^{\bullet}\text{Ni} + \text{SO}^{\bullet}\text{Mn} + 2\text{SO}^{\bullet}\text{Am}^{\bullet} + 12\text{H}^{\bullet}\text{O}$; $\text{SO}^{\bullet}\text{M} + \text{SO}^{\bullet}\text{Mn} + 2\text{SO}^{\bullet}\text{K}^{\bullet} + 12\text{H}^{\bullet}\text{O}$ qui perdent complètement leur eau à 180° .

Alliages du manganèse avec le fer (1344). — Ces alliages ont acquis, dans ces dernières années, une certaine importance industrielle. Au point de vue purement chimique, ils n'ont été l'objet d'aucune étude particulière.

Oxydes de manganèse et de fer. — On a signalé un certain nombre d'oxydes doubles naturels, dont quelques-uns ont été reproduits artificiellement (1315-1316). Nous mentionnerons :



— (1347) CHRISTENSEN. *J. prakt. Chem.* (2)-**35**-161-1887. — (1348) PENFIELD et FOOTE. *Am. J. Sc.* (4)-**4**-105-1897. — (1349) LIST. *Ber. Chem. Gesell.* **11**-1512-1878. — (1350) SMITH. *J. Soc. Chem. Ind.* **6**-98-1887. — (1351) HANNAY. *J. Chem. Soc.* **33**-269-1878. — (1352) SCOTT. *J. Chem. Soc.* **71**-564-1897. — (1353) RETGERS. *Z. ph. Chem.* **16**-577-1895. — (1354) RAVMELSBERG. *An. Ph. Chem. Pogg.* **91**-521-1854. — (1355) MALVERN ILES. *Am. Chem. J.* **3**-420-1882. — (1356) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE et CARON. *An. Ch. Ph.* (5)-**67**-443-1865. — (1357) BERZÉLIUS. *An. Ch. Ph.* (2)-**12**-54-1819. — (1358) BRUSH et DANA. *Am. J. Sc.* (5)-**39**-201-1890. —

Sulfates de manganèse et de fer $\text{SO}^4\text{Fe} + \text{SO}^4\text{Mn} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel double a été décrit par Scott ⁽¹³⁵²⁾.

— $\text{SO}^4(\text{Mn. Fe}) \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Les cristaux de sulfate double à $5\text{H}^2\text{O}$ ont une teneur minima de 92,62 pour 100 de sulfate manganoux calculé en $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Les cristaux mixtes, renfermant moins de manganèse, ne sont plus tricliniques, mais monocliniques et renferment $7\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹³⁵³⁾.

— $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2 + \text{SO}^4\text{Mn} + 3\text{SO}^4\text{H}^2$. — On l'obtient en évaporant une solution renfermant les deux constituants. C'est une poudre jaune qui perd $2\text{SO}^4\text{H}^2$ à 180° .

Le nouveau sel ainsi obtenu $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2 + 2\text{SO}^4\text{Mn} + \text{SO}^4\text{H}^2$ est plus foncé que le sel primitif et s'en distingue par son insolubilité dans l'eau froide.

— $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2 + (\text{SO}^4)^2\text{Mn}^2$. — Il est en cristaux le plus souvent agglomérés, décomposables par l'eau bouillante avec dépôt de bioxyde. Il s'obtient comme le précédent, mais en ajoutant, avant évaporation, un mélange d'acides sulfurique et nitrique ⁽¹³⁵⁴⁾.

Sulfates de manganèse, de fer et de potassium ou d'ammonium. — Vohl a signalé les deux composés ⁽¹³⁵⁰⁾ : $\text{SO}^4\text{Fe} + \text{SO}^4\text{Mn} + 2\text{SO}^4\text{K}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Fe} + \text{SO}^4\text{Mn} + 2\text{SO}^4\text{Am}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$.

Ces sels, en grandes tables ou en prismes facilement solubles dans l'eau, s'oxydent facilement à l'air.

— $5\text{SO}^4\text{Mn} + \text{SO}^4\text{Zn} + \text{SO}^4\text{Fe} + 28\text{H}^2\text{O}$. — Prismes, vraisemblablement orthorhombiques, que l'on rencontre au Colorado. $D=2,1627$. Dureté 0,75 à 1 ⁽¹³⁵⁴⁾.

Wagnérite mixte de manganèse et de fer. — Ce composé a été obtenu par Sainte-Claire Deville et Caron ⁽¹³⁵⁵⁾.

Phosphates de manganèse et de fer naturels ⁽¹³⁵⁶⁻¹³⁵⁷⁾. — Mentionnons la *Reddingite* $(\text{PO}^4)^2(\text{Mn Fe})^2 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Arséniates et antimoniates doubles naturels. — Les composés de cette nature ont été rencontrés par Igelström ^(1358, 1360 et 1366).

Carbures de manganèse et de fer. — A. Carnot et Goutal ⁽¹³⁶⁸⁾ ont mis en évidence dans les ferromanganèses l'existence des trois carbures doubles :



D'une façon générale, les ferromanganèses sont attaqués par l'eau bouillante d'autant plus vivement que leur teneur en manganèse est plus élevée. A une teneur en manganèse à 74 pour 100, ils ne sont plus attaqués d'une façon sensible par l'eau bouillante, mais ils le sont, même à froid, par l'acide acétique à 5 pour 100. Le résidu est d'autant plus

⁽¹³⁵²⁾ IGELSTRÖM. Am. J. Sc. (5)-39-160-1890 ; 44-261-1892. — ⁽¹³⁵⁹⁾ IGELSTRÖM. Z. Kryst. Ch. 21-246-1892. — ⁽¹³⁶⁰⁾ IGELSTRÖM. Z. Kryst. Ch. 22-43-1895. — ⁽¹³⁶¹⁾ WYROUBOFF. An. Ch. Ph. (5)-8-474-1876. — ⁽¹³⁶²⁾ STONE et INGEN. J. Am. Chem. Soc. 19-542-1897. — ⁽¹³⁶³⁾ MILLER et MATHEWS. J. Am. Chem. Soc. 19-547-1897. — ⁽¹³⁶⁴⁾ BLUM. Z. anal. Chem. 30-282-1891. — ⁽¹³⁶⁵⁾ MILLER. J. Am. Chem. Soc. 18-1100-1896. — ⁽¹³⁶⁶⁾ MALLARD. B. Soc. Min. 12-421-1889. — ⁽¹³⁶⁷⁾ STRAUS. Z. anorg. Chem. 9-6-1895. — ⁽¹³⁶⁸⁾ CARNOT et GOUTAL. C. R. 128-207-1899. — B. Soc. Enc. 11-1143-1897.

abondant que le ferromanganèse est moins riche. Les alliages riches sont presque complètement dissous par l'acide acétique à 5 pour 100. Ils sont de même très énergiquement attaqués par les solutions de chlorure d'ammonium même ammoniacal. Ils se dissolvent lentement dans les solutions ammoniacales d'acétate d'ammoniaque à l'ébullition. Ce réactif permet la séparation des divers carbures définis.

Avec des alliages à 84 pour 100 et 79 pour 100 en manganèse, le résidu est constitué par le carbure $4\text{Mn}^3\text{C}, \text{Fe}^5\text{C}$, cristaux inattaquables par l'eau bouillante, solubles dans l'acide acétique étendu et froid, non magnétiques. Avec des alliages à teneur plus faible en manganèse (de 74 à 60 pour 100), les ferromanganèses ne sont plus attaquables par l'eau et laissent, par traitement à l'acide acétique au 1/20, des cristaux non magnétiques du carbure $\text{Fe}^3\text{C} \cdot 2\text{Mn}^2\text{C}$. Avec une teneur de 60 à 55 pour 100 de manganèse, le résidu de l'attaque consiste en un mélange de carbure précédent avec le carbure $2\text{Fe}^3\text{C} \cdot \text{Mn}^5\text{C}$ également inaltérable à l'aimant. Ce carbure double $2\text{Fe}^3\text{C} \cdot \text{Mn}^5\text{C}$ paraît avoir quelque tendance à s'isoler pendant le refroidissement des blocs de ferromanganèse.

Manganicyanure ferreux. — Ce composé $\text{Fe}^3(\text{CAz})^{12}\text{Mn}^2$ qu'on peut aussi considérer comme un manganocyanure ferromanganique s'obtient par l'action du sulfate de fer sur les dissolutions du manganocyanure de potassium. C'est un composé bleu, peu stable, que les alcalis décomposent facilement avec formation de ferrocyanure alcalin ⁽¹³⁶⁷⁾.

Ferrocyanure de manganèse $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Mn}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en précipitant par l'acide ferrocyanhydrique une solution de sel de manganèse. On peut remplacer l'acide par le sel de potassium ; il faut avoir soin, dans ce cas, d'opérer en présence d'un excès de sel de manganèse sous peine de voir se produire un ferrocyanure double ^(1368 à 1365).

Ferrocyanures de manganèse et de potassium ou d'ammonium. — On a décrit les sels suivants : $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{MnK}^2$ ⁽¹³⁶²⁾ ; $9\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{MnK}^2 + \text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Mn}^2$ ou $15\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{MnK}^2 + \text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Mn}^2$ ⁽¹³⁶³⁾ ; $5\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Mn}^2 + 4\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹³⁶⁴⁾. Ce dernier est obtenu en précipitant une solution de prussiate jaune par un sel de manganèse. Précipité blanc rosé.

— $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Mn}(\text{AzH}^4)^2$ ⁽¹³⁶⁴⁾. Il se forme en décomposition une solution ammoniacale de sel de manganèse additionnée de chlorure d'ammonium par le ferrocyanure de potassium.

Siliciure de fer et de manganèse. — Mallard a signalé un siliciure complexe bien cristallisé renfermant Si : 11 Fe : 66 Mn : 21 C : 2 pour 100 ⁽¹³⁶⁶⁾.

Silicates complexes de manganèse et de fer. — Ils existent à l'état naturel ; mentionnons la *pyrosmalithe* ⁽⁴⁹⁾.

V. THOMAS,

Maître de Conférences à l'Université de Clermont.

CHROME $\text{Cr} = 52,1$

État naturel. — Ce métal se rencontre dans la *chromite* (*fer chromé, sidéochrome*), qui est un chromite de fer $\text{Cr}^3\text{O}^3 \cdot \text{FeO}$ (Vauquelin), et qui constitue le minerai le plus important. Il provient des serpentines ou des sables de désagrégation de cette roche. Il se présente en masses grenues d'un noir de fer à poussière brune et éclat semi-métallique. Il contient de 44 à 64 pour 100 de sesquioxyde de chrome. Il se rencontre en France dans le département du Var, en Grèce, en Asie Mineure, en Turquie, en Algérie, au Canada, à Taffercha en petite quantité et au Transvaal. On rencontre encore le chrome dans la *crocoïse* (plomb rouge) ou chromate de plomb, CrO^4Pb (Vauquelin). Ce minéral a été découvert à Bérésowsk, en Sibérie, dans les filons quartzeux, au milieu des roches primaires. On l'a trouvé aussi au Brésil dans un granit décomposé. Il en existe au Transvaal, dans le district de Lydenburg, associé à de la galène, et dans les gites d'étain du Swaziland. Le chrome se rencontre aussi dans la *mélanochroïte* $\text{Pb}^2\text{Cr}^3\text{O}^6$; dans la *vauquelinite* $\text{Cu}^2\text{Cr}^3\text{O}^9 + 2\text{Pb}^2\text{Cr}^3\text{O}^6$, minerais faisant partie du quartz de Beserow (Oural); dans l'*ocre chromé* $\text{CrO} \cdot \text{OH}$. Il se trouve en petites quantités : dans certains micas, tels que la *fuschite*, mica chromifère non magnésien, de Zillertal, le chromglimmer, mica chromifère magnésien de Schwartzenstein (Tyrol), se présentant en lamelles vertes; dans des minerais de fer d'où il passe dans le métal; dans divers grenats constitués d'alumine et de traces de chrome; dans quelques serpentines de couleur verte, silicates hydratés de magnésium associés au fer chromé (Rose) ⁽¹⁾; dans les rubis, les corindons, les spinelles, notamment dans la picolite du lac de Lherz (A. Genth, Kammerer) ⁽²⁻³⁾; dans des graphites anglais (Plattner, Weger) ⁽⁴⁾; dans la mine de platine (Vogel) ⁽⁵⁾ et dans diverses météorites à l'état de chromite et de *daubréélite* FeCr^2S^4 (Clouet, Pélilot, Christomanos) ⁽⁶⁻⁸⁾.

C'est à l'oxyde chromique Cr^2O^3 , ou à ses composés, qu'est due la couleur verte de l'émeraude, de la serpentine et d'autres minéraux.

Enfin, on a constaté la présence de chromate de potassium dans les nitrates bruts du Pérou (Guyard) ⁽⁹⁾.

Dans le règne végétal ou dans le règne animal, le chrome ou ses com-

⁽¹⁾ ROSE. 1800. — ⁽²⁾ A. GENTH. J. prakt. Chem. (2)-9-49-1874. — ⁽³⁾ KAMMERER. J. prakt. Chem. (2)-11-79-1875. — ⁽⁴⁾ WEGER. Der Graphit. Berlin 11-1872. — ⁽⁵⁾ VOGEL. Jahrb. 291-1875. — ⁽⁶⁾ CLOUET. Ber. Chem. Gesell. 17-1774-1884. — ⁽⁷⁾ PÉLIGOT. Polyt. J. Dingler 193-40-1869. — ⁽⁸⁾ CHRISTOMANOS. Ber. Chem. Gesell. 10-545-1877. — ⁽⁹⁾ GUYARD. B. Soc.

posés ne semblent jouer aucun rôle ou, du moins, on n'a pu jusqu'ici en déceler, d'une façon normale, aucune quantité sensible.

Les principaux gisements exploités de fer chromé se rencontrent en Asie Mineure, en Turquie, à Brousse, à Salonique et en Grèce. Le marché de Salonique alimente les usines d'Europe. Le prix de la tonne, rendue à quai à Marseille, varie de 111 à 125 francs. Il existe aussi d'importants gisements à Ekaterinbourg, dans l'Oural. On rencontre encore des mines de fer chromé en Norvège, en Silésie et en Styrie. En Amérique, on exploite les mines de Baltimore et du Maryland. Enfin, la province de Québec, au Canada, exporte de notables quantités de ce minéral. Nous signalerons aussi les mines de la Nouvelle-Calédonie, de Saint-Domingue et les gisements d'Eubée et de Thessalie^(8 b).

Historique. — Ce métal a été découvert en 1797, dans le plomb rouge ou chromate de plomb de Sibérie, par Vauquelin⁽⁹⁾, qui lui a donné son nom (de χρῶμα, couleur) en raison de la coloration de ses composés. Le chrome a été retrouvé, quelques années après, dans le fer chromé par le même savant, dont les expériences ont été répétées par Richter, Klaproth⁽¹⁰⁾, Mussin-Puschin⁽¹¹⁾, Gmelin et Godon. On a caractérisé, depuis sa présence, dans un grand nombre de minéraux, et l'on a étudié la constitution de ses composés (Berzélius, Branderburger, Döbereiner, Meissner, Lanaique, Berthier, Grouvelle, Thomson, Unverdorben, Moser, Maus, Rose)⁽¹²⁻²³⁾. Clouet⁽⁸⁾ a fait l'analyse de quinze échantillons de fer chromé. Péligot⁽²⁴⁾, en 1844, après ses recherches sur les sels de protoxyde de chrome, a cherché à interpréter la formule de ces composés.

Du reste la constitution et la couleur des composés chromés ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux (Moberg, Berlin, Traube, Elliot et Storer, Frémy, Siewert⁽²⁵⁻³⁰⁾) qui, dans ces dernières années, ont été complétés par les recherches de Recoura et par celles d'Etard, de Wyruboff⁽³²⁾ et de Moissan.

Préparation. — Le chrome peut s'obtenir par la réduction de son oxyde.

1° Cette réduction se fait au moyen du charbon [Vauquelin⁽⁹⁾, Richter⁽¹⁰⁾]; Deville⁽³¹⁾ a réalisé cette opération en traitant l'oxyde de chrome pur par un poids calculé de charbon bien mélangé avec l'oxyde dans un creuset brasqué, ou mieux dans un creuset de chaux à une très haute température obtenue au moyen d'un four à vent. On prépare ainsi, en très petite quantité, un métal assez impur par suite de la formation de carbure et de siliciure qui se forment aisément dans ces conditions.

Le chrome, préparé par tous les procédés décrits jusqu'en 1895, n'était qu'une curiosité de laboratoire. En utilisant la haute température de son

Ch. 1. 22-30-1874. — ^(8 b) ZENGEHEIS, 5^e Congrès de ch. appl., 1905. — ⁽⁹⁾ VAUQUELIN, An. Ch. Ph. 23-1 et 194-1798; 70-70-1809; An. Crell. 1-185-276-1798. — ⁽¹⁰⁾ RICHTER, N. Gesell. der Chemie 10-50; 11-57; J. Chem Ph. Gehl. 5-551. — ⁽¹¹⁾ MUSSIN-PUSCHIN, An. Crell. 1-555;

four électrique, Moissan a rendu cette préparation pratique et industrielle (⁵⁶).

On sait que le four électrique de Moissan, présenté à l'Académie des sciences en 1892, est formé de deux parallélépipèdes de carbonate de chaux placés l'un sur l'autre (fig. 1). Le bloc inférieur porte une rainure



Fig. 1. — Schéma du four électrique Moissan.

longitudinale qui reçoit les deux électrodes et au milieu se trouve une cavité qui contiendra le creuset. Les électrodes sont rendues facilement mobiles au moyen de deux glissières qui se meuvent sur un madrier. Le bloc supérieur est légèrement creusé dans la partie qui se trouve au-dessus de l'arc de façon à former un dôme qui réfléchit toute la chaleur sur le creuset. Cet appareil est un four électrique à réverbère, avec électrodes mobiles.

En chauffant dans cet appareil un mélange intime de sesquioxyle de chrome et de charbon de sucre aggloméré, au préalable, en petits cylindres de 7 à 8 c. c., on obtient, avec facilité, une fonte de chrome renfer-

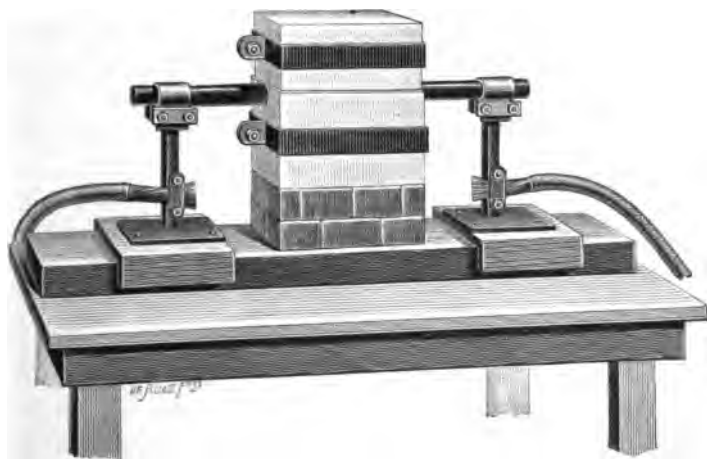


Fig. 2. — Four électrique Moissan avec supports pour courants de 110 volts et 1000 ampères.

mant de 8 à 10 pour 100 de carbone. Cette préparation peut se faire au creuset (fig. 2) d'une façon intermittente ou bien dans un appareil con-

2-44. — (¹²) BERZÉLIUS. *An. Ch. Ph.* **17**-7-1821 ; *J. Chem. Ph. Schweig.* **22**-55-1818 ; *An. Ph. Chem. Pogg.* **1**-34-1824 ; *An. Chem. Pharm. Lieb.* **49**-247-1844. — (¹⁵) BRANDERBURGER. *J. Chem.*

tinu. Dans ce dernier cas, Moissan emploie un four électrique qui contient un tube de charbon légèrement incliné, recevant à l'extrémité supérieure le mélange aggloméré de sesquioxyde et de carbone et laissant couler à l'extrémité inférieure le métal liquide.

Dans ses premières recherches, Moissan a préparé ainsi 20 kilogrammes de chrome métallique. Voici comment ce savant s'exprime à ce sujet :

« Nous avons cherché à affiner la fonte de chrome, en la chauffant en présence d'un excès d'oxyde. Le carbure métallique, concassé en fragments grossiers, est placé dans un creuset de charbon brasqué avec soin à l'oxyde de chrome et recouvert du même oxyde. Ce mélange est soumis à nouveau à la température de l'arc électrique; l'oxyde superficiel fond, puis le métal entre aussi en fusion et perd alors peu à peu tout le carbone qu'il renferme. Le chrome, ainsi préparé, chauffé dans un courant de chlore, se transforme en chlorure volatil sans laisser trace de charbon. On arrive bien dans ce cas à enlever tout le carbone, mais le métal est saturé d'oxygène; c'est, au point de vue métallurgique, un métal brûlé.

« L'affinage de la fonte de chrome a été effectué alors en présence de chaux fondue, et nous avons pu, en opérant chaque fois sur 1 kilogramme de métal, retirer la majeure partie du carbone contenu dans le chrome. On sait, en effet, avec quelle facilité le carbone et la chaux se combinent pour donner du carbure de calcium. Cette réaction nous a fourni, le plus souvent, un métal à grain fin dont la teneur en carbone oscillait entre 1,5 et 1,9. Lorsque le chrome est ainsi purifié, bien qu'il renferme encore une petite quantité de carbone, il cristallise avec une grande facilité. Nous avons obtenu, maintes fois, de très belles trémies de chrome cristallisé, dans lesquelles les cristaux atteignaient une longueur de 3 à 4 millimètres. Ces cristaux ont, à première vue, l'apparence de cubes et d'octaèdres. Leur groupement rappelle celui des masses cristallines de bismuth.

« La méthode d'affinage par la chaux en fusion, que nous venons d'indiquer, ne peut cependant pas nous donner le métal absolument décarburé. Nous avons remarqué, en effet, que, si le chrome était suffisamment pur, en présence de la chaux liquide et des gaz du four, il se produisait une réaction inverse. Tout le métal était ramené à l'état d'oxyde double de calcium et de chrome très bien cristallisé. Nous avons pris alors cet oxyde double, qui se produisait si facilement dans notre four électrique, nous en avons formé une brasque dans un four de chaux vive et, au milieu, nous avons refondu de la fonte de chrome. Dans ces nouvelles conditions, l'affinage se produit et l'on obtient un métal brillant, ne rayant plus le verre, pouvant se limer et se polir avec facilité. C'est le chrome pur qui, à l'analyse, ne donne plus trace de carbone. »

Ph. Schweig. 13-274-1815. — ⁽¹⁴⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 22-476-1818. — ⁽¹⁵⁾ MEISSNER. An. Ph. Gilbert 60-366. — ⁽¹⁶⁾ LANAIQUE. An. Ch. Ph. 14-299-1820. — ⁽¹⁷⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. 17-56-1821. — ⁽¹⁸⁾ GROUVELLE. An. Ch. Ph. 17-349-1821. — ⁽¹⁹⁾ THOMSON. A. Phil. 16-

Cette méthode de Moissan a été appliquée industriellement à la préparation du ferrocchrome.

2° On sait, depuis longtemps, que le sesquioxyde de chrome peut être réduit par les métaux alcalins, le magnésium et l'aluminium. Moissan⁽³⁰⁾ a démontré, en 1896, qu'en mélangeant le sesquioxyde de chrome à de l'aluminium en fusion, on obtenait un alliage très riche en chrome. H. Goldschmidt a fondé sur cette réduction un élégant procédé de préparation. On obtient tout d'abord un mélange bien sec d'aluminium pulvérisé d'une façon particulière et de sesquioxyde de chrome. Puis, dans un creuset pouvant contenir une charge de 200 à 300 kilogrammes et formé par l'assemblage de briques de magnésie cerclées de fer, on verse une certaine quantité de ce mélange. La réaction est ensuite déterminée en un point de la surface par l'allumage d'une cartouche de poudre d'aluminium additionnée de bioxyde de baryum. On ajoute ensuite, peu à peu, la totalité du mélange de manière à recouvrir la partie incandescente. Le chrome fondu plus dense tombe au fond du creuset tandis que l'alumine reste à l'état liquide à la surface. En une demi-heure, on peut obtenir ainsi 200 kilogrammes de métal dont le prix de vente est de 7^{fr},50 le kilogramme environ.

Ce procédé est de suite devenu industriel. Le métal, préparé dans ces conditions, présente l'avantage de ne pas contenir de carbone, seulement il renferme du silicium provenant du sesquioxyde ou des briques de magnésie qui, le plus souvent, contiennent de petites quantités de silicate.

Cette opération, faite en petit sur 20 à 30 kilogrammes du mélange, fournit une belle expérience de cours.

Goldschmidt a généralisé cette réaction, mais elle ne s'applique bien qu'aux oxydes de chrome et de manganèse. Avec les oxydes plus difficilement réductibles comme l'oxyde d'uranium, le métal obtenu est toujours souillé d'une quantité plus ou moins grande d'aluminium.

Formation. — 1° Par réduction du chlorure chromique. Cette réduction a été réalisée par Wöhler⁽³²⁾, en appliquant, au chlorure violet, la méthode qui lui avait permis d'isoler l'aluminium au moyen du potassium, et qui lui a donné le chrome sous forme de poudre grisâtre facilement inflammable. Frémy⁽³⁴⁾ a modifié ce procédé en faisant passer sur du chlorure de chrome de la vapeur de sodium entraînée par l'hydrogène pur et sec, et a obtenu des cristaux de chrome. Wöhler⁽³²⁾ a obtenu ces

321. — ⁽³⁰⁾ UNVERDORFEN. Trommsd. N. J. Pharm. 9-1-22. — ⁽³¹⁾ MOSER. Abhandl. über das Cr. Wien., 1824. — ⁽³²⁾ MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. 9-127-1827; 11-83-1833. — ⁽³³⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 27-565; 45-183-1838. — ⁽³⁴⁾ PÉLIGOT. C. R. 19-609-734-1844; An. Ch. Ph. 52-273-1833; (3)-12-528-1844; 14-239-1845. — ⁽³⁵⁾ MOBERG. J. prakt. Chem. 29-175-1843; 29-175-1843; 43-125; 44-332-1848. — ⁽³⁶⁾ BERLIN. An. Ph. Chem. Pogg. 67-258-1846. — ⁽³⁷⁾ TRAUDE. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-87-165-1848. — ⁽³⁸⁾ ELLIOT et STORER. Proc. of the Am. Ac. Sc. 5-192. — ⁽³⁹⁾ FRÉMY. C. R. 47-883-1858. — ⁽⁴⁰⁾ SIEWERT. An. Chem. Pharm. Lieb. 126-86-1861; Jahresb. 14-240-242. — ⁽⁴¹⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-46-182-1856; C. R. 44-676-1857. — ⁽⁴²⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-117-230-1859. — ⁽⁴³⁾ FRÉMY. C. R. 44-633-1857. — ⁽⁴⁴⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 91-619-1854.

mêmes cristaux en fondant dans un creuset un mélange de chlorures de chrome, de potassium et de sodium avec du zinc. Zettnow⁽³⁸⁾ remplace le chlorure de chrome par le chlorure double de chrome et de potassium. Glatzel⁽³⁹⁾ fait agir le magnésium en limaille sur le chlorure chromico-potassique $2\text{KCl} \cdot \text{Cr}^3\text{Cl}^6$. Dans toutes ces préparations, on nettoie le culot obtenu par l'eau et par l'acide azotique étendu pour le débarrasser des impuretés et des métaux étrangers qui le souillent. Enfin Bunsen⁽³⁵⁾, en réduisant la dissolution de sesquichlorure de chrome par la pile, a obtenu sur des lames de platine un dépôt cohérent de chrome métallique possédant une surface brillante et ayant l'aspect du fer. Placet a repris cette préparation électrolytique en partant de l'alun de chrome et il a préparé ainsi un métal cassant à peu près pur^(38 a). En électrolysant une solution de une molécule de chlorure chromique et de 3 molécules de chlorure de potassium, Férée^(38 b) a obtenu un métal gris d'acier titrant 99,82 de chrome.

2° Par réduction de chromate de plomb au creuset brasqué dans un fourneau à vent (Debray); on obtient ainsi un culot de plomb que l'on traite par l'acide azotique étendu, et qui abandonne des cristaux de chrome.

3° En distillant à 350°, dans un courant d'hydrogène, l'amalgame de chrome obtenu en traitant une solution concentrée de chlorure chromique par l'amalgame de sodium pâteux, on obtient du chrome amorphe [Moissan⁽³⁸⁾, Vincent⁽⁴⁰⁾, Roussin⁽⁴¹⁾]. En distillant cet amalgame à une température peu supérieure à 350°, Moissan a préparé du chrome pyrophorique.

Enfin, un certain nombre de modifications de détail ont été apportées à ces préparations par divers auteurs [Longhlien, Rouff⁽⁴²⁾, Berzelius⁽⁴³⁾, Neumann, Férée⁽⁴⁵⁾, Moberg⁽⁴⁶⁾]. L'oxyde de chrome serait réduit facilement par l'alliage de cérium et d'yttrium obtenu dans le traitement des résidus du nitrate de thorium (Weiss et Aichel)^(46 a).

Propriétés physiques. — Comme on l'a vu plus haut, le chrome, pendant longtemps, n'a pu être obtenu à l'état pur; il était plus ou moins mélangé ou combiné à du carbone ou à du silicium provenant de la brasque des creusets de réduction. De plus, certains procédés ne permettaient de l'obtenir qu'à l'état de masse poreuse et amorphe, tandis que d'autres le fournissaient à l'état cristallisé, mais toujours impur.

— (38 a) PLACEY. C. R. **115**-945-1892. — (38 b) FÉRÉE. B. Soc. Ch. (3)-**25**-617-1901. — (38) MOISSAN. B. Soc. Ch. (2)-**34**-149-1879; C. R. **116**-349-1893; **119**-185-1894; Le four électrique, 1897. — (38 a) MOISSAN. C. R. **122**-1502-1896. — (38 b) MOISSAN. An. Ch. Ch. (5)-**21**-199-1880. — (38 c) FÉRÉE. C. R. **121**-822-1895. — (37) GOLDSCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. **304**-19-1898. — (38) ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. **143**-477-1871. — (39) GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. **23**-3127-1890. — (40) VINCENT. Jahresh. **146**-1862. — (41) ROUSSIN. Jahresh. **170**-1866. — (42) ROUFF. Ber. Chem. Gesell. **24**-383-1888. — (43) FÉRÉE. B. Soc. Ch. (3)-**25**-617-1901. — (44) MOBERG. J. prakt. Chem. **44**-322-1848. — (46 a) WEISS et AICHEL. An. Ph. Chem. Pogg. **337**-370-1904. — (47) BOLL. Y. Sc. Quart. J. **13**-533. — (48) JÄGER et

C'est ce qui explique la divergence des propriétés qui ont été assignées à cet élément.

Il a été signalé comme une poudre cristalline d'un gris clair formée de rhomboédres (Wöhler)⁽³²⁾ ou de pyramides quadratiques (Bolley)⁽⁴⁷⁾; comme un dépôt cohérent semblable au fer (Bunsen)⁽³³⁾; comme une poudre d'un gris clair cristalline au microscope (Glatzel)⁽³⁹⁾; en beaux rhomboédres blanc d'étain (Jager et Kruss)⁽⁴⁸⁾; en cristaux pouvant se fondre en une masse métallique (Moissan)⁽³⁶⁾.

Densité du chrome fondu : 6; du chrome cristallisé : 6,8 à 20° : 6,81 à 25° (Wöhler)⁽³²⁾; 6,7 (Bunsen)⁽³³⁾. Densité du chrome en poudre cristalline : 6,7284 à 16° (Glatzel)⁽³⁹⁾. Densité du chrome pur : 6,92 à 20° (Moissan)⁽³⁶⁾.

Le chrome fond à une température plus élevée que le platine [Moissan, van der Velde, Lewis]⁽⁴⁹⁾. La dureté du chrome de Deville égale 6. Le chrome pur, préparé par Moissan, ne raye pas le verre. Il se lime avec facilité. Il n'est pas magnétique [Moissan, Glatzel]⁽³⁹⁾, Wöhler⁽³³⁾; mais, d'après ce dernier auteur, il le devient à — 15° ou — 20°. Ce sujet a été étudié aussi par Faraday⁽⁵⁰⁾ et par Wiedemann⁽⁵¹⁾.

Chaleur spécifique moyenne entre 0° et 98°,24 est 0,12162; par suite sa chaleur atomique est 6,36 (Jäger et Kruss)⁽⁴⁸⁾.

Le spectre d'étincelles a été déterminé par Thalen, Huggins, Lecoq de Boisbaudran, Ciamician^(52 à 54); le spectre de flamme par Vogel⁽⁵⁶⁾; le spectre de fluorescence par Lecoq de Boisbaudran⁽⁵⁷⁾; le spectre d'absorption, par Zimmermann, Vogel, Vierordt, Sabatier, Glan, Nichols, Carnelly, Akrojd, Bayley, Hasselberg^(58 à 66).

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques, déterminées par Moissan⁽³⁶⁾ sur le métal pur, sont les suivantes :

Le chrome pur, bien poli, se ternit légèrement, après quelques jours, dans un air humide; mais cette légère oxydation n'est que superficielle et ne se continue pas; le chrome peut être regardé comme inaltérable à l'air.

Chauffé à 2000° dans l'oxygène, il brûle en fournissant de nombreuses étincelles plus brillantes que celles produites par le fer. Il reste, après l'expérience, des fragments fondus de sesquioxyde de chrome.

La limaille de chrome, chauffée vers 700° dans la vapeur de soufre, devient incandescente et se transforme en sulfure. Le chrome, chauffé au feu de forge dans une brasque en charbon, fournit le carbure cristallisé

KRUSS. Ber. Chem. Gesell. **22**-2052-1889. — ⁽⁴⁹⁾ LEWIS. Chem. N. **86**-15-1902. — ⁽⁵⁰⁾ FARADAY. Phil. Trans. **41**-1846. — ⁽⁵¹⁾ WIEDEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**32**-4: 2. — ⁽⁵²⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-**18**-202-1869. — ⁽⁵³⁾ HUGGINS. An. Ph. Chem. Pogg. **124**-275-621-1865. — ⁽⁵⁴⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. Les spectres lumineux. — ⁽⁵⁶⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. **21**-2050-1888. — ⁽⁵⁷⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **103**-1107-1886; **104**-350-1887; **105**-261-1887. — ⁽⁵⁸⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **213**-285-1882. — ⁽⁵⁹⁾ VOGEL. Prakt. Spectral analyse 253. — ⁽⁶⁰⁾ VIERORDT. Ber. Chem. Gesell. **5**-34-1872. — ⁽⁶¹⁾ SABATIER. C. R. **103**-40-138-1886. — ⁽⁶²⁾ NICHOLS. Jahresh. **296**-1884. — ⁽⁶⁴⁾ CARNELLY. Ber. Chem. Gesell. **17**-2152-1884. — ⁽⁶⁵⁾ AKROJD. Ph. Mag. (5)-**2**-423-1876. — ⁽⁶⁶⁾ BAYLEY. J. Chem. Soc. **37**-

CCr^4 ; à la température du four électrique, il se forme le composé cristallisé C^3Cr^2 . Le silicium, le bore se combinent facilement au chrome dans les mêmes conditions.

L'acide chlorhydrique, à l'état gazeux, réagit sur le chrome au rouge sombre en donnant du protochlorure cristallisé; en solution, il attaque le chrome lentement à froid, plus vivement à chaud, surtout à l'état dilué. Sous l'action d'un courant électrique, le chrome étant placé au pôle positif, la dissolution se produit dans l'acide étendu.

Le chrome, avec l'acide sulfurique concentré à l'ébullition, dégage de l'acide sulfureux; avec l'acide étendu, à chaud et à l'abri de l'air, il se fait du sulfate cristallisé de protoxyde de chrome bleu. L'acide nitrique fumant, l'eau régale n'ont pas d'action sur le chrome. Au contact de l'acide azotique concentré, le chrome devient passif. Le bichlorure de mercure, en solution, attaque lentement le chrome en poudre avec production de chlorure chromique. A 1200° dans un courant d'hydrogène sulfuré, le chrome se transforme en un sulfure fondu. A cette même température, l'acide carbonique attaque superficiellement le chrome, l'oxyde de carbone est réduit avec formation superficielle de sesquioxyde et carburation du chrome, ce qui explique pourquoi Deville ne pouvait pas obtenir de chrome pur. Au rouge sombre, la potasse en fusion n'attaque pas sensiblement le chrome; le nitrate de potassium et surtout le chlorate de potassium l'attaquent avec énergie.

D'autre part, Moissan avait démontré antérieurement que le chrome pyrophorique qu'il avait obtenu, par distillation de l'amalgame, se dissolvait dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide azotique concentré contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque assez lentement à chaud en dégageant de l'hydrogène; chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde^(36 b). Férée a établi que ce chrome pyrophorique, préparé par distillation de l'amalgame dans le vide à 300° , fixait à la fois l'oxygène et l'azote de l'air, et que, chauffé légèrement, il devenait incandescent dans un courant d'azote ou de gaz carbonique^(36 c).

États allotropiques. — Berzélius⁽⁶⁷⁾ pensait que le chrome, obtenu par réduction du chlorure violet par le potassium, constituait une modification allotropique parce qu'il était plus altérable que le chrome fondu ou cristallisé; mais ce fait tient évidemment à son état de division et aux impuretés qu'il contient.

L'étude de l'existence de deux états actif et inactif du chrome a été poursuivie par Hittorf, Ostwald et Brauer⁽⁶⁹⁻⁷⁰⁾.

Hittorf a remarqué que le chrome, préparé par le procédé Goldschmidt.

828-1880. — ⁽⁶⁷⁾ BERZÉLIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **49-247-1844**; *Traité de chimie*, 5^e édit. franç. **2-295**. — ⁽⁶⁹⁾ OSTWALD. Z. ph. Chem. **35-33-204-1900**. — ^(69 a) BERNAQUILLI. *Die Passivität des Chroms*. Thèse. Munich. 1904. — ⁽⁷⁰⁾ BRAUER. Z. ph. Chem. **38-441-1901**. — ^(70 a) DORING. J. prakt. Chem. **66-65-1902**. — ^(70 b) CARVETH et MOTT. Jour. of. Ph. Chem. **9-231-1905**. — ⁽⁷¹⁾ PÉLÉ-

peut être attaqué, plus ou moins difficilement, par les acides. Pour Ostwald, cette attaque présenterait un caractère de périodicité. Le dégagement d'hydrogène, d'abord lent, passe par un maximum, puis se ralentit ensuite. La durée des périodes dépend de la surface et de la qualité du métal, de la concentration de l'acide et de la présence des impuretés. En présence des liqueurs oxydantes, la longueur de la période est augmentée jusqu'à rendre le chrome passif. Brauer a repris cette étude et a conclu, de ses expériences, que les impuretés seules interviennent dans ce phénomène oscillatoire. Doring⁽⁷⁰⁾ attribue à la présence de la silice l'attaque du métal qui fournirait ainsi un dégagement d'hydrogène. Ce dégagement étant d'abord provoqué par catalyse et la réduction réversible du sesquichlorure en protochlorure produisant la longueur de la période. Cette réaction serait représentée par les deux formules $2\text{CrCl}^3 + 2\text{HCl} = 2\text{CrCl}^2 + \text{H}^2$ et $2\text{CrCl}^2 + \text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{CrCl}^3 + 2\text{HCl}$. Avec le chrome pur, préparé par électrolyse du chlorure, Carveth et Mott n'ont observé aucune périodicité dans l'attaque par l'acide chlorhydrique.

Caractères et analyse. — Les oxydes de chrome peuvent posséder soit des caractères basiques comme les oxydes proprement dits, soit des caractères acides, comme l'anhydride chromique. Les réactions des composés du chrome varient naturellement selon l'état dans lequel se trouve le chrome dans la molécule. Nous nous bornerons ici à rappeler les caractères des sels de sesquioxyde de chrome et des chromates, renvoyant aux traités spéciaux d'analyse pour de plus amples détails.

Les sels de sesquioxyde de chrome ont une couleur verte ou violette. Certains d'entre eux sont solubles dans l'eau, presque tous dans l'acide chlorhydrique; les dissolutions en sont aussi vertes ou violet foncé; cette dernière couleur passe au vert par l'action de la chaleur. Les sels à acide volatil le perdent au rouge; ceux qui sont solubles dans l'eau rougissent la teinture de tournesol.

Ces sels ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré en liqueur chlorhydrique; le sulfure d'ammonium, l'ammoniaque précipitent de l'hydrate chromique vert gris dans les solutions vertes, et de l'hydrate bleu gris dans les solutions violettes; la précipitation de ces hydrates est complète à chaud. Les hydrates de potassium ou de sodium précipitent de toutes les solutions chromiques un hydrate vert bleu soluble ou vert émeraude dans un excès du précipitant. L'ébullition ou l'addition de chlorure d'ammonium précipite de nouveau l'hydrate.

Les carbonates alcalins précipitent du carbonate basique de chrome; le carbonate de baryum précipite de l'hydrate vert mélangé de sel basique, le phosphate de sodium précipite du phosphate de sesquioxyde vert clair $\text{PO}^4\text{Cr} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Les réactions caractéristiques des sels chromiques consistent dans leur transformation en chromate qu'on décèle ensuite facilement. On effectue

cor. An. Ch. Ph. (3)-12-530-1844. — (70) SIEWERT. Jahresb. 241-1861. — (71) MÖBERG. J. prakt

cette transformation soit par ébullition du sel avec de la potasse ou de la soude en présence de peroxyde puce de plomb (il se fait alors du chromate de plomb qui reste dissous dans l'excès d'alcali), soit par fusion avec un mélange oxydant (azotate et carbonate de sodium) donnant un chromate alcalin.

Les chromates sont presque tous rouges ou jaunes; ceux des métaux alcalins sont solubles dans l'eau en jaune pour les sels neutres, en rouge pour les sels acides.

Ils sont réduits par l'acide sulfhydrique, par l'alcool en liqueur acide, par les acides sulfureux, tartrique, oxalique, par le chlorure stanneux, le zinc, à l'état de sels de sesquioxyde verts. Le sulfure d'ammonium précipite des chromates, de l'hydrate $\text{Cr}^3(\text{OH})_3$, vert gris brunâtre. Le chlorure de baryum précipite du chromate de baryum jaune soluble dans les acides; l'azotate d'argent dépose du chromate d'argent rouge brunâtre; l'acétate de plomb, du chromate de plomb jaune.

Les réactions caractéristiques des chromates sont les suivantes : agitation avec de l'eau oxygénée et de l'éther qui devient bleu, par suite de formation d'acide perchromique; addition de teinture de gayac ou de sulfate de diphénylamine donnant une coloration bleue; action sur l'amidon humecté d'iode de potassium, ce qui donne une coloration violette.

Dans les sels de sesquioxyde de chrome, ce dernier est dosé par précipitation à l'état d'hydrate et calcination; ou en le transformant en acide chromique qu'on peut doser soit en poids, soit volumétriquement.

Dans les chromates, l'acide chromique peut être dosé en poids en l'amenant à l'état de sesquioxyde de chrome ou mieux de chromate de plomb ou de mercure. Volumétriquement, on peut le déterminer notamment en appréciant la quantité d'un sel ferreux peroxydée par l'action du chromate, ou en dosant la quantité de chlore dégagée par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique fumant sur le chromate. La meilleure méthode de dosage est celle de Rose qui consiste à amener le chrome à l'état de chromate mercurieux en liqueur acétique, à calciner ce composé et à peser le sesquioxyde obtenu.

Poids atomique. — Berzélius⁽⁷⁵⁾ a déterminé le poids atomique du chrome en pesant le chromate de plomb fourni par un poids donné d'azotate de plomb desséché mis en présence d'une quantité indéterminée de chromate neutre de potassium. Le chiffre de Berzélius était trop élevé. Les déterminations qui concordaient d'abord le mieux conduisaient au nombre 52,4 (avec $\text{O} = 15,96$) auquel sont arrivés Pélilot⁽⁷⁶⁾ par l'analyse de l'acétate chromeux et Berlin⁽⁷⁶⁾ par celle du chromate d'argent. Kessler⁽⁷⁴⁾, en comparant la quantité de bichromate de potassium à celle de chlorate nécessaire pour oxyder un poids déterminé d'anhydride arsénieux, est arrivé au nombre 52,2, tandis que l'analyse du

Chem. 43-114-1848; 44-322-1848. — (74) KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 95-210-1855. —

chlorure chromique a conduit Siewert ⁽⁷²⁾ au nombre 52,0. Baubigny ⁽⁸⁰⁾, en pesant le résidu obtenu en chauffant à 440° le sulfate de sesquioxyde de chrome bien purifié, a trouvé Cr = 52,10 pour S = 52,074 et Rawson ⁽⁸¹⁾, en calcinant et pesant l'oxyde de chrome obtenu par précipitation ammoniacale du bichromate d'ammonium pur réduit par l'alcool et l'acide chlorhydrique, a été amené au nombre 52,061 pour O = 15,96.

Le poids atomique du chrome a aussi été déterminé par Moberg ⁽⁷³⁾, Lefort ⁽⁷⁶⁾, Wildenstein ⁽⁷⁷⁾, et Meineke ⁽⁸²⁾.

La Commission internationale des poids atomiques a adopté le chiffre 52,1 comme poids atomique du chrome.

Applications et industrie. — Le chrome métallique, préparé par le procédé de Goldschmidt et les ferro-chromes obtenus au four électrique par la méthode de Moissan sont employés aujourd'hui en notable quantité en sidérurgie pour la préparation des aciers chromés.

La teinture de la laine mordancée par un chromate alcalin au moyen d'une solution de bois de campêche consomme des tonnes de chromates.

L'emploi du sesquioxyde de chrome et du chromate de plomb comme couleurs insolubles, l'utilisation de quelques composés du chrome dans la céramique, l'importance de l'acide chromique comme oxydant donnent à ces composés des débouchés industriels importants.

Enfin, nous mentionnerons aussi le tannage au bichromate de sodium, la fabrication du noir d'aniline et l'emploi des chromates sensibilisés pour la photographie et la phototypie.

Protofluorure de chrome CrF³. — Ce composé est obtenu par l'action de l'acide fluorhydrique sur le chrome au rouge. Masse verte cristalline fusible à 1100°, non volatile à 1300°, de densité 4,11 (Poulenc) ⁽⁸⁵⁾.

SESQUIFLUORURE DE CHROME CrF³ = 109, Cr : 47,76 ; F : 52,24.

On obtient ce fluorure en traitant l'oxyde de chrome anhydre par l'acide fluorhydrique et en chauffant fortement le mélange après l'avoir desséché (Deville) ⁽⁸⁴⁾; ou en décomposant le chlorure CrCl³ par l'acide fluorhydrique (Poulenc) ⁽⁸⁵⁾. C'est une substance d'un vert foncé, fusible à haute température, sublimable à 1200° en octaèdres ou en aiguilles, de densité 5,78 [Deville ⁽⁸⁴⁾, Poulenc ⁽⁸⁵⁾].

Sesquifluorures de chrome hydratés. (CrF³)². 7H²O. — Ce composé est constitué par des prismes d'un vert clair, obtenus en traitant par l'alcool la solution aqueuse du corps précédent (Poulenc) ⁽⁸⁵⁾.

⁷²⁾ BERZÉLIUS. Berz. Jahreshb. 25-46. — ⁽⁷⁶⁾ LEFORT. J. prakt. Chem. 51-261-1850. —

⁷⁷⁾ WILDENSTEIN. J. prakt. Chem. 59-27-1853. — ⁽⁷⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 8-22-1826. — ⁽⁷⁹⁾ BERLIN. J. prakt. Chem. 38-145-1846. — ⁽⁸⁰⁾ BAUBIGNY. C. R. 98-146-1884. —

⁸¹⁾ RAWSON. J. Chem. Soc. 55-215-1889. — ⁽⁸²⁾ MEINEKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 261-579-1891. — ⁽⁸⁵⁾ POULENC. C. R. 116-255-1893; An. Ch. Ph. (7)-2-5-1894. — ⁽⁸⁴⁾ DEVILLE.

— $\text{CrF}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Il a été obtenu par solution de l'hydrate de chrome dans l'acide fluorhydrique (Kœpp)⁽⁸⁵⁾.

— $(\text{CrF}^3)^29\text{H}^2\text{O}$. — Fabris⁽⁸⁶⁾ a préparé ce sel en ajoutant du fluorure neutre d'ammonium à une solution de sulfate de chrome violet, en évitant un excès de chaleur et de fluorure.

C'est un corps peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, soluble en violet dans l'acide chlorhydrique et en vert dans la potasse. Il ne paraît pas donner de sels doubles avec les fluorures alcalins.

Le fluorure de chrome $\text{CrF}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ peut être employé dans l'industrie des teintures et apprêts, comme un mordant énergique et de prix peu élevé.

PROTOCHLORURE DE CHROME $\text{CrCl}^3 = 125$; Cr : 42,35; Cl : 57,64.

Ce chlorure a été découvert presque simultanément par Moberg⁽⁸⁷⁾, et par Pélilot⁽⁸⁷⁾, puis a été étudié plus tard par Moissan⁽⁸⁹⁾.

On l'obtient : 1° en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du chlorure chromique chauffé au rouge (Moberg, Pélilot)⁽⁸⁷⁾; 2° par l'action de l'acide chlorhydrique sur du chrome (Ufer)⁽⁹⁰⁾, ou mieux sur de la fonte de chrome portée au rouge (Moissan)⁽⁸⁹⁾; 3° en faisant passer des vapeurs de chlorure d'ammonium sur du sesquichlorure de chrome maintenu au rouge (Moissan)⁽⁸⁹⁾. Recoura l'a préparé par dessiccation à 200° des cristaux de protochlorure de chrome hydraté⁽⁹¹⁾.

Le chlorure chromeux est blanc, moins volatil que le chlorure chromique; sa densité est de 2,751 à 14° [Grabfield⁽⁹²⁾, Clarke⁽⁹³⁾]. Sa densité de vapeur est de 7,7; densité théorique : 4,256 (Nilson et Petterson)⁽⁹⁴⁾; il y a décroissement régulier de la densité quand on élève la température.

Le protochlorure est soluble dans l'eau en donnant une solution bleue qui absorbe énergiquement l'oxygène en donnant un oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ [Pélilot⁽⁸⁷⁾, Löwel⁽⁹⁵⁾, Manchot et Herzog^(96 a)].

La chaleur de dissolution + 9^{cal},3 (Recoura)⁽⁹¹⁾.

Protochlorure de chrome hydraté $\text{CrCl}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate s'obtient en réduisant, par le zinc, une solution de sesquichlorure à l'abri de l'air (Moissan)⁽¹³⁾; ou en dissolvant le protochlorure de chrome anhydre dans un peu d'eau (Recoura)⁽⁹¹⁾.

Cristaux bleus paraissant appartenir au système du prisme oblique à base rectangle, fondant au contact de l'air en un liquide vert en s'échauffant sensiblement [Moissan⁽⁹⁶⁾, Pfordten⁽⁹⁷⁾]. D'après Chesneau^(97 a), la solution de chlorure chromeux, maintenue à l'abri de l'air sous une couche de pétrole, absorbe l'oxyde azotique en donnant une liqueur d'un rouge foncé ne dégageant pas de gaz lorsque l'on vient à la chauffer.

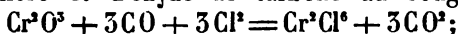
C. R. 43-970-1856. — ⁽⁸⁵⁾ KÖEPP. Chem. Centr. Bl. 1432-1888. — ⁽⁸⁶⁾ FABRIS. Gazzet. ch. ital. 20-582-1890. — ⁽⁸⁷⁾ PÉLILLOT. An. Ch. Ph. (3)-12-528-1844. — ⁽⁸⁸⁾ MOBERG. J. prakt. Chem. 29-175-1845; 44-322-1848. — ⁽⁸⁹⁾ MOISSAN. C. R. 92-792-1881. — ⁽⁹⁰⁾ UFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-302-1859. — ⁽⁹¹⁾ RECOURA. An. Ch. Ph. (6)-10-1-1887. — ⁽⁹²⁾ GRABFIELD. Am. Chem. J. 5-240-1883. — ⁽⁹³⁾ CLARKE. Sc. Amer. J. Sc. (3)-14-281. — ⁽⁹⁴⁾ NILSON et PETERSON. C. R. 107-529-1888. — ⁽⁹⁵⁾ LÖWEL. An. Ch. Ph. (3)-40-45-1854. — ^(96 a) MAN-

Il se formerait de l'ammoniaque ou de l'hydroxylamine suivant que la liqueur est neutre ou acide (Kohlschütter) ^(97 b). La solution de chlorure chromeux, traitée par la potasse à l'abri de l'air, fournit un précipité marron d'oxyde magnétique hydraté (Péligot). Elle réduit une solution de protochlorure d'étain et fournit de l'étain métallique (Lœwel). Elle ramène à l'état de calomel une solution de chlorure mercurique (Péligot). Elle réduit à froid les solutions des sels d'or (Moissan).

Chlorhydrate de protochlorure de chrome $3\text{CrCl}^3, 2\text{HCl}, 15\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'obtient en faisant passer dans une solution concentrée de protochlorure un courant d'acide chlorhydrique sec et dépouillé d'oxygène. Il se dépose en poudre fine, stable à 0° dans l'eau mère, instable à 20°, s'oxydant très facilement. On la purifie par lavage au benzène et on la sèche dans un courant de gaz chlorhydrique exempt d'oxygène [Recoura ⁽⁹⁸⁾, Prudhomme ⁽⁹⁹⁾].

SESQUICHLORURE DE CHROME CrCl^3 ou $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 = 158,45$; Cr : 32,88; Cl : 67,12.

Ce composé se prépare : 1° en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange d'oxyde de chrome et de charbon (Wöhler) ⁽¹⁰⁰⁾; 2° en traitant par un courant de chlore du sesquioxyde de chrome non calciné à 440° (Moissan) ⁽¹⁰¹⁾ ou un fragment de chrome à 600° (Michaelis) ⁽¹⁰²⁾; 3° en traitant le chlorure de chromyle par le trichlorure de phosphore (Michaelis) ⁽¹⁰³⁾, ou en chauffant à 500-600° dans un tube un mélange de chlorure de chromyle, d'oxyde de carbone et de chlore (Demarçay) ⁽¹⁰⁵⁾; 4° en soumettant l'oxyde chromique à l'action d'un mélange de chlore et d'oxyde de carbone au rouge (Quantin) ⁽¹⁰⁴⁾



5° en faisant passer un courant de chlore sur du ferrochrome, chauffé au rouge, les chlorures de fer et de chrome formés en même temps se séparant par sublimation (Vosmaer) ⁽¹⁰⁶⁾.

Ufer, Fellenberg, Brunner, Curie, Gauthier de Claubry ^(106 à 110), (Matignon et Bourion ^(177 a)) ont indiqué diverses modifications à ces préparations.

Le meilleur moyen de préparation du sesquichlorure de chrome consiste à chauffer du chrome dans un courant de chlore en ayant soin que ce gaz se trouve en grand excès.

Le sesquichlorure de chrome cristallise en larges lames couleur fleur de pêcher, onctueuses au toucher, de densité 2,757 à 15° (Grabfield) ⁽⁹²⁾ 2,557 à 17°,2 (Clarke) ⁽⁹³⁾; insolubles dans l'eau froide, difficilement solubles dans l'eau bouillante. Sa densité de vapeur 5,47 est rigoureusement égale au nombre théorique, à 1200° pour la formule CrCl^3 ; au-dessus de cette température, elle diminue par suite d'une décomposition partielle (Nilson et Petterson) ⁽⁹⁴⁾.

CHOR et HERZOG. Ber. Chem. Gesell. 33-1742-1900. — ⁽⁹⁶⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-25-401-1882. — ⁽⁹⁷⁾ PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 228-112-1885. — ^(97 a) CHESNEAU. C. R. 129-100-1899. — ^(97 b) KOHLSCHÜTTER. Ber. Chem. Gesell. 37-3055-1904. — ⁽⁹⁸⁾ RECOURA.

Le sesquichlorure de chrome devient soluble dans l'eau quand on ajoute à la liqueur 1/10 000 de protochlorure (Péligot)⁽¹¹¹⁾. Cette propriété inexpliquée a été étendue par Moberg au protochlorure d'étain, de fer et de cuivre ou lorsqu'on met le chlorure violet en présence de zinc et d'acide chlorhydrique étendu. Pelouze⁽¹¹²⁾ a également étudié ce sujet.

Moissan⁽¹⁰¹⁾ a démontré que le protoiodure, le protobromure et même l'acétate de protoxyde de chrome jouissent de la même propriété à l'égard de l'un quelconque des persels halogènes de chrome.

La chaleur spécifique du sesquioxycide de chrome est de 0,145 (Kopp)⁽¹¹³⁾.

Chauffé dans un courant de fluor, la décomposition se produit avec incandescence et le sesquichlorure se recouvre d'un dépôt jaune insoluble dans l'eau (Moissan). Maintenu au rouge dans une atmosphère d'hydrogène, il est ramené à l'état de protochlorure (Moberg, Péligot).

Calciné à l'air, le chlorure chromique anhydre donne du sesquioxycide de chrome vert. A 440°, dans un courant d'oxygène, il se transforme en chlorure de chromyle; il en est de même dans le chlore humide, ce gaz fournissant ainsi l'oxygène nécessaire à la transformation (H. Moissan)⁽¹⁰⁴⁾.

Dans un courant de gaz ammoniac à haute température, le sesquichlorure de chrome donne de l'azoture de chrome; en présence du chlorure d'ammonium, il fournit du protochlorure; dans l'acide sulfhydrique, il se change en persulfure de chrome cristallin noir; chauffé en tube scellé avec de l'alcool éthylique, il produit du chlorure d'éthyle (Barreswill, Löwel, Recoura, Bunge, Rohland)^(114 à 118).

Sesquichlorures de chrome hydratés $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. —

La dissolution du chlorure chromique, préparée par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride chromique (Moissan) exposée dans le vide sec, fournit cet hydrate à la longue, sous forme d'une masse verte, amorphe, déliquescente, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur et dans l'alcool (Péligot)⁽¹¹⁹⁾. Quand on le dessèche davantage, il perd de l'acide chlorhydrique et se transforme en sous-sel; mais à 250°, dans un courant de gaz chlorhydrique, il passe à l'état anhydre et reprend sa couleur ordinaire. Les produits de décomposition du chlorure de chrome hydraté ont été étudiés par Moberg. A 120°, on obtient d'abord

C. R. 100-1227-1885. — ⁽⁹⁹⁾ PREDOMME. Chem. Centr. Bl. 1-668-1890. — ⁽¹⁰⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-235-1859. — ⁽¹⁰¹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-25-401-1882; C. R. 92-1051-1881. — ⁽¹⁰²⁾ MICHAELIS. J. prakt. Chem. (2)-4-440-1871; B. Soc. Ch. (2)-17-205-1872. — ⁽¹⁰³⁾ DEMARÇAY. C. R. 104-111-1887. — ⁽¹⁰⁴⁾ QUANTIN. C. R. 99-707-1884; 104-225-1887. — ⁽¹⁰⁵⁾ VOSMAER. Z. anal. Chem. 28-524-1889. — ⁽¹⁰⁶⁾ UFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-284-1859. — ⁽¹⁰⁷⁾ FELLEBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 50-79-1840. — ⁽¹⁰⁸⁾ BRUNNER. Polyt. J. Dingler 159-556-1861. — ⁽¹⁰⁹⁾ CURIE. Chem. N. 28-507-1875. — ⁽¹¹⁰⁾ GAUTHIER DE CLABRY. An. Ch. Ph. 45-110-1850. — ⁽¹¹¹⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-12-555-1844; 14-240-1845. — ⁽¹¹²⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (3)-14-251-1845. — ⁽¹¹³⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 3-294-1864. — ⁽¹¹⁴⁾ BARRESWILL. J. Pharm. (5)-4-455-1844. — ⁽¹¹⁵⁾ LÖWEL. J. Pharm. (5)-7-424-1845. — ⁽¹¹⁶⁾ RECOURA. C. R. 102-925-1886. — ⁽¹¹⁷⁾ BUNGE. Chem. Centr. Bl. 258-1865. — ⁽¹¹⁸⁾ ROHLAND. Z. anorg. Chem. 29-159-1901. — ⁽¹¹⁹⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-12-557-1844. — ^(119 a) GÜBSEK. Inaug. Dissert. Zurich, 1900:

un oxychlorure $4\text{Cr}^3\text{Cl}^6, \text{Cr}^3\text{O}^3, 24\text{H}^2\text{O}$, sous forme de masse verte, déliquescente, soluble dans l'eau ; à 170° , il se produit deux sous-chlorures : $5\text{Cr}^3\text{Cl}^6, \text{Cr}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$, soluble, et $2\text{Cr}^3\text{Cl}^6, \text{Cr}^3\text{O}^3, 8\text{H}^2\text{O}$, poudre rouge, pesante, insoluble dans l'eau ; enfin au rouge sombre, à l'abri du contact de l'air, il se fait le composé $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 2\text{Cr}^3\text{O}^3$. Ces états successifs ont fait aussi l'objet des travaux de Berzélius⁽¹²⁰⁾, Béchamp, (Péligot)⁽¹¹⁹⁾.

— $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 8\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate est obtenu finalement par l'exposition à l'air sec de l'hydrate $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 20\text{H}^2\text{O}$; c'est une poudre d'un vert pâle, peu hygroscopique (Godefroy)⁽¹²¹⁾.

— $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 9\text{H}^2\text{O}$. — La dessiccation à 100° de chlorure chromique vert, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde hydraté, donne un hydrate à 9 molécules d'eau (chlorhydrate de sesquioxyde de chrome de Chevreul).

— $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$. — Le chlorure chromique anhydre, dissous en présence d'un peu de protochlorure, donne un liquide vert comme celui qui résulte de la dissolution de l'oxyde de chrome hydraté sous sa modification verte ; cette liqueur, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux très solubles de l'hydrate $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$ [Péligot⁽¹¹⁹⁾, Moberg].

— $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$. — Gubser et Higley^(119a) ont préparé ce sel par la méthode de Recoura un peu modifiée et ont établi sa formule $\text{CrCl}^3, 6\text{H}^2\text{O}$ à l'état vert et violet par des déterminations cryoscopiques, en désaccord avec Recoura qui trouvait 6,5 H^2O . Péligot avait montré que les deux tiers du chlore étaient seulement précipités par l'azotate d'argent dans le chlorure vert. Werner et Gubser^(119 b) ont établi, avec des sels purs que, tandis que la totalité du chlore était précipitable dans le sel violet, le tiers seulement était pris par l'azotate d'argent dans le chlorure vert. Dans ce composé, l'ionisation ne se produit que sur un tiers du chlore.

La formule du chlorure violet serait représentée par $\text{Cr}(\text{OH}^3)^6\text{Cl}^3$, celle du chlorure vert par $[\text{Cr}(\text{OH}^3\text{O})^3(\text{OH}^3)^3]\text{Cl}$. Les solutions de chlorure vert donnent des cristaux jaunes brillants avec le tétranitrodiamine cobaltammonium



Avec l'acide chloroplatinique, on a de même un précipité (Gubser).

— $\text{Cr}^3\text{Cl}^6, 15\text{H}^2\text{O}$. — Recoura⁽¹²²⁾ a obtenu cet hydrate en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution saturée de chlorure chromique ; cet hydrate est d'un vert émeraude et se dissout dans l'eau en donnant une liqueur verte qui passe peu à peu au bleu violacé.

Si l'on chauffe à 80° , pendant quelques minutes, une solution du chlorure vert précédent dans son poids d'eau, qu'on la refroidisse à 0° et qu'on y fasse passer un courant de gaz chlorhydrique, il se dépose un chlorure gris, isomérique avec le précédent, et se dissolvant dans l'eau en une liqueur violette. La transformation du chlorure vert en chlorure gris se fait avec absorption de 2,66 calories.

HIGLEY. J. Am. Chem. Soc. 613-1904. — (119 b) WERNER et GUBSER. Ber. Chem. Gesell. 34-1579-1901. — (120) BERZÉLIUS. Traité de chimie 4-409. — (121) GODEFROY. C. R. 100-105-

Les deux variétés : verte et grise, s'obtiennent aussi en partant du chlorure chromeux. En faisant passer un courant d'air, puis un courant de gaz chlorhydrique dans une solution de chlorure chromeux, on a un dépôt de chlorure gris. Si l'on mélange le chlorure chromeux avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique et qu'on fasse alors passer un courant d'air, on a le chlorure vert. Pour le chlorure chromique, la transformation du composé violet en composé vert est complète avant que l'on ait atteint la concentration pour laquelle se produit la cristallisation. De sorte que la dissolution de ces sels dépose normalement des cristaux verts.

La solution de sesquichlorure se décompose par la dialyse et fournit un liquide ne renfermant plus que 1,5 d'acide pour 98,5 de sesquioxyde. Marchetti⁽¹²⁵⁾.

— $\text{Cr}^2\text{Cl}^6, 20\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été obtenu par Godefroy⁽¹²⁶⁾, dans l'action du chlore sur le bichromate de potassium en présence d'alcool. Il se présente en aiguilles vertes, tricliniques, brillantes, extrêmement hygroscopiques, fusibles à $+6$ ou 7° , et se transformant à l'air sec dans l'hydrate à $12\text{H}^2\text{O}$, puis dans celui à $8\text{H}^2\text{O}$.

Péligot⁽¹²⁴⁾ a déterminé la composition du sesquichlorure de chrome; Löwel, Sénarmont⁽¹²⁵⁻¹²⁶⁾ ont fait des observations de divers ordres sur ce sel et le premier de ces auteurs a étudié notamment l'action du zinc, du fer et de l'étain sur ses dissolutions. Le zinc réduit ces solutions en précipitant de l'oxychlorure; le fer donne des sels basiques sans amener de réduction sensible; l'étain enlève au sel une partie de son chlore en se transformant en protochlorure d'étain qui amène ensuite une réaction inverse.

Protobromure de chrome CrBr^2 . — Ce composé s'obtient : par l'action de l'acide bromhydrique à haute température sur le chrome ou sur la fonte de chrome [Wöhler et Bauck⁽¹²⁷⁾, Moissan⁽¹²⁸⁾]; par le passage de vapeurs de brome entraînées par un courant d'azote pur et sec sur de la fonte de chrome (Moissan)⁽¹²⁸⁾; enfin, par la réduction par l'hydrogène du sesquibromure anhydre (Moissan)⁽¹²⁸⁾.

Le bromure chromeux se présente en petits cristaux blancs, jaunissant par la fusion, d'une saveur styptique, facilement solubles dans l'eau en donnant une solution bleue, qui absorbe très rapidement l'oxygène de l'air (Moissan)⁽¹²⁸⁾. Ce composé est soluble dans l'alcool qu'il colore en bleu.

Sesquibromure de chrome Cr^2Br^6 . $\text{Cr} : 17,84 ; \text{Br} : 82,16$. — Ce bromure se prépare à l'état anhydre par le passage de vapeurs de brome sur un mélange intime de charbon et de sesquioxyde de chrome

1885. — (122) RECOURA. C. R. 102-515-548-865-921-1886; An. Ch. Ph. 6-10-6-1887. — (125) MARCHETTI. Rendic. Ac. Lincei (5)-1-215. — (126) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-14-250-1845. — (127) LÖWEL. An. Ch. Ph. (5)-14-246-1845; 40-43-1854. — (128) SÉNARMONT. C. R. 32-762-1851. — (127) WÖHLER et BAUCK. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-585-1859. — (128) MOISSAN. C. R. 92-1051-1881; An. Ch. Ph. (5)-25-409-1882. — (129) BERTHELOT.

porté au rouge; ou par l'action des vapeurs de brome sur de la fonte de chrome dans une atmosphère d'azote [Berthemot ⁽¹²⁶⁾, Wohler et Bauck ⁽¹²⁷⁾, Moissan ⁽¹²⁸⁾]. Il se présente en écailles hexagonales, noirâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans la solution étendue des sels de protoxyde de chrome. Ces cristaux s'oxydent quand on les chauffe à l'air; ils sont facilement réductibles par l'hydrogène (Moissan) ⁽¹²⁸⁾. Ils sont attaqués au rouge sombre par le fluor.

Sesquibromures de chrome hydratés. — Le sesquibromure hydraté s'obtient en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide bromhydrique; ou en laissant digérer du chromate d'argent dans de l'acide bromhydrique alcoolisé. La solution obtenue, évaporée dans le vide sec, donne des cristaux verts qui, par hydratation, se transforment en une masse brune déliquescence. Chauffés à l'air, ces cristaux forment des oxybromures.

— $\text{Cr}^2\text{Br}^6, 12\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate a été préparé par Recoura ⁽¹³⁰⁾ sous deux formes isomériques.

La variété verte se prépare en mélangeant une solution saturée d'acide chromique avec un excès d'acide bromhydrique à 50 pour 100; par évaporation, il se dépose des aiguilles vertes, déliquescences, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; la dissolution dans l'eau dégage $4^{\text{cal}}, 56$.

Ce corps est très stable à l'état solide, mais sa solution passe au violet, avec dégagement de chaleur surtout en élevant la température.

La variété violette est ainsi la seule stable en solution. On l'obtient à l'état solide en faisant bouillir une solution concentrée de sesquibromure vert et en saturant par le gaz bromhydrique après refroidissement. Il se dépose l'hydrate en poudre fine, gris-bleu, très hygroscopique, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La dissolution dans l'eau dégage $28^{\text{cal}}, 70$.

— $\text{Cr}^2\text{Br}^6, 16\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été obtenu en beaux cristaux violets dont la forme a été déterminée par Wyruboff en traitant le trichromate de potassium par l'acide bromhydrique (Varenne) ⁽¹³¹⁾.

Protoiodure de chrome CrI^3 . — Moissan ⁽¹²⁸⁾ l'a préparé à l'état anhydre en réduisant le sesquiiodure par l'hydrogène ou bien en attaquant au rouge le chrome par l'acide iodhydrique. On le prépare hydraté, mais mélangé de sel de zinc, en réduisant par ce métal une solution de sesquiiodure renfermant un excès d'acide iodhydrique.

C'est une poudre d'un blanc grisâtre, soluble dans l'eau et dont la solution a des propriétés identiques à celles du protochlorure et du protobromure. Elle absorbe facilement l'oxygène en présence d'air humide en donnant une solution verte.

Sesquiiodure de chrome Cr^3I^6 . — Ce composé s'obtient en

An. Ch. Ph. **44**-385-1830. — ⁽¹³⁰⁾ RECOURA. C. R. **110**-1029-1193-1890. — ⁽¹³¹⁾ VARENNE. C. R. **93**-727-1881. — ⁽¹³²⁾ MOBERG. J. prakt. Chem. **43**-119-1848. — ⁽¹³³⁾ FÉRÉE. B. Soc.

cristaux rougeâtres en faisant agir, sur du chrome métallique maintenu au rouge, des vapeurs d'iode entraînées par un courant d'azote; on en laissant digérer du chromate d'argent dans de l'acide iodhydrique alcoolisé. Sa solution évaporée ne cristallise pas (Moissan) ⁽¹²⁸⁾.

PROTOXYDE DE CHROME CrO

Cet oxyde n'a pu être isolé par réduction du sesquioxyde par l'hydrogène (Moberg) ⁽¹²⁹⁾; mais Férée ⁽¹³³⁾ l'aurait obtenu sous forme d'une poudre noire par oxydation de l'amalgame de chrome à l'air.

On connaît un hydrate qui a été préparé par précipitation du chlorure chromeux par la potasse ne renfermant pas d'air en dissolution, sous forme d'un précipité jaune très avide d'oxygène, qu'on peut sécher sur l'acide sulfurique et qui, par la chaleur, se transformerait en sesquioxyde (Moberg) ⁽¹²⁹⁾ ou en oxyde Cr^3O^4 (Péligot) ⁽¹³⁴⁾.

Oxydes salins de chrome. — Quelques oxydes de chrome peuvent être considérés comme formés par l'union du protoxyde avec le sesquioxyde ou même l'anhydride chromique; nous les décrirons rapidement.

— $\text{Cr}^3\text{O}^4, \text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{CrO} \cdot \text{Cr}^2\text{O}^3)\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par Péligot ⁽¹³⁴⁾ en chauffant le précipité obtenu par l'action d'une solution de chlorure chromeux sur la potasse. C'est une poudre de couleur marron peu soluble dans les acides.

— $2\text{Cr}^3\text{O}^4, 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été obtenu par la décomposition du carbonate double de protoxyde de chrome et de potassium dans l'eau bouillante, privée d'air (Baugé) ⁽¹³⁵⁾. C'est une poudre jaune brun amorphe de densité 5,49. Assez stable en présence de l'air sec, il s'oxyde rapidement au contact de l'air humide. Chauffé dans le vide à 250°, il se décompose sans incandescence en donnant du sesquioxyde de chrome et de l'hydrogène. C'est un puissant réducteur. A + 40°, il décompose l'acide sulfurique étendu et la réduction peut aller jusqu'à la formation d'hydrogène sulfuré. Il n'a pas pu être déshydraté.

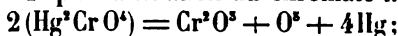
— Cr^3O^5 ou Cr^4O^6 . — $(2\text{CrO}, \text{CrO}^2$ ou $3\text{CrO} \cdot \text{CrO}^2)$. — Ce corps aurait été obtenu par Bunsen ⁽¹³⁶⁾ dans l'électrolyse d'une solution de chlorure chromeux. Geuther ⁽¹³⁷⁾ n'a pu le reproduire.

SESQUIOXYDE DE CHROME = 152,20 (Cr : 68,47; O : 51,53)

Préparation. — Cet oxyde, découvert par Vauquelin, est le plus important et le mieux connu des oxydes du chrome. Il se présente à l'état amorphe ou à l'état cristallisé.

Ch. (3)-25-619-1901. — ⁽¹³⁴⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (3)-12-528-1844. — ^(134 a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (3)-25-401-1882. — ⁽¹³³⁾ BAUGÉ. C. R. 127-551-1898. — ⁽¹³⁶⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 91-022-1854. — ⁽¹³⁷⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 118-66-1861. — ⁽¹³⁸⁾ BARIAN. An. Chem. Pharm. Lieb. 60-203-1846. — ⁽¹³⁹⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 10-46-1827. — ⁽¹⁴⁰⁾ DE LIXA.

On l'obtient à l'état amorphe par réduction des chromates au moyen de divers procédés : 1° par calcination du chromate mercurieux :



2° Par calcination d'un mélange intime de bichromate de potassium (4 parties) et d'amidon (1 partie), et lessivage de la masse (Barian) ⁽¹³⁸⁾;

3° Par calcination d'un mélange de chromate de potassium (3 parties) et de sel ammoniac (2 parties); c'est l'hydrogène de l'ammoniac qui, dans ce cas, constitue l'agent réducteur [Wöhler ⁽¹³⁹⁾, de Luna ⁽¹⁴⁰⁾];

4° Par calcination du bichromate de potassium avec le soufre et lessivage de la masse (Lassaigne, Dieterich) ⁽¹⁴¹⁾. $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + \text{S} = \text{SO}^4\text{K}^2 + \text{Cr}^2\text{O}^3$;

5° Par combustion d'un mélange de bichromate de potassium, de chlorure d'ammonium et de poudre à canon et épuisement par l'eau (Böttger) ⁽¹⁴²⁾.

L'oxyde chromique cristallisé peut être obtenu : 1° en faisant passer des vapeurs de chlorure de chromyle dans un tube de porcelaine chauffé au rouge (Wöhler) ⁽¹⁴³⁾ : $2\text{CrO}^2\text{Cl}^2 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O} + \text{Cl}^2$;

2° Par le passage sur du chromate neutre de potassium chauffé au rouge d'un courant de chlore (Frémy) ⁽¹⁴⁴⁾ ou d'acide chlorhydrique (Müller) ⁽¹⁴⁵⁾; ou par fusion avec du chlorure de sodium (Schiff) ⁽¹⁴⁷⁾;

3° Par transformation de l'oxyde amorphe par fusion (Frémy) ⁽¹⁴⁸⁾, calcination dans un courant d'oxygène (Sidot) ⁽¹⁴⁹⁾, fusion avec l'acide borique et le carbonate de calcium (Ebelmen) ⁽¹⁵⁰⁾.

4° Par calcination d'un bichromate avec du sel marin. La cristallisation, dans ce cas, trouve son explication dans les propriétés du chlorochromate de sodium qui se forme et ne tient pas à une solubilité de l'oxyde dans les chlorures alcalins en fusion (Ditte) ⁽¹⁵⁸⁾.

Enfin Gentele ⁽¹⁵¹⁾ obtient l'oxyde cristallisé en chauffant au rouge du bichromate de potassium; Otto ⁽¹⁵²⁾, par le passage de gaz hydrogène sur le chromate de potassium au rouge; Ullgren ⁽¹⁵³⁾, par addition de quantités insuffisantes de chlorure d'ammonium ou d'huile sur le bichromate de potassium fondu; Kletschinsky ⁽¹⁵⁴⁾, par fusion du corps KCrO^5Cl ; [Evans ⁽¹⁵⁵⁾, Ebell ⁽¹⁵⁶⁾, Blake ⁽¹⁵⁷⁾], par décomposition de sesquifluorure; Moissan, par grillage à l'air du sesquibromure ou du sesquiiodure.

Propriétés. — L'oxyde chromique amorphe est une poudre verte, devenant brunâtre par la chaleur et d'une couleur plus ou moins foncée suivant son mode de préparation; l'oxyde chromique cristallisé est en cristaux rhomboédriques, hexagonaux, isomorphes avec ceux de sesqui-

An. Ch. Ph. (5)-68-183-1863. — ⁽¹⁴¹⁾ DIETERICH. Z. Chem. 273-1866. — ⁽¹⁴²⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 30-265-1843. — ⁽¹⁴³⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 33-341-1834. — ⁽¹⁴⁴⁾ FRÉMY. An. Chem. Pharm. Lieb. 49-274-1844. — ⁽¹⁴⁵⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 127-404-1866. — ⁽¹⁴⁷⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-114-1858. — ⁽¹⁴⁸⁾ FRÉMY. C. R. 44-654-1857. — ⁽¹⁴⁹⁾ SIDOT. C. R. 69-201-1860. — ⁽¹⁵⁰⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-22-211-1848. — ⁽¹⁵¹⁾ GENTELE. J. prakt. Chem. 81-418-1860. — ⁽¹⁵²⁾ OTTO. An. Chem. Pharm. Lieb. 142-102-1867. — ⁽¹⁵³⁾ ULLGREN. Jahresb. 15-141. — ⁽¹⁵⁴⁾ KLETSCHEVSKY. Jahresb. 208-1866. — ⁽¹⁵⁵⁾ EVANS. Z. angew. Chem. 18-1891. — ⁽¹⁵⁶⁾ EBELL. Polyt. J. Dingler 220-64-1876. — ⁽¹⁵⁷⁾ BLAKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 78-121-1851. — ⁽¹⁵⁸⁾ DITTE. C. R. 134-336-1902. — ⁽¹⁵⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 33-

oxyde d'aluminium et de fer (Rose) ⁽¹⁵⁹⁾, de couleur vert noirâtre, rayant le verre comme le diamant; de densité 5,21 (Wöhler ⁽¹⁶⁴⁾, Frémy ⁽¹⁴⁵⁾); 6,2 (Schiff) ⁽¹⁴⁷⁾; 5,01 (Schröder) ⁽¹⁶⁰⁾. Chaleur spécifique : 0,196 (Neumann); 0,1796 (Regnault); 0,177 (Kopp) ⁽¹⁶¹⁾. Ce corps possède des propriétés magnétiques [Faraday ⁽¹⁶²⁾, Nilson et Petterson ⁽¹⁶³⁾]. L'oxyde de chrome anhydre est insoluble dans l'eau, les alcalis et les acides; mais s'il provient de la calcination ménagée des hydrates, il peut se dissoudre dans les acides [Traube, Le Chatelier, Gore ⁽¹⁶⁴⁻¹⁶⁶⁾]. Si on le porte au rouge naissant, il devient tout d'un coup incandescent et perd sa solubilité. Il fond difficilement au feu de forge (Frémy) ⁽²⁴⁾ et facilement au four électrique (Moissan).

Le sesquioxyde de chrome est indécomposable par la chaleur (Elsner) ⁽¹⁶⁷⁾. Il n'est pas réductible par l'hydrogène, ni par l'oxyde de carbone (A. Bell) ⁽¹⁶⁸⁾; mais il l'est à haute température par le carbone, les métaux alcalins, le magnésium [Berzélius, Parkinson ⁽¹⁶⁹⁾, Gattermann ⁽¹⁷⁰⁾]. Le sesquioxyde non calciné est oxydé quand on le chauffe dans un courant d'oxygène à 440° et donne l'oxyde CrO_3 (Moissan) ⁽¹⁷¹⁾, en le chauffant avec une base, en présence d'oxygène ou avec du chlorate ou du nitrate de potassium (Liebig et Wöhler) ⁽¹⁷²⁾, il fournit des chromates. Il se dissout, quand il est chauffé, avec du permanganate de potassium (Bohlig) ⁽¹⁷³⁾, avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de plomb ou de bioxyde de manganèse, ou de chlorate de potassium (Storer) ⁽¹⁷⁴⁾. Le sesquioxyde de chrome dégage du chlore quand il est chauffé avec du chlorure de potassium dans l'air sec (Hargreaves et Robinson) ⁽¹⁷⁵⁾; chauffé, puis soumis à l'action du chlore au rouge, il donne les corps CrO_3Cl^2 et CrCl^2 (Weber) ⁽¹⁷⁶⁾; il fournit aussi du sesquichlorure lorsqu'on l'attaque par le protochlorure de phosphore (Weber) ⁽¹⁷⁷⁾, ou quand on le chauffe en présence de charbon dans un courant de chlore. Lorsque l'on maintient du sesquioxyde fortement calciné dans un courant de chlore sec ou humide à 440°, l'oxyde n'est pas attaqué. Si l'on répète l'expérience en employant un courant de chlore sec et de l'hydrate de sesquioxyde que l'on porte lentement à 440°, il se dégage d'abord de la vapeur d'eau, puis d'abondantes vapeurs rouges de chlorure de chromyle (Moissan) ⁽¹⁷⁸⁾.

Le chlore, mélangé de vapeurs de chlorure de soufre, constitue le meilleur agent de transformation du sesquioxyde de chrome en sesquichlorure au-dessous du rouge (Maignon et Bourion) ^(177 a). Le soufre n'agit

344-1834. — ⁽¹⁶⁰⁾ SCHRÖDER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **106**-226-1859. — ⁽¹⁶¹⁾ KOPP. *An. Chem. Pharm. Lieb. suppl.* **3**-294-1864. — ⁽¹⁶²⁾ FARADAY. *An. Ph. Chem. Pogg.* **70**-55-1847. — ⁽¹⁶³⁾ NILSON et PETERSON. *Ber. Chem. Gesell.* **13**-1459-1880. — ⁽¹⁶⁴⁾ TRAUBE. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **66**-88-1848. — ⁽¹⁶⁵⁾ LE CHATELIER. *B. Soc. Ch. (2)*-**47**-300-1887. — ⁽¹⁶⁶⁾ GORE. *Ph. Mag. (4)*-**29**-541-1865. — ⁽¹⁶⁷⁾ ELSNER. *Jahresb.* **35**-1866. — ⁽¹⁶⁸⁾ A. BELL. *Chem. N.* **23**-258-1871. — ⁽¹⁶⁹⁾ PARKINSON. *J. Chem. Soc.* **5**-309-1853. — ⁽¹⁷⁰⁾ GATTERMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **22**-197-1889. — ⁽¹⁷¹⁾ MOISSAN. *An. Ch. Ph. (5)*-**24**-199-1880. — ⁽¹⁷²⁾ LIEBIG et WÖHLER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **24**-171-1832. — ⁽¹⁷³⁾ BOHLIG. *Z. anal. Chem.* **9**-357-1890. — ⁽¹⁷⁴⁾ STORER. *Jahresb.* **680**-1859. — ⁽¹⁷⁵⁾ HARGREAVES et ROBINSON. *Ber. Chem. Gesell.* **5**-1064-1872. — ⁽¹⁷⁶⁾ WEBER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **112**-619-1861. — ⁽¹⁷⁷⁾ WEBER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **107**-375-1859. — ^(177 a) MATIGNON, et BOURION. *C. R.* **138**-760-1904. — ⁽¹⁷⁸⁾ ASHBY. *Ph. Mag. (4)*-**6**-77-1853. — ⁽¹⁷⁹⁾ MARTINON. *B. Soc.*

pas sur l'oxyde chromique, mais le sulfure de carbone le transforme en sulfure de chrome à une température très élevée (Ashby) ⁽¹⁷⁸⁾.

L'eau oxygénée, en liqueur neutre ou acide, n'agit pas sur le sesquioxyde de chrome; mais en milieu alcalin, il y a formation d'un chromate (Martinon) ⁽¹⁷⁹⁾.

SESQUIOXYDE DE CHROME HYDRATÉ

Berzélius admettait l'existence de deux hydrates isomériques dont l'un donnait naissance aux sels verts, l'autre aux sels rouges et violets. Löwel ⁽¹⁸⁰⁾, sans se baser sur des expériences concluantes, pensait qu'il existait quatre modifications isomériques : les modifications verte, bleu-violet, rouge carmin, donnant de véritables sels neutres de couleur correspondante; la quatrième verte s'unissait seulement à deux équivalents d'acide pour donner des sels verts. Pour Lefort ⁽¹⁸¹⁾, ces divers hydrates possédaient une composition différente, les oxydes verts étaient à 5 et 6 H²O, l'hydrate bleu contenait 7H²O et l'hydrate rouge 9H²O.

Frémy ⁽¹⁸²⁾ a montré que les sels verts de chrome par la potasse, et l'ammoniaque, donnent, un oxyde bleu verdâtre soluble dans la potasse ou la soude; l'ébullition et l'évaporation dans le vide de cette solution donnent un dépôt d'oxyde vert anhydre insoluble dans les alcalis. Les sels violets de chrome, par l'ammoniaque, fournissent un oxyde bleu violacé, soluble dans l'acide acétique et dans un excès d'ammoniaque en rouge vineux. Cet hydrate perdrait ses solubilités sous l'influence de causes très faibles : contact de l'eau, de solutions salines, dessiccation à l'air libre ou dans le vide, etc. Ces hydrates contiendraient 9H²O.

Recoura ⁽¹⁸³⁾ a constaté l'existence de trois modifications de l'hydrate de sesquioxyde de chrome : la première, obtenue par précipitation du chlorure vert ou gris Cr²Cl⁶, 15H²O ou des sels de chrome violets ordinaires par 5 équivalents de soude, est soluble dans 2 équivalents d'acide et dans 9 équivalents de soude; la seconde est précipitée par 2 équivalents de soude de l'oxychlorure naissant et est soluble dans 2 équivalents d'acide chlorhydrique et dans 3 de soude; la troisième prend naissance, en précipitant par l'acide chlorhydrique, la solution sodique des deux modifications précédentes.

Suivant Wyruboff ⁽¹⁸⁴⁾, l'hydroxyde de chrome, comme les autres sesquioxydes, se combine aux acides pour former des sels normaux, sans élimination d'eau. Lorsqu'il y a élimination d'eau, il se produit un corps complexe qu'on peut assimiler à une sorte d'éther.

L'hydrate chromique existe sous deux états possédant des fonctions différentes, qu'on peut représenter par la formule Cr²(OH)⁶ et Cr²(OH)³(OH)⁴,

Ch. (2) 45-864-1886. — ⁽¹⁸⁰⁾ LÖWEL. J. Pharm. Ch. (5)-7-321-401-424-1845. — ⁽¹⁸¹⁾ LEFORT. C. R. 30-416-1850. — ⁽¹⁸²⁾ FRÉMY. Traité de chimie de Pelouze et Frémy 3-460; C. R. 47-885-1858. — ⁽¹⁸³⁾ RECOURA. C. R. 102-865-1886; 120-1335-1895; An. Ch. Ph. (6)-10-52-60-1887; B. Soc. Ch. (3)-6-909-1891. — ⁽¹⁸⁴⁾ KRUGER. An. de Millon et Reiset 127-

la première donnant généralement des sels violets, la seconde des sels verts.

Dans les composés verts normaux, l'hydroxyde est combiné à une molécule de monoxyde ou à deux d'acide bivalent. Si l'on introduit dans ces composés une troisième molécule d'acide sulfurique, par exemple, il s'élimine une molécule d'eau, et l'on forme le sulfate vert de Recoura qui est un composé complexe renfermant 6 hydroxydes susceptibles de donner des sortes d'éthers acides, les acides chromosulfuriques de Recoura.

L'hydrate de sesquioxyde de chrome existe à l'état naturel dans le chromocre (Christomanos)⁽¹⁸⁵⁾. Divers modes d'obtention ont été signalés : on précipite un sel de chrome par une quantité suffisante de potasse dont un excès donne une solution verte (Losekann)⁽¹⁸⁶⁾, par l'hydrogène sulfuré, par l'alumine, le carbonate de zinc, le sulfure de zinc, le zinc métallique (Castelaz et Leune)⁽¹⁸⁷⁾; par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution de bichromate de potassium (Baubigny, Meinecke)⁽¹⁸⁸⁻¹⁸⁹⁾; en chauffant un chromate alcalin avec du soufre (Frick)⁽¹⁹⁰⁾; par l'action du chlorure chromique sur un hydrate alcalino-terreux et dialyse ultérieure [Bequerel, Graham, Bemmelen⁽¹⁹¹⁻¹⁹³⁾].

L'hydrate de sesquioxyde de chrome est une poudre verte amorphe, très hygroscopique, se transformant par la chaleur en bioxyde, puis en sesquioxyde vert (Krüger)⁽¹⁸⁴⁾. Précipité par l'ammoniaque et séché sur l'acide sulfurique, il retient $7H^2O$; il en perd 3 dans le vide. Schrötter, Schaffner, Prudhomme⁽¹⁹⁴⁻¹⁹⁶⁾ indiquent d'autres quantités d'eau retenues dans diverses conditions.

L'hydrate chromique perd son eau par la chaleur (Berzélius)⁽¹⁹⁷⁾; à 220° , il se transforme en $Cr^2O^3 \cdot H^2O$ insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Il donne, après dessiccation dans un courant de chlore à 440° , des vapeurs rouges de chlorure de chromyle (Moissan)⁽¹⁹⁸⁾ et est oxydé par le permanganate (Cloëz et Guignet)⁽¹⁹⁹⁾.

Les transformations de l'hydrate chromique ont fait l'objet de divers travaux de Rose, d'Hertwig, de Löwel, d'Étard, de Siewert, de Doyer van Cleeff, d'Hartley, de Pélilot, de Herz⁽²⁰⁰⁻²⁰⁶⁾.

Les chaleurs de neutralisation ont été déterminées par Berthelot, Thomsen, Petterson⁽²⁰⁹⁻²¹¹⁾.

1845; An. Ph. Chem. Pogg. **61**-218-407-1844. — ⁽¹⁸⁶⁾ CHRISTOMANOS. Ber. Chem. Gesell. **10**-16-1877. — ⁽¹⁸⁶⁾ LOSEKANN. Ber. Chem. Gesell. **12**-56-1879. — ⁽¹⁸⁷⁾ CASTELAZ et LEUNE. B. Soc. Ch. (2) **10**-170-1868. — ⁽¹⁸⁸⁾ BAUBIGNY. C. R. **98**-100-1884. — ⁽¹⁸⁹⁾ MEINECKE. An. Chem. Pharm. Lieb. **261**-341-1891. — ⁽¹⁹⁰⁾ FRICK. An. Ph. Chem. Pogg. **13**-494-1828. — ⁽¹⁹¹⁾ BECKEREL. C. R. **67**-1085-1868. — ⁽¹⁹²⁾ GRAHAM. An. Chem. Pharm. Lieb. **121**-53-1862. — ⁽¹⁹³⁾ BEMMELLEN. Ph. T. Roy. Soc. **7**-114. — ⁽¹⁹⁴⁾ SCHRÖTTER. An. Ph. Chem. Pogg. **53**-513-1841. — ⁽¹⁹⁵⁾ SCHAFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **51**-169-1844. — ⁽¹⁹⁶⁾ PRUDHOMME. Chem. Centr. B. **1**-669-1890. — ⁽¹⁹⁷⁾ BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweiz. **22**-60-1818; An. Ph. Chem. Pogg. **61**-1-1844. — ⁽¹⁹⁸⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5) **21**-199-1880. — ⁽¹⁹⁹⁾ CLOËZ et GUIGNET. C. R. **47**-710-1858. — ⁽²⁰⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **45**-183; **83**-143-1851. — ⁽²⁰¹⁾ HERTWIG. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-95-1842. — ⁽²⁰²⁾ LÖWEL. Jahresh. 376-1855. — ⁽²⁰³⁾ ÉTARD. C. R. **80**-1306-1875; **84**-1089-1877. — ⁽²⁰⁴⁾ SIEWERT. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-94-1865. — ⁽²⁰⁵⁾ DOYER VAN CLEEFF. J. prakt. Chem. (2) **23**-58-1881; Ber. Chem. Gesell. **14**-250-1881. — ⁽²⁰⁶⁾ HARTLEY. Proc. Roy. Soc. **33**-372-1875; Chem. N. **65**-15-1892. — ⁽²⁰⁷⁾ PÉLILLOT. An. Ch. Ph. (3) **14**-239-1845. — ⁽²⁰⁸⁾ HERZ.

A côté des hydrates signalés ci-dessus, existe un hydrate $\text{Cr}^3\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$, connu sous le nom de vert de chrome, vert émeraude, vert Guignet, que l'on prépare en décomposant par l'eau bouillante, un borate double de chrome et de potassium. Cet hydrate est insoluble dans les alcalis, dans l'acide azotique, soluble lentement dans l'acide chlorhydrique et transformé par l'acide sulfurique chaud en sulfate insoluble de chrome. Cette couleur verte est employée en grandes quantités dans l'industrie des toiles peintes, des papiers de tenture et des fleurs artificielles (Guignet, Scheurer-Kestner, Salvétat, Hantzsch) ⁽²¹²⁻²¹⁵⁾.

Le sesquioxyde de chrome est susceptible de s'unir aux oxydes métalliques pour donner des chromites.

L'électrolyse des solutions alcalines de sesquioxyde de chrome a été étudiée par Geuther ⁽²¹⁶⁾. La solution alcaline verte dissout l'oxyde de cuivre avec réduction ultérieure (Prudhomme) ⁽²¹⁷⁾; elle dissout aussi une certaine proportion de sels de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel et précipite par addition d'une proportion plus grande de ces mêmes sels (Church) ⁽²¹⁸⁾; elle dissout le bioxyde de plomb en formant du chromate (Chancel) ⁽²¹⁹⁾. Le sesquioxyde de chrome donne, suivant les conditions, diverses colorations avec l'acide stannique [Leykauf, Malaguti ⁽²²⁰⁻²²¹⁾] et avec l'alumine (Lecoq de Boisbaudran) ⁽²²²⁾.

Oxyde de chrome magnétique Cr^5O^9 ou $(\text{CrO}^3, 2\text{Cr}^3\text{O}^3)$. — Ce corps se forme par le passage d'un rapide courant de vapeur de CrO^2Cl^2 à travers un tube chauffé (Wöhler, Geuther) ⁽²²³⁻²²⁴⁾; et aussi en chauffant l'anhydride chromique; il se présente en petits cristaux rhombiques, brillants, verdâtres, mais un peu violacés, de densité 4 à 10^0 , très magnétiques, insolubles dans les acides, peu solubles à chaud dans les alcalis et dans la potasse fondante (Geuther) ⁽²²⁴⁾.

L'hydrate $\text{CrO}^3, 2\text{Cr}^3\text{O}^3, 9\text{H}^2\text{O}$ qui serait le plus stable (Popp) ⁽²²⁵⁾ est une poudre volumineuse, jaune, brun foncé, hygroscopique, soluble dans les acides étendus en vert; les solutions acides sont décomposées par l'ammoniaque avec précipitation d'hydrate chromique et formation de chromate d'ammonium. Par calcination, l'hydrate perd successivement de l'eau et de l'oxygène, ce dernier phénomène s'accompagnant d'incandescence.

Chromates de sesquioxyde de chrome. — Un certain nombre d'oxydes de chrome peuvent être considérés comme formés par l'union de l'anhydride chromique et du sesquioxyde de chrome, en pro-

Z. anorg. Chem. **28**-342-1901. — ⁽²⁰⁹⁾ BERTHELOT. C. R. **96**-556-1885. — ⁽²¹⁰⁾ THOMSEN. Thermoch. Unters. **1**-366. — ⁽²¹¹⁾ PETERSON. Ber. Chem. Gesell. **21**-5257-1888. — ⁽²¹²⁾ GUIGNET. B. Soc. Ch. **1**-198-1864. — ⁽²¹³⁾ SCHEURER-KESTNER. B. Soc. Ch. (2)-**3**-26-413-1865. — ⁽²¹⁴⁾ SALVÉTAT. C. R. **48**-295-1859. — ⁽²¹⁵⁾ HANTZSCH. Z. anorg. Chem. **30**-338-1902. — ⁽²¹⁶⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-67-1861. — ⁽²¹⁷⁾ PRUDHOMME. Chem. Centr. Bl. **1**-968-1890. — ⁽²¹⁸⁾ CHURCH. Sc. Quart. J. **6**-54-1855. — ⁽²¹⁹⁾ CHANCEL. C. R. **43**-927-1856. — ⁽²²⁰⁾ LEYKAUF. J. prakt. Chem. **19**-127-1840. — ⁽²²¹⁾ MALAGUTI. An. Ch. Ph. (2)-**61**-453-1856. — ⁽²²²⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **107**-490-1888. — ⁽²²³⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **111**-417-1859. — ⁽²²⁴⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-62-1861. — ⁽²²⁵⁾ MAUS. An. Ph. Chem. Pogg.

portions variables. Il n'est pas certain que tous ces oxydes soient des composés bien définis.

— $(\text{Cr}^2\text{O}^3 \text{ ou } (\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3))$. — Ce composé qui peut être considéré comme un *chromate de chrome* ou comme un bioxyde prend naissance : par digestion de l'hydrate de chrome avec de l'acide chromique; par précipitation des sels de chrome par un chromate [Maus ⁽²²⁵⁾, Beusch ⁽²²⁶⁾]; par oxydation de l'hydrate de chrome chauffé à l'air à 200-250° [Krüger ⁽²²⁷⁾, Moissan ⁽²²⁸⁾]; par réduction de certains chromates par le bioxyde d'azote ou l'hyposulfite de sodium [Schweitzer, Grouvelle, Elliot et Storer, Kopp, Popp ⁽²²⁹⁻²³³⁾], ou par l'alcool [Schwan ⁽²³⁴⁾, Vogel ⁽²³⁵⁾], ou par l'acide oxalique et l'acide nitrique concentré à chaud [Schiff ⁽²³⁶⁾, Hintz ⁽²³⁷⁾]; par le traitement de l'hydrate ou du chlorure chromique par le chlorure de chaux (Schiff) ⁽²³⁸⁾.

C'est une poudre noire, très hygroscopique, un peu attaquable par le chlore et l'acide chlorhydrique (Hintz) ⁽²³⁷⁾. Par l'eau oxygénée, en liqueur alcaline, elle donne un chromate sans dégagement d'oxygène :



en liqueur neutre, la réaction est très lente; en liqueur acide, elle fournit un sel de sesquioxyde de chrome avec dégagement d'oxygène (Martinon) ⁽²³⁸⁾ : $6\text{CrO}^2 + 4\text{H}^2\text{O}^2 + 9\text{SO}^4\text{H}^2 = 3[(\text{SO}^4)^2\text{Cr}^2] + \text{O}^2 + 13\text{H}^2\text{O}$.

— $\text{Cr}^2\text{O}^4, 5\text{H}^2\text{O}$. — Composé obtenu par Godefroy ⁽²³⁹⁾ par action ménagée du chlore ou de l'iode sur le bichromate de potassium en présence de l'alcool. Après lavage à l'eau, on obtient de petites lamelles brillantes, brunes, insolubles dans les acides étendus, perdant à 300° de l'eau, puis de l'oxygène en donnant un produit isomérique avec le sesquioxyde de chrome.

— $\text{Cr}^2\text{O}^{13} \text{ ou } (\text{Cr}^2\text{O}^3, 5\text{Cr}^2\text{O}^3)$. — Cet oxyde prend naissance par le chauffage de l'anhydride chromique au-dessus de 250°, sous l'aspect d'une masse noire, amorphe, se convertissant peu à peu sous l'action de l'eau chaude en une modification soluble [Traube ⁽²⁴⁰⁾, Hintz ⁽²³⁷⁾].

— $\text{Cr}^6\text{O}^{15} \text{ ou } (\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{Cr}^2\text{O}^3)$. — Ce composé se forme par évaporation de la solution d'hydrate chromique dans l'acide chromique; c'est une masse brune, soluble dans l'eau et l'alcool [Maus ⁽²²⁵⁾, Löwel ⁽¹⁶¹⁾, Elliot et Storer ⁽²³¹⁾].

— $\text{Cr}^6\text{O}^{15}, 12\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été isolé par Braun ⁽²⁴¹⁾.

— $5\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{Cr}^2\text{O}^3, 9\text{H}^2\text{O}$. — Cet oxyde fut signalé par Rammelsberg ⁽²⁴²⁾, et par Traube ⁽²⁴⁰⁾.

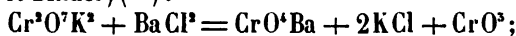
9-127. — ⁽¹²⁰⁾ BEUSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 55-98-1842. — ⁽²²⁷⁾ KRÜGER. An. Ph. Chem. Pogg. 61-219-1844. — ⁽²²⁸⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-21-199-1880. — ⁽²²⁹⁾ SCHWEITZER. J. prakt. Chem. 39-269-1846. — ⁽²³⁰⁾ GROUVELLE. An. Ch. Ph. 17-349-1821. — ⁽²³¹⁾ ELLIOTT et STORER. Jahresb. 251-1861. — ⁽²³²⁾ KOPP. Chem. N. 11-16-1865. — ⁽²³³⁾ POPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 156-90-1870. — ⁽²³⁴⁾ SCHWAN. Polyt. J. Dingler 199-130-1871. — ⁽²³⁵⁾ VOGEL. J. prakt. Chem. 77-482-1859. — ⁽²³⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-207-1861; 171-116-1874. — ⁽²³⁷⁾ HINTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 169-367-1875. — ⁽²³⁸⁾ MARTINON. B. Soc. Ch. 2-45-864-1886. — ⁽²³⁹⁾ GODEFROY. B. Soc. Ch. (2)-40-168-1885. — ⁽²⁴⁰⁾ TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-108-1848. — ⁽²⁴¹⁾ BRAUN. J. prakt. Chem. 90-556-1865. — ⁽²⁴²⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 68-274-1846. — ⁽²⁴³⁾ MAILFERT. C. R. 94-865-1882. — ⁽²⁴⁴⁾ L'YVER-

TRIOXYDE DE CHROME OU ANHYDRIDE CHROMIQUE $\text{CrO}_3 = 100,1$

(Cr: 52,05; O: 47,95)

Ce composé a été préparé, pour la première fois, à l'état pur par Unverdorben⁽¹⁰⁷⁾.

Préparation et formation. — On l'obtient : 1° par la décomposition du fluorure chromique par l'eau (Unverdorben)⁽¹⁴⁴⁾; 2° par l'oxydation du sesquioxyde de chrome au moyen de l'ozone (Mailfert)⁽¹⁴⁵⁾; 3° par la décomposition des chromates ou des bichromates par divers procédés : décomposition du bichromate de potassium par l'acide hydrofluosilicique (Maus)⁽¹⁴⁵⁾; décomposition du bichromate de potassium par l'acide sulfurique [Bunsen, Fritzsche, Warrington, Bolley, Traube, Zettnow, Ficusus⁽¹⁴⁶⁻¹⁵²⁾], décomposition du chromate de plomb par l'acide sulfurique (Schroetter)⁽¹⁵³⁾; décomposition du chromate de baryum par l'acide azotique [Siewert, Du villier⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁵⁾]; décomposition des chromates de strontium ou de baryum par l'acide sulfurique [Kuhlmann, Rowell⁽¹⁵⁶⁻¹⁵⁷⁾]; décomposition du bichromate de potassium par le chlorure de baryum (Prudhomme et Binder)⁽¹⁵⁸⁾:



par décomposition du chromate d'argent à 200° par un courant de chlore (Krutwig)⁽¹⁵⁹⁾ ou par l'acide chlorhydrique (Thomsen)⁽¹⁶⁰⁾.

Purification. — Selon la méthode de préparation employée, il convient, pour purifier l'anhydride chromique obtenu, d'employer l'une des méthodes suivantes : on enlève le sulfate de potassium qui y est mélangé, en ajoutant du sulfate d'aluminium qui détermine la formation d'alun (Fitz-Gérald et Molloy)⁽¹⁶¹⁾; l'excès d'acide sulfurique peut être enlevé par une fusion, qui détermine la séparation de deux couches : anhydride chromique et acide sulfurique, puis on coule sur une plaque de porcelaine [Schafarik, Moissan⁽¹⁶²⁻¹⁶³⁾].

Propriétés. — L'anhydride chromique se présente en aiguilles rouges, rhombiques (Nordenskjöld)⁽¹⁶⁴⁾, de densité 2,78 (Zettnow)⁽¹⁶⁵⁾ à 17°,5 et qui peuvent être fondues au-dessous de 180° sans décomposition; il cristallise par refroidissement à 170-172°; pendant cette cristallisation, le thermomètre monte à 195° [Zettnow⁽¹⁶⁵⁾, Traube⁽¹⁵⁰⁾, Moissan⁽¹⁶⁵⁾].

DORREN. N. J. Trommsd. 9-26. — ⁽¹⁴⁴⁾ MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. 9-127. — ⁽¹⁴⁵⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 148-290-1868. — ⁽¹⁴⁷⁾ FRITZSCHE. Akad. Pétersbourg. Nr. 151-1859. — ⁽¹⁴⁶⁾ WARRINGTON. J. prakt. Chem. 27-252-1842. — ⁽¹⁴⁸⁾ BOLLEY. An. Chem. Pharm. Lieb. 56-113-1845. — ⁽¹⁵⁰⁾ TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-165-1848. — ⁽¹⁵¹⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 143-468-1871. — ⁽¹⁵²⁾ FICINUS. Chem. Centr. Bl. 757-1875. — ⁽¹⁵³⁾ SCHROETTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 48-225-1845. — ⁽¹⁵⁴⁾ SIEWERT. Jahresb. 146-1862. — ⁽¹⁵⁵⁾ DUVILLIER. C. R. 75-711-1872. — ⁽¹⁵⁶⁾ KÜHLMANN. An. Ch. Ph. (5)-54-400-1858. — ⁽¹⁵⁷⁾ ROWELL. Ber. Chem. Gesell. Ref. 18-677-1885. — ⁽¹⁵⁸⁾ PRUDHOMME et BINDER. B. Soc. Ch. (2)-37-194-1882. — ⁽¹⁵⁹⁾ KRUTWIG. Ber. Chem. Gesell. 14-306-1881. — ⁽¹⁶⁰⁾ THOMSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 140-513-1870. — ⁽¹⁶¹⁾ FITZ-GÉRALD et MOLLAY. Ber. Chem. Gesell. 8-177-1875. — ⁽¹⁶²⁾ SCHAFARIK. An. Ph. Chem. Wiedm. 47-254. — ⁽¹⁶³⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-5-468-1885. — ⁽¹⁶⁴⁾ NORDEKSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 114-612-1861. — ⁽¹⁶⁵⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem.

[A. HÉBERT.]

La densité de l'anhydride fondu est de 2,80 (Zettnow), de 2,819 à 20° (Schafarik) ⁽²⁶⁶⁾.

L'anhydride chromique est très soluble dans l'eau. Les solutions aqueuses d'acide chromique présentent les densités suivantes à 18-20° (Zettnow) ⁽²⁶⁵⁾ :

Densité.	Acide %.	Densité.	Acide %.
1,7028 (saturée).	62,23	1,1569	19,53
1,3441	57,80	1,0957	12,54
1,2191	52,59	1,0679	8,79
1,2027	51,83		

Ostwald, par des considérations physiques, admet l'existence dans cette solution d'un acide dichromique $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ ^(265 a-276-297).

L'anhydride chromique est soluble dans l'alcool étendu; cette solution est décomposée par la chaleur et la lumière, et donne finalement une gelée d'un brun noir de chromate d'oxyde de chrome hydraté $2\text{CrO}^2 \cdot \text{Cr}^2\text{O}^5 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. L'alcool concentré, au contraire, la décompose instantanément (Traube) ⁽²⁶⁸⁾.

Chauffé au-dessus de 200°, l'anhydride chromique fondu déflagre en donnant du sesquioxyde de chrome et de l'oxygène.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid de grandes quantités d'anhydride chromique et paraît former avec lui plusieurs combinaisons: Gay-Lussac et Bolley ⁽²¹⁹⁾ ont admis l'existence du corps $\text{CrO}^2 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ qui, par absorption d'humidité, laisserait déposer son acide chromique. Schrøtter ⁽²⁵⁵⁾ a obtenu le composé $\text{CrO}^2(\text{SO}^2)^2$. A chaud l'acide sulfurique forme, avec l'anhydride chromique, du sulfate de sesquioxyde de chrome avec dégagement d'oxygène (Gawalowski) ⁽²⁶⁹⁾.

La chaleur de dissolution de l'anhydride chromique dans une molécule d'eau est de 580 calories [Morges, Sabatier ⁽²⁷⁰⁻²⁷¹⁾].

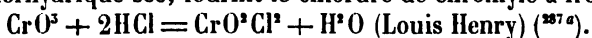
La chaleur de neutralisation a été étudiée par Sabatier, Thomsen, Berthelot, Settegast ⁽²⁷¹⁻²⁷⁴⁾; la chaleur spécifique de la dissolution, par Marignac ⁽²⁷⁵⁾; les points de congélation des solutions chromiques, par Ostwald, Field ⁽²⁷⁶⁻²⁷⁷⁾. La conductibilité électrique a été déterminée par Bleckrode ⁽²⁷⁸⁾, Hittdorf ⁽²⁷⁹⁾, Miolati et Mascetti ⁽²⁸⁰⁾; l'électrolyse a fait l'objet d'un travail de Morges ⁽²⁸¹⁾.

L'anhydride chromique est réduit par un grand nombre de corps; par l'hydrogène, surtout en solution concentrée (Ludwig) ⁽²⁸²⁾; par l'iode (Walz) ⁽²⁸³⁾; par les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique en

Pogg. 143-474-1871. — ^(265 a) OSTWALD. Z. ph. Chem. 2-78. — ⁽²⁶⁶⁾ SCHAFARIK. J. prakt. Chem. 90-15-1865. — ⁽²⁶⁷⁾ JACQUEMIN. C. R. 79-523-1874. — ⁽²⁶⁸⁾ TRAUBE. An. de Chim. de Millon et Reiset 148-1849. — ⁽²⁶⁹⁾ GAWALOWSKI. Z. anal. Chem. 179-1878. — ⁽²⁷⁰⁾ MORGES. C. R. 86-1443-1878. — ⁽²⁷¹⁾ SABATIER. C. R. 103-158-267-1886. — ⁽²⁷²⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 1-255. — ⁽²⁷³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-1-95-1884. — ⁽²⁷⁴⁾ SETTEGAST. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-7-242-1879. — ⁽²⁷⁵⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (5)-8-410-1876. — ⁽²⁷⁶⁾ OSTWALD. Z. ph. Chem. 2-78-1888. — ⁽²⁷⁷⁾ FIELD. Chem. N. 65-152-1892. — ⁽²⁷⁸⁾ BLECKRODE. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-3-162-1878. — ⁽²⁷⁹⁾ HITTDORF. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-4-574. — ⁽²⁸⁰⁾ MIOLATI et MASCETTI. Gazzet. ch. ital. (2)-30-565-1900. — ⁽²⁸¹⁾ MORGES. C. R. 87-15-1878. — ⁽²⁸²⁾ LUDWIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 162-47-1872. — ⁽²⁸³⁾ WALZ. Chem. N. 26-245-1872. — ⁽²⁸⁴⁾ HARTEN. An. Chem.

solution aqueuse bouillante; par l'hydrogène sulfuré (Harten) ⁽²⁸⁴⁾; par l'acide sulfureux qui donne du sulfate de sesquioxyde de chrome (Traube) ⁽²⁸⁵⁾; par l'acide sulfurique concentré, par le phosphore, à chaud (Oppenheim) ⁽²⁸⁶⁾; par l'oxyde de carbone dans certaines conditions (Hargreaves et Robinson) ⁽²⁸⁷⁾; par l'acide arsénieux, les sels ferreux, stanneux, mercurieux et par les substances organiques.

Le chlore ne réagit pas sur l'anhydride chromique; ce dernier, avec l'acide chlorhydrique sec, fournit le chlorure de chromyle à froid :



L'eau, formée dans la réaction, réagit sur une portion du chlorure de chromyle et l'on trouve à la fin une matière huileuse, de couleur foncée qu'on peut obtenir aussi en chauffant en tube scellé, à 100°, une petite quantité d'eau en présence d'un excès de chlorure de chromyle (Moissan) ⁽²⁸⁸⁾; le soufre, le phosphore, le sodium se combinent à l'anhydride chromique avec incandescence (Moissan) ⁽²⁸⁸⁾; dans une atmosphère d'ammoniac, l'anhydride se décompose aussi avec incandescence en laissant de l'oxyde vert de chrome.

Avec l'iode de potassium, il se sépare de l'iode [Donath, Richter, Mohr] ⁽²⁸⁹⁻²⁹¹⁾; Lebeau ⁽²⁹⁵⁾ a constaté que le silicium n'était pas attaqué par l'anhydride chromique. Enfin Le Blanc ⁽²⁹²⁾, Schukarew ⁽²⁹⁴⁾, Mæser et Eidmann ⁽²⁹⁶⁾ ont également étudié l'anhydride chromique à d'autres points de vue moins importants.

GÉNÉRALITÉS SUR LES CHROMATES. — Les chromates neutres des sections supérieures sont généralement insolubles; il en est de même des chromates basiques. Au contraire, les chromates acides et les chromates neutres alcalins sont solubles. Traités par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, tous les chromates dégagent du chlore. Les corps réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'alcool, etc., ramènent l'acide chromique des chromates à l'état de sesquioxyde de chrome. Avec un grand nombre de sels, les chromates forment des sels doubles dont la formule est souvent très complexe. La chaleur décompose tous les chromates des métaux des sections supérieures avec production de sesquioxyde de chrome; les chromates acides des métaux de la première section sont en pareil cas transformés en chromates neutres, avec formation de sesquioxyde de chrome.

Les chromates neutres sont généralement jaunes; celui de mercure est rouge; celui d'argent, rouge foncé; les bichromates sont d'un rouge orangé. Beaucoup de ces corps foncent par la chaleur (Houston) ⁽²⁹⁶⁾. Les

Pharm. Lieb. 37-550-1844. — ⁽²⁸⁶⁾ TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-105-1848. — ⁽²⁸⁷⁾ OPPENHEIM. B. Soc. Ch. (2)-1-165-1864. — ^(287 a) LOUIS HENRY. B. Ac. Belg. (2)-21-250-1866 — ⁽²⁸⁸⁾ MOISSAN. C. R. 98-1581-1884; An. Ch. Ph. (6)-5-468-1885. — ⁽²⁸⁹⁾ DONATH. Z. anal. Chem. 18-78. — ⁽²⁹⁰⁾ RICHTER. Z. anal. Chem. 21-568. — ⁽²⁹¹⁾ MOHR. Z. anal. Chem. 11-278. — ⁽²⁹²⁾ LE BLANC. Z. Elektr. Chem. 7-290. — ⁽²⁹⁵⁾ LEBEAU. B. Soc. Ch. (5)-27-42-1902. — ⁽²⁹⁴⁾ SHUKAREW. Z. ph. Chem. 38-555-1901. — ⁽²⁹⁶⁾ MÆSER et EIDMANN. Ber. Chem. Gesell. 35-555-1902. — ⁽²⁹⁶⁾ FIELD. Chem. N. 65-152-1892 — ⁽²⁹⁷⁾ OSTWALD. Z. ph. Chem. 2-78-1888. — ⁽²⁹⁶⁾ HOUSTON. Chem. N. 24-

chromates alcalins se font par l'oxydation d'un composé chromé en présence d'un alcali; les bichromates se produisent par addition d'acide aux chromates en solution; enfin, les autres chromates s'obtiennent par double décomposition.

Les chromates peuvent encore se former par l'oxydation des chromites ou d'autres composés chromiques, soit directement (Dufau)⁽⁷⁶⁵⁾, soit avec un mélange oxydant (Schultze)⁽²⁹⁰⁾; ou par l'action du chlorure de sodium sur le sesquioxyde de chrome en présence d'oxygène; par l'oxydation de sels de chrome en solution alcaline par divers agents: ozone, eau oxygénée, halogènes, chlorure de chaux, acide nitrique et chlorate de potassium, ferrocyanure de potassium, permanganate de potassium, bioxyde de plomb, bioxyde de manganèse, oxyde de cuivre; par l'oxydation de sels de chrome en solution acide par les bioxydes de plomb, de manganèse, le permanganate de potassium, le nitrate de chrome [Holzmann, Fevèrband, Heinzemann, Fitz-Gerald, Jean, Upmann, Wagner, Römer, Chrystall, Rowell, Mc Culloch et Donald, Drummond et Donald, Gormann, Pitt, Donald, Potter et Higgin, Gormann, Gilchrist Thomas⁽³⁰⁰⁻³¹⁷⁾].

La tension de vapeur des solutions de chromates a été déterminée par Tammann⁽³¹⁸⁾; leur solubilité dans le nitrate de sodium fondu a été constatée par Guthrie⁽³¹⁹⁾. La conductibilité électrique des chromates a fait l'objet de travaux de Walden, Lanz, Bouty⁽³²⁰⁻³²²⁾; la chaleur spécifique des solutions de divers chromates a été étudiée par Marignac⁽³²³⁾. L'électrolyse des chromates a été réalisée par Buff, Morges⁽³²⁴⁻³²⁵⁾. Gladstone, Fouqué⁽³²⁶⁻³²⁷⁾ ont étudié les propriétés optiques des chromates; Slotte⁽³²⁸⁾, la viscosité de leurs solutions; Schröder⁽³²⁹⁾, a recherché la constitution des chromates et Faraday⁽³³⁰⁾ a déterminé leur pouvoir magnétique.

Les chromates sont vénéneux; leur pouvoir antiseptique a été étudié par Chamberland et Roux, Miquel, Laujarrois⁽³³¹⁻³³³⁾.

Acide perchromique Cr^2O^7 (Barreswill)⁽³³⁴⁾; $\text{CrO}^5, \text{H}^2\text{O}^3$ (Moissan)⁽³⁷⁵⁾; $\text{Cr}^2\text{O}^7, \text{H}^2\text{O}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ (Berthelot)⁽³³⁶⁾; $\text{CrO}^6, 5\text{H}^2\text{O}$ (Fairley)⁽³³⁷⁾. —

177-188-1871. — ⁽²⁹⁰⁾ SCHULTZE. J. prakt. Chem. (2)-21-430-1880. — ⁽³⁰⁰⁾ HOLZMANN. J. prakt. Chem. 75-340-1858. — ⁽³⁰¹⁾ FEVÈREBAND. Z. f. Chem. 525-1878. — ⁽³⁰²⁾ HEINZEMANN. Polyt. J. Dingler 233-165-1879. — ⁽³⁰³⁾ FITZ-GERALD. Z. f. Chem. 591-1887. — ⁽³⁰⁴⁾ JEAN. Polyt. J. Dingler 192-52. — ⁽³⁰⁵⁾ UPMANN. Z. f. Chem. 488-1879. — ⁽³⁰⁶⁾ WAGNER. Polyt. J. Dingler 227-568. — ⁽³⁰⁷⁾ RÖMER. E. P. 1885. — ⁽³⁰⁸⁾ CHRYSSTAL. D. P. 1885. — ⁽³⁰⁹⁾ ROWELL. D. P. 1884. — ⁽³¹⁰⁾ MC CULLOCH et DONALD. Ber. Chem. Gesell. 11-1138-1878. — ⁽³¹¹⁾ DRUMMOND et DONALD. Ber. Chem. Gesell. 11-1587-1878. — ⁽³¹²⁾ GORMANN. Ber. Chem. Gesell. 11-1701-1878. — ⁽³¹³⁾ PITT. Ber. Chem. Gesell. 18-307-1885. — ⁽³¹⁴⁾ DONALD. Ber. Chem. Gesell. 18-307-1885. — ⁽³¹⁵⁾ POTTER et HIGGIN. Ber. Chem. Gesell. 18-308-1885. — ⁽³¹⁶⁾ GORMANN. Ber. Chem. Gesell. 18-307-1885. — ⁽³¹⁷⁾ GILCHRIST-THOMAS. Ber. Chem. Gesell. 18-308-1885. — ⁽³¹⁸⁾ TAMMANN. Z. ph. Chem. 2-42-1885; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-24-525. — ⁽³¹⁹⁾ GUTHRIE. J. Chem. Soc. 47-94-1885. — ⁽³²⁰⁾ WALDEN. Z. ph. Chem. 1-529-1887; 2-49-1888. — ⁽³²¹⁾ LENZ. An. Ph. Chem. Pogg. Bbl. (2)-2-710-1878. — ⁽³²²⁾ BOUTY. C. R. 98-140-1884. — ⁽³²³⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. 8-51-410. — ⁽³²⁴⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 101-1-1857. — ⁽³²⁵⁾ MORGES. C. R. 87-15-1878. — ⁽³²⁶⁾ GLADSTONE. Ph. Mag. (4)-36-311-1868. — ⁽³²⁷⁾ FOUQUÉ. C. R. 64-121-1887; Jahresh. 98-1867. — ⁽³²⁸⁾ SLOTTÉ. An. Ph. Chem. Pogg. 14-15-1881. — ⁽³²⁹⁾ SCHRÖDER. J. prakt. Chem. (2)-19-267-1879; 22-432-1880. — ⁽³³⁰⁾ FARADAY. An. Ph. Chem. Pogg. 70-55-1847. — ⁽³³¹⁾ CHAMBERLAND et ROUX. C. R. 96-1088-1885. — ⁽³³²⁾ MIQUEL. Jahresh. 1525-1884. — ⁽³³³⁾ LAU-

L'existence de ce corps a été démontrée, en 1847, par Barreswill⁽³³⁴⁾, qui a indiqué qu'en mélangeant des solutions étendues d'acide chromique et d'eau oxygénée, on obtient une coloration bleue fugace qu'il a attribuée à la présence d'acide perchromique, sans pouvoir isoler ce corps. Moissan⁽³³⁵⁾ l'a obtenu à -20° , sous forme d'un corps huileux, facilement décomposable, à la façon de l'eau oxygénée, par l'acide phosphorique et les substances avides d'eau, par les acides et les bases, les bioxydes de plomb et de manganèse, le charbon, le minium, l'oxyde de mercure, le sodium. Berthelot⁽³³⁶⁾ a repris l'étude de ces réactions. La couleur bleue du composé subsiste même en solution étendue (Carnot)⁽³³⁷⁾. Les autres solvants de l'acide perchromique sont : l'alcool amylique, l'éther acétique, les éthers amylicétique, éthylvalérianique, etc. Grosvenor⁽³³⁸⁾, Martinon, Aschoff, Schönbein⁽³⁴⁰⁻³⁴²⁾ ont constaté que les solutions étherées bleues de ce corps se colorent en brun par le carbonate de cuivre et l'eau.

Par l'action de la solution aqueuse d'ammoniaque à 10 pour 100 sur la solution étherée d'acide perchromique, on obtient des cristaux bruns CrO^5AzH^3 qui détonent avec flamme à une température peu élevée. La solution étherée d'ammoniac à -10° fournit avec la solution étherée d'acide perchromique une poudre cristalline violette $\text{CrO}^5\text{AzH}^4\text{H}^2\text{O}^2$ qui se décompose spontanément en donnant du bichromate d'ammoniaque. La solution de ce composé produit des doubles décompositions avec quelques sels de baryum, de plomb et d'argent (Wiede). La solution étherée bleue d'acide perchromique donne aussi, avec une solution alcoolique de potasse, des cristaux de formule $\text{CrO}^5\text{KH}^2\text{O}^2$ qui sont très explosifs (Wiede)^(342 a). Hofman et Hiedlmaier^(342 b), en faisant agir de l'eau oxygénée sur une bouillie d'hydrate chromique et d'ammoniaque refroidie à 0° , ont obtenu des cristaux qui correspondraient à la formule $\text{CrO}^6(\text{AzH}^4)^2$, composé explosif comme les précédents. Patten^(342 c) a fait remarquer que la solution étherée bleue précipite par l'acétate de sodium.

Acide dioxychromique $\text{CrO}^4(\text{OH})^2$. — En refroidissant une bouillie d'hydrate chromique précipité par l'ammoniaque étendue de la moitié de son volume d'eau, et en ajoutant à 3 parties en poids de ce mélange 2 parties d'eau oxygénée à 50 pour 100, en continuant à refroidir, puis enfin en ajoutant 3 parties d'ammoniaque à 10 pour 100, on obtient de petits cristaux d'un rouge foncé, très altérables par l'eau, même à froid, qui les décompose violemment en oxygène et chromate d'ammonium. Leur composition est $\text{CrO}^4(\text{AzH}^4)^2$, sel neutre d'un acide dioxychromique $\text{CrO}^4(\text{OH})^2$ non isolé. Ce sel possède la propriété curieuse de déflagrer comme de la poudre à canon quand on le chauffe à sec ou

JARROS, C. R. **84**-625-1877. — ⁽³³⁴⁾ BARRESWILL, *Ann. Ch. Ph.* (3)-**20**-564-1847. — ⁽³³⁵⁾ MOISSAN, C. R. **97**-96-1885. — ⁽³³⁶⁾ BERTHELOT, C. R. **108**-25-157-477-1889. — ⁽³³⁷⁾ FAIRLEY, *Chem. N.* **33**-237-1876. — ⁽³³⁸⁾ CARNOT, C. R. **107**-948-997-1150-1888. — ⁽³³⁹⁾ GROSVENOR, *J. Amer. Soc.* **17**-41-1895. — ⁽³⁴⁰⁾ MARTINON, *B. Soc. Ch.* (2)-**45**-862-1886. — ⁽³⁴¹⁾ ASCHOFF, *J. prakt. Chem.* **81**-401-1860. — ⁽³⁴²⁾ SCHÖNBEIN, *J. prakt. Chem.* **80**-257-1860. — ^(342 a) WIEDE, *Ber. Chem. Gesell.* **30**-2178-1897; **31**-516-1898. — ^(342 b) PATTEN, *J. Am. Chem. Soc.* **29**-583-1905.

[A. HÉBERT.]

qu'on le touche avec de l'acide sulfurique concentré. Il détone violemment par le choc, en laissant un résidu de sesquioxyde de chrome (Hoffmann et Hieldmayer)^(342 b).

Fluorure de chromyle CrO^2F^2 . — Ce composé s'obtient par la distillation d'un mélange de bichromate de potassium et de fluorure de calcium avec de l'acide sulfurique dans une cornue de platine Olivieri⁽³⁴³⁾, Unverdorben, Dumas, Rose⁽³⁴⁴⁻³⁴⁶⁾.

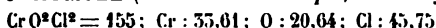
C'est un liquide rouge sang, possédant une forte tension de vapeur, émettant des vapeurs rouges, et se décomposant par l'eau en acide chromique et fluorhydrique (Evans)⁽³⁴⁷⁾. Il donne, avec le chromate d'ammonium, un fluorochromate.

Oxychlorures de chrome. — En chauffant du sesquichlorure de chrome en présence d'eau et en saturant avec de l'hydrate de chrome dans diverses conditions, on obtient les composés : $\text{Cr}^3\text{Cl}^5\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$. — $\text{Cr}^3\text{Cl}^4(\text{OH})^2$. — $\text{Cr}^3\text{Cl}^6 \cdot \text{Cr}^3\text{O}^3$. — $\text{Cr}^3\text{Cl}^2(\text{OH})^4$. — $\text{Cr}^3\text{Cl}(\text{OH})^5$ [Schiff, Katschinsky^(347 a-347 b)].

Monochlorhydrine chromique CrO^3ClOH . — Ce composé n'est connu qu'à l'état de sel de potassium (bichromate de chlorure de potassium), de magnésium et de chrome $\text{Cr}^3\text{O}^6\text{Cl}^3$ (chlorochromate de chrome basique).

Chlorochromate de chrome basique $\text{CrO}^3\text{ClO}(\text{CrOClCrO}^2$. — Ce corps s'obtient : par l'action d'une température de 180° sur la dichlorhydrine chromique CrO^3Cl^2 (Thorpe)⁽³⁴⁸⁾; par l'action du chlore sur le chromate de chrome (Hintz); dans la préparation de la dichlorhydrine chromique par traitement du chlorochromate de potassium par l'acide sulfurique concentré (Zettnow)⁽³⁴⁹⁾; par l'action de l'iode sur la dichlorhydrine chromique (Mac Ivor)⁽³⁵⁰⁾ : $3\text{CrO}^3\text{Cl}^2 + \text{I}^2 = \text{Cr}^3\text{O}^6\text{Cl}^3 + 4\text{HI}$. C'est une poudre noire, amorphe, déliquescente, dont la solution répand l'odeur du chlore. L'hydrogène la réduit à une faible chaleur, sous l'influence de la lumière, en acide chlorhydrique, eau et sesquioxyde de chrome; l'acide chlorhydrique la décompose en chlore et chlorure chromique; l'ammoniaque, en chlorure d'ammonium et chromate de chrome (Thorpe)⁽³⁴⁸⁾.

—⁽³⁴³⁾ OLIVIERI. Gazzet. ch. ital. **16**-218-1880. —⁽³⁴⁴⁾ UNVERDORBEN-TROMSDORFF. N. J. Pharm. **1824**. —⁽³⁴⁵⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-**31**-435-1896. —⁽³⁴⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **27**-565-1835. —⁽³⁴⁷⁾ EVANS. Z. angew. Chem. **18**-1891. —^(347 a) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **124**-171-1862. —^(347 b) KATCHINSKY. Z. f. Chem. **127**-1866. —⁽³⁴⁸⁾ THORPE. J. Chem. Soc. 2-**8**-41-1870. —⁽³⁴⁹⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. **143**-328-1871. —⁽³⁵⁰⁾ MAC IVOR. Chem. N. **28**-158-1875. —⁽³⁵¹⁾ WÜHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **33**-543-1854. —⁽³⁵²⁾ HENRY. Ber. Chem. Gesell. **10**-2041-1877. —⁽³⁵³⁾ HEUMANN et KÜCHLIN. Ber. Chem. Gesell. **15**-1116-1882. —⁽³⁵⁴⁾ MOISSAN. C. R. **98**-1582-1884. —⁽³⁵⁵⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-259-1858. —⁽³⁵⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-116-1858. —⁽³⁵⁷⁾ THOMSON. An. Ph. Chem. Pogg. **34**-607-1854. —⁽³⁵⁸⁾ WALTER. An. Ch. Ph. **66**-387-1837. —⁽³⁵⁹⁾ THORPE. J. Chem. Soc. **37**-327-1880; (2)-**6**-514-1868; **8**-34-1870. —⁽³⁶⁰⁾ CARSTANJEN. J. prakt. Chem. (2)-**2**-56-1897. —⁽³⁶¹⁾ STONEY et REYNOLDS. Ph. Mag. (4)-**41**-291-1871. —

CHLORURE DE CHROMYLE (*acide chlorochromique, dichlorhydrine chromique*)

Ce composé prend naissance par la distillation d'un chromate ou d'un bi-chromate additionné de chlorure de sodium en présence d'acide sulfurique (Wöhler)⁽³⁵¹⁾.

$5\text{CrO}^4\text{K}^2 + 6\text{NaCl} + 12\text{SO}^4\text{H}^2 = 6\text{SO}^4\text{KH} + 6\text{SO}^4\text{NaH} + 5\text{CrO}^2\text{Cl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.
On l'obtient aussi par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide chromique seul ou dissous dans l'acide sulfurique concentré (Henry, Heumann et Köchlin, Moissan)⁽³⁵²⁻³⁵⁴⁾; en chauffant un mélange de chlorure violet CrCl^3 et d'acide chromique, ou de perchlorure de fer et d'acide chromique (Geuther)⁽³⁵⁵⁾; par l'action du composé ClSO^3H sur le chromate de potassium (Heumann et Köchlin)⁽³⁵⁵⁾, du perchlorure de phosphore sur l'acide chromique ou le bichromate de potassium (Schiff)⁽³⁵⁶⁾; en chauffant le sesquioxyde de chrome dans le chlore; en chauffant un chlorochromate; par l'action de l'acide chlorhydrique sur un bichromate.

Le chlorure de chromyle constitue un liquide rouge foncé, de densité :

1,915 à 10° (Thomson) ⁽³⁵⁷⁾ .	1,961 à 0°
1,71 à 21° (Walter) ⁽³⁵⁸⁾ .	1,7578 à l'ébullition. } (Thorpe) ⁽³⁵⁹⁾ .

Il bout à :

118° sous 760 mm (Walter) ⁽³⁵⁸⁾ .	117°,2 sous 755 mm. (Carstanjen) ⁽³⁶⁰⁾ .
115°,9 — (Thorpe) ⁽³⁵⁹⁾ .	

Ses vapeurs sont d'un rouge jaunâtre (Stoney et Reynolds)⁽³⁶¹⁾. La densité de vapeur est de :

de 5,9 à 145°,7 (Walter) ⁽³⁵⁸⁾ .	de 5,55 à 127°. (Dumas).
— 5,69 à 147° (Dumas) ⁽³⁶²⁾ .	— 5,59 à 200°. (Carstanjen) ⁽³⁶⁰⁾ .

Le chlorure de chromyle répand à l'air des fumées épaisses, provenant de l'action de l'eau qui le transforme en acides chlorhydrique et chromique. Ces vapeurs, introduites dans la flamme d'un bec Bunsen, donnent un spectre caractéristique (Gosschalk et Dreshchel)⁽³⁶³⁾.

Berthelot⁽³⁶⁴⁾ a déterminé la chaleur de dissolution.

Le chlorure de chromyle se décomposerait spontanément à la longue en chlore et bioxyde de chrome (Etard)⁽³⁶⁵⁾, mais Carstanjen⁽³⁶⁶⁾ met en doute cette assertion. Par la chaleur, à 180°, il se convertit en chlorochromate de chrome en perdant du chlore (Thorpe)⁽³⁵⁹⁾; à une température plus élevée, il se transforme en oxyde salin et, sous l'influence de l'hydrogène, il produirait d'abord du bioxyde de chrome (Schafarik)⁽³⁶⁶⁾.

Le chlorure de chromyle exerce une action extrêmement vive sur tous les corps susceptibles de se combiner avec le chlore et l'oxygène, puisqu'il peut facilement céder son chlore et une partie de son oxygène. L'ammoniaque agit violemment même à 0°, et moins violemment si l'on

— ⁽³⁶³⁾ GOTTSCHALK et DRESHCHEL. J. prakt. Chem. **89**-475-1865. — ⁽³⁶⁴⁾ BERTHELOT. C. R. **96**-599-1885. — ⁽³⁶⁵⁾ ETARD. An. Ch. Ph. (5)-**22**-218-1881. — ⁽³⁶⁶⁾ SCHAFARIK. B. Soc. Ch. **1**-21-1864. — ⁽³⁶⁷⁾ HEINTZE. J. prakt. Chem. (2)-**4**-212-1871. — ⁽³⁶⁸⁾ MICHAELIS. J. prakt.

opère en milieu acétique et chloroformique; dans ce dernier cas, il se fait un sel brun, incristallisable, peu soluble dans l'eau, de chromate chromoso-ammoniaque $\text{Cr}^3\text{O}^6(\text{OAzH}^4)^3$ (Heintze) ⁽³⁶⁷⁾.

L'acide sulfhydrique, le phosphore d'hydrogène, certains sulfures métalliques, le soufre, le mercure attaquent violemment le chlorure de chromyle, le phosphore le fait détoner; il en est de même pour le trichlorure de phosphore, qui donne la réaction (Michaelis) ⁽³⁶⁸⁾. $4\text{CrO}^2\text{Cl}^2 + 6\text{PCl}^3 = 2\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + \text{PCl}^5 + \text{POCl}^3 + \text{P}^2\text{O}^5$.

Les hydrocarbures, l'alcool, les huiles grasses, le camphre, les matières organiques, en général, agissent sur le chlorure de chromyle, souvent avec production de lumière, en subissant une action à la fois oxydante et chlorurante, d'après l'équation : $4\text{CrO}^2\text{Cl}^2 = \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 2\text{CrO}^3 + \text{O}^2 + \text{Cl}^2$. Ces réactions ont été étudiées par Carstanjen, Etard, Kemp ⁽³⁶⁹⁻³⁷¹⁾. Elles ont fourni à Étard une méthode générale de formation des aldéhydes, des acétones et des quinones.

Le chlorure de chromyle donne avec le corps ClSO^2H un composé de chrome insoluble dans l'eau (Heumann et Köchlin) ⁽³⁵²⁾; il n'agit que lentement sur le perchlorure de phosphore (Schiff) ⁽³⁷²⁾; l'action de l'oxychlorure de phosphore a été étudiée par Casselmann ⁽³⁷³⁾ et celle de l'ammoniaque par Rideal ⁽³⁷⁴⁾ et Heintze ⁽³⁶⁷⁾ :



Chlorate de chrome. — Il se forme une solution par l'action du chlorate de baryum sur l'alun de chrome; cette solution violette devient verte à 65° et se dédouble par la chaleur en composés oxygénés du chlore et en sesquioxyde de chrome (Prudhomme) ⁽³⁷⁵⁾.

Bromate de chrome. — Ce composé a été obtenu en évaporant dans le vide la solution filtrée d'un mélange de sulfate chromique et de bromate de baryum (Rammelsberg) ⁽³⁷⁶⁾.

Iodate de chrome. — Ce corps prend naissance par l'action du chlorure chromique sur l'iodate de sodium sous forme d'un précipité brun clair (Walz, Rose, Giraud) ^(377 à 379).

Acide chromiodique $\text{CrO}^3 \cdot \text{HI}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce corps, cristallisé en prismes orthorhombiques rouge rubis, s'obtient en mélangeant des solutions d'acide chromique et d'acide iodique [Berg ⁽³⁸⁰⁾, Blomstrand ⁽³⁸¹⁾]. Il fond à $+46^\circ$. Il est susceptible de former différents sels (Berg) ⁽³⁸⁰⁾.

SULFURES DE CHROME

— CrS . — Ce composé s'obtient en chauffant du chlorure chromeux CrCl^2 dans l'hydrogène sulfuré; ou par l'action prolongée de la chaleur

Chem. (2)-**4**-449-1871. — ⁽³⁶⁹⁾ CARSTANJEN, Ber. Chem. Gesell. **2**-652-1869. — ⁽³⁷⁰⁾ ETARD, C. R. **84**-301-1877; B. Soc. Ch. (2)-**27**-249; **28**-275-1877; Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1880. — ⁽³⁷¹⁾ KEMP, J. Pharm. **20**-415-1834. — ⁽³⁷²⁾ SCHIFF, An. Chem. Pharm. Lieb. **102**-111-1857. — ⁽³⁷³⁾ CASSELMANN, An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-215.

sur le sulfure Cr^4S^5 au sein de l'hydrogène (Moissan)⁽³⁸²⁾; ou en versant une solution de sulfure alcalin dans une solution de protochlorure de chrome (Moberg); ou enfin en chauffant du chrome métallique dans un courant d'hydrogène sulfuré au four électrique (Mourlot)⁽³⁸⁵⁾.

Le sulfate de chrome, chauffé dans un courant d'hydrogène au rouge, se réduit avec ignition et donne de l'eau, du gaz sulfureux et du soufre en laissant un résidu pyrophorique de sulfure Cr^4S^5 d'après Kopp⁽³⁸⁴⁾, mais plutôt un mélange de CrS et Cr^2O^3 d'après Traube⁽³⁸⁵⁾.

Le sulfure CrS constitue une poudre noire, difficilement attaquable par les acides (Moissan)⁽³⁸²⁾, de densité 4,08 (Mourlot)⁽³⁸⁵⁾.

— Cr^3S^4 . — Ce sulfure s'obtient en portant au rouge un mélange intimé d'anhydride chromique et de soufre. C'est une masse noirâtre, soluble dans l'acide azotique sans dépôt de soufre, insoluble dans l'acide sulfurique bouillant (Gröger)⁽³⁸⁶⁾.

— Cr^2S^3 . — On l'obtient : en faisant passer un courant de sulfure de carbone sur du sesquioxyde de chrome (Rose) ou du chrome fortement chauffé (Gautier et Hallopeau)⁽³⁸⁷⁾; en fondant à haute température du polysulfure de potassium avec de l'oxyde de chrome (Berzélius, Fellenberg)⁽³⁸⁸⁾, avec du bichromate de potassium (Muller)⁽³⁸⁹⁾; en décomposant au rouge le sesquichlorure de chrome par l'hydrogène sulfuré : en chauffant le chlorure chromique violet à 440° ou le sesquioxyde de chrome non calciné à moins de 440° dans un courant d'acide sulfhydrique [Moissan⁽³⁹⁰⁾, Harten⁽³⁹¹⁾]. Le sulfate et l'oxalate de chrome donnent la même réaction [Traube⁽³⁹²⁾, Moissan⁽³⁹⁰⁾].

Ce sulfure se présente en paillettes noires ou en poudre amorphe, brune, de densité 3,77 (Schafarik), soluble dans l'acide nitrique ou l'eau régale, perdant du soufre par la chaleur en donnant le corps CrS , se transformant en sesquioxyde par calcination à l'air et en chlorure dans un courant de chlore au rouge (Moissan)⁽³⁹⁰⁾.

Le sesquisulfure Cr^2S^3 donne, avec les autres sulfures, des sulfures doubles comparables aux chromites formés avec Cr^2O^3 , notamment avec les sels de sodium, d'étain, de zinc, de cadmium, de plomb, du cuivre, d'argent, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel. [Gröger, Berzélius, Phipson, Moissan, Bender^(394 à 397)].

1856. — (374) RIDEAL. J. Chem. Soc. **49**-367-1886. — (375) PRUDHOMME. Chem. Centr. Bl. **1**-668-1890. — (376) RAMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-87-1842. — (377) WALZ. Chem. N. **26**-245-1872. — (378) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **27**-575-1835. — (379) GIRAUD. Ph. Mag. **12**-522-1858. — (380) BERG. C. R. **104**-1514-1887; **111**-42-1890. — (381) BLONSTRAND. J. prakt. Chem. (2)-**40**-550-1889. — (382) MOISSAN. C. R. **90**-817-1880. — (383) MOURLOT. C. R. **121**-943-1895. — (384) KOPP. C. R. **18**-1156-1844. — (385) TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **66**-98-1848. — (386) GRÖGER. Ber. Chem. Gesell. **14**-512-1881; Monatsh. Chem. 242-1880. — (387) GAUTIER et HALLOPEAU. C. R. **108**-806-1111-1889. — (388) FELLEBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-77. — (389) MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-404-1866. — (390) MOISSAN. C. R. **90**-817-1880; **92**-1051-1881. — (391) HARTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **37**-549-1844. — (392) TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **66**-98-1848. — (393) GRÖGER. Monatsh. Chem. **2**-242-1880. — (394) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-422-1826. — (395) PHIPSON. Chem. N. **4**-125-1861. — (396) BENDER. Ber. Chem. Gesell. **20**-726-1887. — (397) MUSPRATT. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-259-1844. — (398) MANZONI.

Sulfite de chrome. — Ce composé se forme par la dissolution de l'hydrate de chrome dans l'acide sulfureux et précipitation par l'alcool. Poudre d'un blanc verdâtre. [Muspratt⁽³⁹⁸⁾, Manzoni⁽³⁹⁹⁾].

$\text{Cr}^2(\text{SO}^2)^3 \cdot \text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 16\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance par l'action de la chaleur sur la solution du sel neutre (Danson)⁽⁴⁰⁰⁾, ou sur la solution d'hydrate dans l'acide sulfureux en présence d'alcool (Röhrig)⁽⁴⁰¹⁾. Poudre verdâtre.

Dithionate de chrome $\text{Cr}^2(\text{S}^2\text{O}^6)^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare par l'action des deux composants. Octaédres d'un bleu violacé, solubles dans l'eau et l'alcool. La solution devient verte à 70° (Krüss)⁽⁴⁰²⁾.

$5\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{S}^2\text{O}^5 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme dans la réaction donnant naissance au corps précédent quand il y a excès d'hydrate de chrome. Corps brun, amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

Sulfate chromeux $\text{CrSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se prépare par dissolution de l'acétate chromeux humide dans l'acide sulfurique étendu: on le sèche à froid dans une atmosphère de gaz carbonique (Moissan). On peut encore dissoudre la fonte de chrome dans l'acide sulfurique [Péligot⁽⁴⁰³⁾, Moissan].

Cristaux bleus, isomorphes avec les sulfates de protoxyde de fer à 7 molécules d'eau (Moissan), solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, absorbant l'oxygène de l'air, donnant avec l'acide sulfurique concentré le composé $\text{CrSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ (Moissan). Ce dernier est moins altérable à l'air, formé par une poudre blanche, reproduisant le sulfate à 7H²O en présence d'une petite quantité d'eau et qui, calciné, laisse un résidu de sesquioxyde de chrome en dégageant des acides sulfureux et sulfurique. D'après van Bommelen⁽⁴⁰⁴⁾, ce corps maintenu longtemps au rouge détonerait spontanément. Whitney⁽⁴⁰⁵⁾ a constaté que ces solutions violettes deviendraient vertes par la chaleur, avec formation du sel : $[\text{Cr}^2\text{O}(\text{SO}^4)^2]\text{SO}^4$.

SULFATE CHROMIQUE $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$

Ce sulfate anhydre s'obtient en chauffant les sels hydratés dans un courant de gaz carbonique à 280°, puis à une température un peu plus élevée, mais inférieure au rouge (Schrötter, Siewert)⁽⁴⁰⁶⁻⁴⁰⁷⁾. Corps rose, insoluble dans l'eau et les acides, de densité 2,745 à 17°,2 (Favre et Valson)⁽⁴⁰⁸⁾; chaleur spécifique 0,1718 (Nilson et Petterson)⁽⁴⁰⁹⁾.

Étard⁽⁴¹⁰⁾ a étudié des sels doubles de formule $(\text{SO}^4)^2\text{Cr}^2 + (\text{SO}^4)^2\text{M}^2$.

Le sel hydraté a pour composition : $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 + 18\text{H}^2\text{O}$.

Cet hydrate est obtenu :

Par dissolution de l'hydrate de chrome dans la quantité calculée

Gazzet. ch. ital. **14**-560-1884. — ⁽⁴⁰⁰⁾ DANSON. Sc. Quart. J. **2**-205-1848. — ⁽⁴⁰¹⁾ RÖHRIG. J. prakt. Chem. (2)-**37**-217-1888. — ⁽⁴⁰²⁾ KRÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. **246**-180-1888. — ⁽⁴⁰³⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (3)-**42**-548-1844. — ⁽⁴⁰⁴⁾ BOMMELEN. Rec. Pays-Bas **6**-202-1887. — ⁽⁴⁰⁵⁾ WHITNEY. Z. ph. Chem. **20**-44 1896. — ⁽⁴⁰⁶⁾ SCHRÖTTER. An. Ph. Chem. Pogg. **53**-520. — ⁽⁴⁰⁷⁾ SIEWERT. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-101-1863. — ⁽⁴⁰⁸⁾ FAVRE et VALSON. C. R. **77**-579-1875. — ⁽⁴⁰⁹⁾ NILSON et PETTERSON. Ber. Chem. Gesell. **13**-1459-1880. — ⁽⁴¹⁰⁾ ÉTARD. B. Soc. Ch. **2**-

d'acide sulfurique chaud; après plus d'une semaine de repos, on obtient une masse cristalline d'un vert bleuâtre qui se dissout en bleu dans l'eau et qui précipite par l'alcool (Schrötter)⁽⁴¹¹⁾;

En chauffant l'hydrate pur avec de l'acide nitrique étendu, traitant ensuite la solution par l'acide sulfurique et précipitant par l'alcool (Löwel)⁽⁴¹²⁾. Baubigny⁽⁴¹³⁾ opère de même avec l'hydrate préparé par réduction du bichromate de potassium par l'hydrogène sulfuré;

En réduisant une solution sulfurique d'acide chromique par l'alcool ou la vapeur d'éther. On place une solution de 100 parties d'anhydride chromique dans 150 parties d'acide sulfurique et 225 parties d'eau dans une capsule contenant un petit creuset de porcelaine plein d'éther. Le tout est recouvert d'une cloche. Après un certain temps, il se forme une masse épaisse de cristaux qu'on essore sur une plaque poreuse et qu'on lave ensuite à l'éther (Traube, Étard)⁽⁴¹⁴⁻⁴¹⁵⁾.

Ce composé est constitué par des octaèdres réguliers, de densité 1,696 à 22° (Schrötter), 1,867 (Favre et Valson)⁽⁴¹⁶⁾, perdant peu à peu de l'eau à 100° (Doyer van Cleeff)⁽⁴¹⁷⁾. Il est soluble dans l'eau en donnant une solution rouge en lumière transmise, devenant verte à 65-70° et abandonnant par évaporation un produit gommeux vert; devenant par le repos bleu violacé (Schrötter). La solution est dissociée par la chaleur (Tichborne)⁽⁴¹⁸⁾; la dialyse en a été effectuée par van Cleef⁽⁴¹⁷⁾ et la chaleur de dissolution a été déterminée par Favre et Valson⁽⁴¹⁶⁾.

Le sel solide peut être chauffé avec l'alcool sans décomposition (Traube). Une solution violette à 24 pour 100 de sel marque comme densité 1,1619 et 1,1486 après passage au vert. La solution violette devient verte par les alcalis ou les carbonates (van Cleeff), par les acides sulfurique et azotique, par le trichlorure de phosphore. L'azotite de potassium et le sulfocyanate provoquent la transformation inverse (Etard)⁽⁴¹⁹⁾. Le sulfate de chrome donne, par fusion avec le soufre, du sulfure de chrome et du soufre (Violi)⁽⁴²⁰⁾.

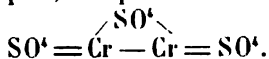
La solubilité du sulfate vert dans l'alcool permet de le séparer facilement du sel violet.

Recoura a fait remarquer qu'à l'inverse des chlorures, les dissolutions de sulfate chromique déposent normalement du sulfate violet, parce qu'à la concentration pour laquelle la cristallisation commence, la transformation du composé violet en composé vert n'est pas commencée^(421 a).

Colson^(420 a) a obtenu un sulfate normal vert qui diffère de celui de Recoura en ce qu'il conserve sa couleur et précipite les sels de baryte comme les sels violets. Il est préparé par l'action du gaz sulfureux à 0° sur la solution d'anhydride chromique et évaporation dans le vide. Ses

31-200-1870. — ⁽⁴¹¹⁾ SCHRÖTTER. An. Ph. Chem. Pogg. 53-513-1841. — ⁽⁴¹²⁾ LÖWEL. J. Pharm. 7-7-521-1845. — ⁽⁴¹³⁾ BAUBIGNY. C. R. 98-100-1884. — ⁽⁴¹⁴⁾ ETARD. C. R. 84-1089-1877. — ⁽⁴¹⁵⁾ TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-168-1848. — ⁽⁴¹⁶⁾ FAVRE et VALSON. C. R. 77-805-1875. — ⁽⁴¹⁷⁾ DOYER VAN CLEEFF. J. prakt. Chem. (2)-23-38-70-1881. — ⁽⁴¹⁸⁾ TICHBORNE. Chem. N. 24-209-1871. — ⁽⁴¹⁹⁾ ETARD. C. R. 80-1506-1875; 84-1090-1877. — ⁽⁴²⁰⁾ VIOLI. Ber. Chem. Gesell. 10-295-1877. — ^(420 a) COLSON. C. R. 140-42-372-1905. — ⁽⁴²¹⁾ RECOURA. C. R. 112-

cristaux correspondent à la formule $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, confirmée par des déterminations cryoscopiques, elle peut s'écrire



À 100°, ce sulfate se dédouble comme le sel violet :



Lorsqu'on chauffe une solution de sulfate chromique violet $\text{Cr}^2\text{O}^3, 5\text{SO}^2$ elle se dédouble complètement en acide sulfurique libre et sulfate basique vert $2\text{Cr}^2\text{O}^3, 5\text{SO}^2$. Ce sel vert n'est pas un sulfate basique ordinaire, mais le sulfate normal de la base à radical complexe $(4\text{SO}^2 \cdot 2\text{Cr}^2\text{O}^3)\text{H}^2\text{O}$ ou hydrate de sulfochromyle ; l'acide sulfurique de cette base y est dissimulé aux réactifs ordinaires. Par refroidissement, la transformation moléculaire produite disparaît, et le sel redevient sulfate de chrome violet ordinaire.

L'hydrate $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ précipité de la solution verte par un alcali ne peut ensuite fixer que deux molécules d'acide sulfurique pour donner le sel $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^2$, sel basique ordinaire, vert, dans lequel l'acide sulfurique n'est pas dissimulé.

En chauffant modérément le sel violet $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{SO}^2 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$ solide, on a $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SO}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$, cristallisable vert. Cr et SO^4H^2 y sont masqués pour leurs réactifs habituels. Ce composé fixe les sels métalliques pour donner par exemple : $\text{Cr}^2 \cdot 5\text{SO}^2 \cdot \text{SO}^4\text{Cu}$; $\text{Cr}^2 \cdot 5\text{SO}^2 \cdot \text{SO}^4\text{K}$; $\text{Cr}^2 \cdot 5\text{SO}^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$ solubles. combinaisons dans lesquelles l'acide sulfurique total est masqué. Le composé $\text{Cr}^2 \cdot 5\text{SO}^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$ est l'acide chromosulfurique de Recoura. Cet auteur a obtenu aussi $\text{Cr}^2 \cdot 5\text{SO}^2 \cdot 2\text{SO}^4\text{H}^2$; $\text{Cr}^2 \cdot 5\text{SO}^2 \cdot 3\text{SO}^4\text{H}^2$, acides chromodisulfurique et chromotrisulfurique colorés en vert.

Les acides chromosulfuriques dégagent plus de chaleur en se combinant aux bases que l'acide sulfurique.

En chauffant au bain-marie l'acide chromosulfurique avec de l'acide sulfurique, la couleur disparaît presque complètement et à 120°, il reste un composé qui renferme $\text{Cr}^2 \cdot 5\text{SO}^4 + \text{SO}^4\text{H}^2$, isomère de l'acide chromosulfurique. Il précipite tous les sels métalliques, donne, par exemple : $4\text{SO}^2 \cdot \text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CuO}$; $4\text{SO}^2, \text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{K}^2\text{O}$ insolubles ; ce sont les *sulfochromites* (Recoura) ^(421 a).

Wyrouboff, en reprenant quelques analyses de ces composés, a trouvé pour le sulfate vert obtenu en chauffant le sel violet à 110° : $5\text{H}^2\text{O}$. Recoura avait donné $8\text{H}^2\text{O}$ et Étard $6\text{H}^2\text{O}$. Suivant Wyrouboff, le premier terme des acides chromosulfuriques de Recoura renferme 4 hydroxyles de nature spéciale que l'acide sulfurique peut éliminer à chaud pour donner l'acide sulfochromique de Recoura qui précipite les sels métalliques.

Sulfates de chrome basiques $5\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^2 \cdot 14\text{H}^2\text{O}$. — Ce corps s'obtient par saturation d'acide sulfurique très étendu par l'hydrate

de chrome jusqu'à disparition de la réaction acide et évaporation (Schrötter)⁽⁴²²⁾. Il perd par lavage presque tout son acide sulfurique (Schiff)⁽⁴²³⁾.

— $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{SO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en traitant la solution chlorhydrique chaude du corps précédent par une quantité insuffisante d'ammoniaque (Schiff)⁽⁴²³⁾.

— $2\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{SO}^3 \cdot x\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été indiqué par Bunsen⁽⁴²⁴⁾.

— $5\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 8\text{SO}^3 \cdot x\text{H}^2\text{O}$. — Il se produit en chauffant une solution de sulfate chromique avec de l'hydrate de chrome (Siewert)⁽⁴²⁵⁾.

— $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance d'une façon analogue au corps $5\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^3 \cdot 14\text{H}^2\text{O}$, mais en opérant en présence d'une moindre quantité d'eau et en évaporant à 60° [Schiff⁽⁴²³⁾, Schrötter⁽⁴²²⁾]; ou en saturant le sulfate de chrome bleu par l'hydrate de chrome.

Ce composé constitue une masse amorphe, verte, peu soluble dans l'eau [Siewert⁽⁴²⁵⁾, Talbot].

— $5\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 12\text{SO}^3 \cdot x\text{H}^2\text{O}$. — Ce corps est obtenu en traitant une solution concentrée de sulfate bleu par l'alcool, chauffant jusqu'à dissolution puis précipitant par l'éther. C'est un sirop verdâtre (Siewert)⁽⁴²⁵⁾.

Sulfates de chrome acides $2\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4$. — Ce composé prend naissance par l'action de l'hydrate de chrome sur l'acide sulfurique concentré [Traube, Siewert⁽⁴²⁷⁻⁴²⁸⁾]; ou par digestion de cet acide avec l'alun de chrome ou le bichromate de potassium. C'est une poudre rouge, insoluble dans l'eau ou les acides, donnant, par la chaleur, du sesquioxyde de chrome; par l'hydrogène, un mélange pyrophorique de sesquioxyde et de sulfure, par l'hydrogène sulfuré, du sesquisulfure Cr^2S^3 [Traube, Kopp, Schumann⁽⁴²⁹⁻⁴³⁰⁾].

— $2\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 + 7\text{SO}^4\text{H}^2$. — Poudre insoluble se formant en chauffant l'anhydride chromique avec l'acide sulfurique (Iliggins)^(431 a).

Acides chromosulfuriques $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4$. — ($\text{Cr}^2 \cdot 4\text{SO}^4$) H^2 . — Comme on l'a vu au sulfate de chrome, ce sel violet, solide, chauffé modérément, donne un composé vert où le chrome et l'acide sulfurique sont masqués à leurs réactifs ordinaires. Ce composé fixe l'acide sulfurique pour donner les acides chromosulfuriques. (Recoura)⁽⁴³¹⁻⁴³²⁾ Whitney⁽⁴³³⁾.

Pour obtenir l'acide chromosulfurique, on évapore au bain-marie une dissolution d'une molécule de sulfate chromique avec une molécule d'acide sulfurique. La masse verte est desséchée à 110-120°. On obtient

Société chimique sur les composés du chrome. Paris, 1895-1900. — ⁽⁴²²⁾ SCHRÖTTER. An. Ph. Chem. Pogg. **53**-516-1844. — ⁽⁴²³⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **124**-167-1862. — ⁽⁴²⁴⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **155**-230-1875. — ⁽⁴²⁵⁾ SIEWERT. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-97-1865. — ⁽⁴²⁷⁾ TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **66**-87-1848. — ⁽⁴²⁸⁾ SIEWERT. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-102-1865. — ⁽⁴²⁹⁾ KOPP. C. R. **18** 1156-1844. — ⁽⁴³⁰⁾ SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-505-1877. — ⁽⁴³¹⁾ RECOURA. C. R. **144**-477-1892. — ⁽⁴³²⁾ RECOURA. An. Ch. Ph. (7)-**4**-494-1895; B. Soc. Ch. (5)-**15**-315-1896; **17**-934-1897. — ⁽⁴³³⁾ WHITNEY. Z. ph. Chem. **20**-44. — ⁽⁴³⁴⁾ BOLLEY. An. Chem. Pharm. Lieb. **56**-

une poudre amorphe contenant $5H^2O$. C'est un acide bibasique $(Cr^2 4SO^4)H^2$. On préparerait de même les acides chromodisulfurique et trisulfurique $(Cr^2 5SO^4)H^4$ et $(Cr^2 6SO^4)H^6$ avec deux et trois molécules d'acide sulfurique.

Ces acides, stables à l'état sec, sont solubles dans l'eau en toutes proportions. En solution récente, l'acide sulfurique et le chrome y sont dissimulés. Après quelques jours, leurs solutions sont transformées en sulfate violet et acide sulfurique. On prépare les chromosulfates en remplaçant l'acide sulfurique par les sulfates métalliques.

Acides chromosulfochromiques. — En dissolvant le sulfate vert dans une, deux et trois molécules d'acide chromique et évaporant au bain-marie, Recoura⁽⁴³²⁾ a obtenu les acides chromo-sulfochromique, chromosulfodichromique et chromosulfotrichromique $[Cr^2 5SO^4 CrO^4]H^2$, $(Cr^2 5SO^4 2CrO^4)H^4$ $(Cr^2 5SO^4 5CrO^4)H^6$. Composés amorphes, solubles dans l'eau, dans lesquels l'acide chromique et l'acide sulfurique ne précipitent pas l'azotate d'argent et le chlorure de baryum.

Anhydride chromique et acide sulfurique $CrO^3.H^2SO^4$. ou $(CrSO^7)H^2$. — Ce corps se prépare en abandonnant plusieurs jours un mélange d'acide chromique dans l'acide sulfurique concentré. Corps jaune ocreux. On en connaît le sel de potassium (Bolley)⁽⁴³⁴⁾.

Acide sulfochromeux $Cr^2S^4H^2$. — Ce composé a été obtenu en feuillets d'un gris bleu par l'action de l'acide chlorhydrique sur $Na^2Cr^2S^4$ dans le vide. A l'air sec il se transforme en sesquisulfure⁽⁴³⁵⁾.

— $Cr^2S^4Na^2$. — Ce composé se prépare en chauffant une partie de chromate de sodium avec 25 parties de soude et 24 parties de soufre. On obtient des aiguilles d'un rouge foncé. On a préparé de même que les précédents les composés $Cr^2S^7H^2$ et $Cr^2S^7K^2$.

Acide sulfodichromeux CrS^7H . — Ce composé a été préparé par Schneider⁽⁴³⁵⁾.

Hydrate sulfochromique $H(SO^4)^2Cr^2O^3H^2O$. — C'est le composé qui prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique à 110° sur l'acide chromosulfurique. Il donne, avec les sels métalliques, des précipités ou sulfochromites insolubles, déjà signalés au sujet du sulfate de chrome (Recoura). Suivant Wyruboff, l'hydrate sulfochromique a pour formule $Cr^2O^3, 4SO^2 5H^2O$ ⁽⁴³⁶⁾. Il donne à 250° un premier anhydride, puis, à 550° , un second, insoluble dans l'eau.

Chlorosulfates de chrome $CrSO^4Cl + H^2O$. — Masse verte amorphe prenant naissance par l'action du sulfate basique sur l'acide chlorhydrique concentré (Schiff)⁽⁴³⁶⁾. Les hydrates à 5 et à 6 molécules d'eau ont été obtenus par Recoura⁽⁴³⁷⁾.

115-1845. — ^(434 a) HIGGINS. J. Chem. Soc. 44-115. — ⁽⁴³⁵⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-56-401-1897. — ⁽⁴³⁶⁾ SCHIFF. An. Chem., Pharm. Lieb. 424-176-1862. — ⁽⁴³⁷⁾ RECOURA. B. Soc. Ch. (5)-27-1156-1902. — ⁽⁴³⁸⁾ WYRUBOFF. B. Soc. Ch. (5)-27-666 et 719-1902. — ⁽⁴³⁹⁾ Mors-

Le sel à $6H^2O$ ne précipite pas par l'azotate d'argent mais précipité par le chlorure de baryum; le sel à $5H^2O$ ne précipite aucun de ces deux réactifs.

Protosélénium de chrome $CrSe$. — Poudre noire résultant de la réduction au rouge du sesquisélénium par l'hydrogène (Moissan)⁽⁴⁸²⁾.

Sesquisélénium de chrome Cr^2Se^3 . — Il s'obtient en chauffant le sesquioxyle de chrome dans la vapeur de sélénium entraînée par un courant d'hydrogène ou d'azote (Moissan)⁽⁴⁸⁰⁾; ou par l'action de l'hydrogène sélénié sur le chlorure chromique.

Poudre amorphe d'un brun marron, difficilement attaquable par les acides. Le second mode de préparation le fournit à l'état cristallin. Grillé, il donne un sesquioxyle de chrome d'une belle couleur verte.

Sélénite de chrome $Cr^2O^3 \cdot 3SeO^2$. — Il se prépare en traitant à l'ébullition le chlorure chromique par le sélénite de potassium. C'est un précipité vert pâle, insoluble dans l'eau, peu soluble dans un excès d'acide sélénieux, soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, se décomposant au rouge en acide sélénieux et sesquioxyle de chrome. Traité par l'acide nitrique, il donne du *disélénite*, en lamelles irrégulières, solubles dans les acides, à peine solubles dans l'eau (Taquet)⁽⁴⁴⁰⁾.

Sélénite acide de chrome $Cr^2O^3 \cdot 6SeO^2$. — Il se forme en même temps que le corps précédent quand le chlorure chromique renferme un excès d'acide chlorhydrique.

Azotures de chrome. — $CrAz$. — L'azoture de chrome s'obtient en chauffant au rouge blanc le chrome au sein de l'azote (Briegleb et Geuther)⁽⁴⁴¹⁾; en chauffant le sesquioxyle de chrome violet dans un courant de gaz ammoniac sec (Schrötter, Ufer)⁽⁴⁴²⁻⁴⁴³⁾; en chauffant du chlorure de chrome et du chlorure d'ammonium dans l'hydrogène (Uhrlaub)⁽⁴⁴⁴⁾; en distillant de l'amalgame de chrome dans l'azote (Féréc)⁽⁴⁴⁵⁾, Guntz⁽⁴⁴⁶⁾. Poudre brune insoluble, brûlant vivement à l'air en dégageant de l'azote et en donnant de l'oxyde vert de chrome.

Cr^2Az . — Ce corps se formerait par l'action de la chaleur sur le composé précédent au sein de l'ammoniac. Poudre noirâtre [Uhrlaub⁽⁴⁴⁴⁾, Baur⁽⁴⁴⁷⁾].

Azotate de chrome $Cr(AzO^3)^3 + 9H^2O$. — On l'obtient en chauffant un excès d'hydrate de chrome avec l'acide azotique, ce qui donne une solution verte de sel basique, puis en décomposant par un excès d'acide azotique. Prismes rhombiques, rouges, solubles dans l'alcool, fondant vers $56^{\circ},5$, donnant à 100° le composé $Cr^2O^3 \cdot 2Az^2O^5 \cdot 12H^2O$ (Ordway)⁽⁴⁶⁸⁾.

SAN. C. R. 90-817-1880. — (440) TAQUET. C. R. 97-1435-1885. — (441) BRIGLEB ET GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 123-230-1862. — (442) SCHRÖTTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 37-148-1841. — (443) UFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-281-1859. — (444) UHRLAUB. Verbindungen einiger metalle mit Az. Göttingen, 1859. — (445) FÉRÉC. B. Soc. Ch. (5)-25-618-1902. — (446) GUNTZ. B. Soc. Ch. (3)-27-1190-1902; C. R. 135-738-1902. — (447) BAUR. Ber. Chem. Gesell. 34-2385-1901. — (468) ORDEWAY. Am. J. Sc. (2)-9-50. — (469) SCHIFF. An. Chem.

[A. HÉBERT.]

Azotates basiques de chrome — $\text{Cr}(\text{AzO}^3)^2\text{OH}$. — $\text{CrAzO}^3(\text{OH})^2$. — Corps verts amorphes. Ces sortes d'azotates ou leurs analogues ont fait l'objet de travaux de la part d'Ordway, de Schiff, et de Siewert^(468 à 471).

— $\text{Cr}(\text{AzO}^3)^2\text{Cl}$. — Composé préparé en dissolvant le corps $\text{Cr}(\text{OH})^2\text{Cl}$ dans l'acide nitrique. Corps vert, amorphe (Schiff)⁽⁴⁶⁹⁾.

— $\text{Cr}(\text{AzO}^3)\text{Cl}^2$. — Obtenu en dissolvant le corps $\text{CrCl}^2(\text{OH})$ dans l'acide nitrique. Feuilletés amorphes, hygroscopiques, solubles dans l'alcool (Schiff)⁽⁴⁶⁹⁾.

— $\text{Cr}(\text{AzO}^3)\text{SO}^4$. — Ce composé a été préparé en traitant le sulfate basique par l'acide azotique (Schiff)⁽⁴⁶⁹⁾.

Phosphure de chrome CrP . — On obtient ce composé : 1° par l'action directe du phosphore sur le chrome ; 2° en réduisant le phosphate de chrome dans un creuset brasqué au feu de forge (Berzélius) ; 3° en faisant passer un courant de phosphure d'hydrogène sur du sesquioxyde de chrome porté au rouge (Rose)⁽⁴⁷¹⁾ ; 4° par l'action de vapeur de phosphore sur le bichromate de potassium (Martius)⁽⁴⁷²⁾ ; 5° par l'action du phosphore sur le chlorure chromique (Granger)^(472c).

Poudre noire, insoluble dans les acides, à peine soluble dans l'eau régale, attaquable seulement par les alcalis fondus.

Chlorure de chrome et de phosphore $\text{CrCl}^3.\text{PCl}^5$. — Ce composé se forme en chauffant à haute température du sesquichlorure de chrome ou du chlorure de chromyle en présence d'un excès de perchlorure de phosphore. Cristaux bleus (Cronander, Weber)^(472a-472b).

Hypophosphite de chrome $\text{Cr}^2\text{O}(\text{PO}^3\text{H})^4 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Corps vert foncé amorphe, perdant de l'eau à 100° en devenant insoluble (Würtz)⁽⁴⁷³⁾.

Phosphite de chrome. — Ce sel a été décrit par Rose⁽⁴⁷⁴⁾.

Phosphate chromeux $\text{Cr}^3(\text{PO}^4)^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Il a été obtenu sous forme d'un précipité gélatineux bleu, très soluble dans les acides, par l'action d'un sel alcalin sur une solution de protochlorure de chrome. Il ne fournit pas comme le fer des sels doubles ammoniacochromeux (Moissan)⁽⁴⁷⁵⁾.

Phosphate chromique violet $\text{CrPO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en traitant le phosphate de sodium par un excès d'alun de chrome. Précipité volumineux devenant cristallin, perdant $5 \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ à 100° en deve-

Pharm. Lieb. 124-170-1862. — ⁽⁴⁷⁰⁾ SIEWERT. An. Chem. Pharm. Lieb. 126-99-1865. — ⁽⁴⁷¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-535-1852. — ⁽⁴⁷²⁾ MARTIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-85-1859. — ^(472a) CRONANDER. Upsala Univ. Arsskr., 1875. — ^(472b) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-586-1859. — ^(472c) GRANGER. An. Ch. Ph. (7)-14-40-1898. — ⁽⁴⁷³⁾ WÜRTZ. An. Ch. Ph. (5)-16-196-1846. — ⁽⁴⁷⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 9-40-1827. — ⁽⁴⁷⁵⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-25-415-1882. — ⁽⁴⁷⁶⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 68-585-1846. — ⁽⁴⁷⁷⁾ ETARD. C. R. 84-1091-1877. — ⁽⁴⁷⁸⁾ CARNOT. C. R. 94-1315-1882. — ⁽⁴⁷⁹⁾ BLOXIS.

nant vert (Rammelsberg) ⁽⁴⁷⁶⁾; se déshydratant aussi par les acides sulfurique et azotique concentrés, par le trichlorure de phosphore (Etard) ⁽⁴⁷⁷⁾; peu soluble dans l'eau [Carnot, Bloxam ⁽⁴⁷⁸⁻⁴⁷⁹⁾].

Phosphate vert $\text{CrPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. — Il se prépare comme le précédent en employant un excès de phosphate de sodium (Rammelsberg) ⁽⁴⁷⁶⁾. Précipité amorphe, insoluble dans l'acide acétique, soluble dans les acides minéraux étendus et dans les alcalis; les solutions alcalines précipitent par la chaleur [Dowling et Plunkett ⁽⁴⁸⁰⁾, Kammerer ⁽⁴⁸¹⁾]. Bloxam ⁽⁴⁷⁹⁾ donne la formule avec $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Phosphate acide $\text{CrH}^3(\text{PO}_4)^2 + 8\text{H}_2\text{O}$. — Cristaux asymétriques étudiés par Haushofer ⁽⁴⁸²⁾.

Pyrophosphate de chrome $\text{Cr}^4(\text{P}^2\text{O}_7)^2$. — Il s'obtient par double décomposition, ou en saturant avec du sesquioxyde de chrome à haute température le métaphosphate de sodium fondu (Ouvrard) ⁽⁴⁸³⁾.

Petits prismes clinorhombiques, transparents, verts, insolubles dans les acides, de densité 3,2 à 20° (Ouvrard) ⁽⁴⁸³⁾. Schwarzenberg ⁽⁴⁸¹⁾ l'a obtenu sous forme d'un précipité. Ce corps ne serait pas altérable par le sulfure d'ammonium (Persoz) ⁽⁴⁸⁵⁾.

Walroth ⁽⁴⁸⁶⁾ et Ouvrard ⁽⁴⁸³⁾ ont obtenu les sels doubles de potassium et de sodium.

Métaphosphate de chrome $\text{Cr}(\text{PO}_3)^3$. — Ce corps prend naissance en dissolvant l'hydrate de chrome dans un excès d'acide phosphorique, évaporant et portant à 516° (Madrell) ⁽⁴⁸⁷⁾; ou par fusion du sesquioxyde avec l'acide métaphosphorique (Hautefeuille et Margottet) ⁽⁴⁸⁸⁾; ou en chauffant le sulfate avec l'acide métaphosphorique (Johnson) ⁽⁴⁸⁹⁾. C'est un sel vert, insoluble dans l'eau et les acides (Madrell) ⁽⁴⁸⁷⁾, en cristaux orthorhombiques (Hautefeuille et Margottet) ⁽⁴⁸⁸⁾, de densité 2,974 (Johnson) ⁽⁴⁸⁹⁾.

Arnaudon, Plessy, Köthe ⁽⁴⁹⁰⁻⁴⁹²⁾ ont préparé des couleurs vertes insolubles constituées par des phosphates de chrome plus ou moins complexes.

Arsénite de chrome CrAsO_3 . — Il s'obtient en chauffant une solution d'acide chromique avec de l'acide arsénieux (Neville) ⁽⁴⁹³⁾. Poudre de couleur vert sombre (Etard).

Pyroarséniate de chrome $\text{Cr}^4(\text{As}^2\text{O}_7)^2$. — Ce composé se prépare en fondant l'arséniate de sodium ou de potassium avec du sesqui-

Chem. N. 52-194-1885. — ⁽⁴⁸⁰⁾ DOWLING et PLUNKETT. Chem. J. 220-1858. — ⁽⁴⁸¹⁾ KAMMERER. Z. anal. Chem. 12-375-1875. — ⁽⁴⁸²⁾ HAUSHOFER. Z. Kryst. 7-265-1882. — ⁽⁴⁸³⁾ OUVRARD. An. Ch. Ph. (6)-16-289-1880. — ⁽⁴⁸⁴⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-149-1848. — ⁽⁴⁸⁵⁾ PERSOZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-170-1848. — ⁽⁴⁸⁶⁾ WALROTH. Ber. Chem. Gesell. 16-3050-1885. — ⁽⁴⁸⁷⁾ MADRELL. Mém. Ch. Soc. 3-275-1845. — ⁽⁴⁸⁸⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 96-849-1883. — ⁽⁴⁸⁹⁾ JOHNSON. Ber. Chem. Gesell. 22-978-1889. — ⁽⁴⁹⁰⁾ ARNAUDON. Rép. Chim. appl. 1-201. — ⁽⁴⁹¹⁾ PLESSY. Polyt. J. Dingler 167-597-1865. — ⁽⁴⁹²⁾ KÖTHE. Polyt. J. Dingler 214-59. — ⁽⁴⁹³⁾ NEVILLE. Chem. N. 34-220-1876.

[A. HÉBERT.]

oxyde de chrome. Prismes verts, insolubles dans les acides étendus (Lefèvre)⁽⁴⁹⁸⁾. On a obtenu aussi les arséniate doubles de chrome et de potassium $K^3Cr^3(AsO^4)^3$ et de sodium $Na^3Cr^3(AsO^4)^3$ (Lefèvre)⁽⁴⁹⁸⁾, et le corps $3As^3O^3.4K^2O.3Cr^2O^3.10H^2O$ (Schweizer)⁽⁴⁹⁶⁾.

Sulfoarsénite de chrome. — Composé de couleur jaune, fondant avec dégagement d'acide arsénieux, d'arsenic et de soufre.

Sulfoarséniate de chrome. — Précipité jaune, obtenu par Berzélius).

Chlorantimoniato de chrome $(SbCl^6)^3Cr + 15H^2O$. — Ce composé a été préparé par l'action du pentachlorure d'antimoine sur le chlorure chromique. Pfeiffer^(497 a), par la même réaction, a obtenu le sel violet $[SbCl^6]^3(Cr(OH)^6)7H^2O$ et le sel vert $(SbCl^6)[Cr(OH)^4Cl]6H^2O$. Ces composés sont très bien cristallisés (Veinland et Feige)⁽⁴⁹⁷⁾.

Chromates de bismuth $Bi^2O^3.2CrO^3$. — Il a été obtenu par l'action du nitrate sur le bichromate de potassium. Précipité cristallin rouge orangé, donnant avec l'eau, à chaud, le corps $5Bi^2O^3.2CrO^3$ (Löwe)⁽⁴⁹⁸⁾. La présence d'une plus ou moins grande quantité d'acide ou d'alcali permet d'obtenir les composés $Bi^2O^3.CrO^3 - Bi^2O^3.4CrO^3.H^2O - Bi^2O^3.2CrO^3.H^2O - 5Bi^2O^3.7CrO^3 - 5Bi^2O^3.11CrO^3$ qui forment des corps jaunes ou rouges, cristallins, insolubles (Muir)⁽⁴⁹⁹⁾.

Borure de chrome CrB . — Il s'obtient en chauffant les deux composants au four électrique. Corps verdâtre, de densité 5 (Tucker et Moody)⁽⁵⁰⁰⁾.

Borate de chrome. — En fondant ensemble du bichromate de potassium et de l'acide borique, on obtient un borate décomposable par l'eau.

Carbures de chrome. — Une fonte de chrome a été préparée par Deville, par la réduction du sesquioxyde de chrome par le charbon; par Deville et Debray accidentellement⁽⁵⁰¹⁾, dans la réduction de l'oxyde de ruthénium contenant de l'oxyde de chrome dans un creuset de charbon.

Moissan⁽⁵⁰²⁾ a pu préparer deux composés définis de carbone et de chrome en opérant la réduction du sesquioxyde par le charbon dans son four électrique.

— C^2Cr^3 . — On chauffe dans le creuset du four électrique pendant 10 à 15 minutes du chrome métallique en présence d'un grand excès de

— (498) LEFÈVRE. C. R. **111**-36-1890. — (496) SCHWEIZER. J. prakt. Chem. **39**-267-1846. — (497) WEINLAND et FEIGE. Ber. Chem. Gesell. **36**-244-1905. — (497 a) PFEIFFER. Z. anorg. Chem. **36**-549-1905. — (498) LÖWE. J. prakt. Chem. **67**-288-463-1856. — (499) MUIR. J. Chem. Soc. 144-1876; 24-645-1877. — (500) TUCKER et MOODY. J. Chem. Soc. **81**-14-1902. — (501) DEVILLE et DEBRAY. An. Ch. Ph. (3)-**56**-408-1859. — (502) GAETIER et HALLOPEAU. C. R. **108**-111-1889-806. — (503) MOISSAN. C. R. **119**-185-1894. — (504) MOISSAN. An. Ch. Ph.

charbon, en employant un courant de 550 ampères sous 70 volts. On obtient un culot friable rempli de cristaux du carbure C^2Cr^3 qui se présente en lamelles très brillantes d'un aspect gras, inattaquables par l'acide chlorhydrique concentré, par l'acide nitrique fumant et hydraté, par l'eau régale, mais attaquables lentement par l'acide chlorhydrique étendu. La potasse en fusion a peu d'action sur ce carbure, tandis que le nitrate de potassium fondu le détruit avec facilité. Sa densité est de 5,62. Il ne décompose l'eau, ni à la température ordinaire, ni à 100° . C'est le carbure de chrome stable à haute température (Moissan).

— CCr^4 . — Dans les préparations de la fonte de chrome au four électrique, Moissan a vu parfois des lingots métalliques de 20 kilogrammes se recouvrir d'aiguilles à aspect mordoré présentant souvent une longueur de 1 à 2 centimètres. Ces cristaux répondaient à la formule CCr^4 . On les rencontre aussi sous forme d'aiguilles brillantes dans les géodes qui se forment au milieu de la fonte de chrome. Leur densité est de 6,75.

Carbonate chromeux CrCO^2 . — Précipité gris, amorphe, obtenu par double décomposition avec un sel chromeux soluble; il est peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, chauffé il donne de l'oxyde de carbone en abandonnant du sesquioxyde de chrome (Moissan)⁽⁵⁰⁴⁾.

Carbonates chromiques. Les composés suivants ont été indiqués: $4\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — (Berzélius)⁽⁵⁰⁵⁾; — $2\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CO}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — (Langlois)⁽⁵⁰⁶⁾; — $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CO}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — (Lefort, Wallace)⁽⁵⁰⁷⁻⁵⁰⁸⁾; — $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CO}^2$. — (Parkmann)⁽⁵⁰⁹⁾. Ce dernier sel est une poudre violette cristalline.

Ces composés s'obtiennent par double décomposition entre les sels de chrome correspondants et le carbonate de sodium; ils se dissolvent, quand ils sont fraîchement précipités, dans un excès de carbonate ou de bicarbonate de potassium et dans un excès de borax (Hebberling)⁽⁵¹⁰⁾.

Cyanures de chrome $\text{Cr}(\text{CAz})^3$. — Les solutions de protochlorure de chrome sont précipitées en blanc par le cyanure de potassium. Le corps obtenu, soluble dans un excès de cyanure de potassium, est très altérable à l'air et se décompose en donnant du cyanure chromique et de l'oxyde de chrome.

— $\text{Cr}(\text{CAz})^3$. — On prépare ce corps en traitant une solution neutre de sesquichlorure de chrome par du cyanure de potassium en excès et portant à l'ébullition. C'est un précipité bleu verdâtre qu'on peut sécher à l'abri de l'air sans altération, soluble dans les acides étendus et dans les alcalis avec lesquels il donne de l'oxyde de chrome et des cyanures doubles. (Berzélius)⁽⁵¹¹⁾.

Oxycyanure de chrome. — Ce composé a été étudié par Rawson⁽⁵¹²⁾.

5-25-414-1882. — ⁽⁵⁰⁵⁾ BERZÉLIUS. Lehrb. — ⁽⁵⁰⁶⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (5) 48-502-1856. — ⁽⁵⁰⁷⁾ LEFORT. C. R. 27-269-1848. — ⁽⁵⁰⁸⁾ WALLACE. Chem. Gaz. Francis. 410-1858. — ⁽⁵⁰⁹⁾ PARKMANN. Sill. Am. J. (2) 34-521-1862. — ⁽⁵¹⁰⁾ HEBBERLING. Chem. Centr. Bl. 122-1870. — ⁽⁵¹¹⁾ BERZÉLIUS. Jahreshb. 25-307. — ⁽⁵¹²⁾ RAWSON. Chem. N. 59-184-1889. — ⁽⁵¹³⁾ STRIDS-

Ferrocyanure de chrome. — (Stridsberg, Kaiser)⁽⁵¹³⁻⁵¹⁴⁾. Précipité jaune obtenu par l'action du chlorure chromeux sur le ferrocyanure de potassium en solution.

Sulfocyanates de chrome $\text{Cr}(\text{CAzS})^2$. — Il s'obtient par la dissolution de l'hydrate de chrome fraîchement précipité dans l'acide sulfocyanique et évaporation. Corps gris, amorphe, soluble dans l'eau en vert violacé (Clasen)⁽⁵¹⁵⁾, ne précipitant pas par l'azotate d'argent et l'ammoniaque (Speransky)⁽⁵¹⁶⁾.

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Ce composé bien défini se forme par la fusion du sulfocyanate d'ammonium avec le bichromate de potassium [Morland, Christensen, Nordenskjold⁽⁵¹⁷⁻⁵¹⁹⁾].

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — On chauffe le sel ammoniacal $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^2 \cdot \text{AzH}^4$ avec de l'eau oxygénée et de l'acide chlorhydrique. On recueille de grandes tables purpurines, hexagonales, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans le benzène (Christensen, Nordenskjold)⁽⁵¹⁸⁻⁵¹⁹⁾.

SILICIURE DE CHROME

— SiCr^5 . — Ce corps a été obtenu par Zettel^(519 a) en chauffant ensemble un mélange de cuivre, d'aluminium et de sesquioxyde de chrome dans un creuset de terre réfractaire, et en traitant le produit fondu et concassé par l'eau régale, puis lavant à l'eau.

Lebeau et Figueras⁽⁵²²⁾ l'ont préparé en fondant un mélange de chrome et de cuivre avec une quantité relativement faible de silicium.

C'est une poudre cristalline, grise, formée de cristaux arborescents, de densité 6,52 à + 18°, rayant le verre, inattaquable par les acides, sauf l'acide fluorhydrique, décomposable par le chlore ou le brome au rouge, peu attaquée par le soufre, le chlorate de potassium, la potasse fondue, détruite rapidement par le mélange oxydant de chlorate de potassium et d'acide azotique (Zettel)^(519 a).

— SiCr^3 . — Ce siliciure a été découvert par Moissan⁽⁵²⁰⁾, qui a donné les procédés suivants pour sa préparation :

1° On chauffe dans une nacelle brasquée au silicium de la fonte de chrome, à 1200°, dans un courant d'hydrogène.

2° On chauffe au four électrique dans un creuset de charbon du chrome non carburé avec 15 pour 100 de son poids de silicium en employant un courant de 900 ampères et 50 volts.

BERG. Jahresb. 304-1864. — ⁽⁵¹⁴⁾ KAISER. An. Chem. Pharm. Lieb. supp. 3-163-1864. — ⁽⁵¹⁵⁾ CLASEN. J. prakt. Chem. 96-351-1865. — ⁽⁵¹⁶⁾ SPERANSKY. J. Soc. Ch. russe 1-522-1896. — ⁽⁵¹⁷⁾ MORLAND. Sc. Quart. J. 13-252-1860. — ⁽⁵¹⁸⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. 2-45-221. — ⁽⁵¹⁹⁾ NORDENSKJOLD. Z. anorg. Chem. 1-135-1892. — ^(519 a) ZETTEL. C. R. 126-835-1898. — ⁽⁵²⁰⁾ MOISSAN. C. R. 124-621-1895. — ⁽⁵²¹⁾ CHALMOT. Am. Chem. J. 19-69-1847. — ⁽⁵²²⁾ LEBEAU

5° On chauffe au four électrique un mélange de silice, de sesquioxyde de chrome et de charbon de sucre, en opérant avec un courant de 950 ampères et 70 volts.

Les culots métalliques, obtenus dans ces opérations, sont pulvérisés, lavés à l'acide fluorhydrique concentré et froid, puis à l'eau. Le siliciure de chrome obtenu est toujours mélangé d'une petite quantité de siliciure de carbone.

Enfin Lebeau et Figueras⁽⁵²²⁾ l'ont obtenu par l'application de la méthode de préparation décrite par le premier de ces auteurs, et qui consiste à faire réagir le silicium en proportions croissantes, sur le métal en solution dans le cuivre.

C'est un corps cristallisé, d'aspect métallique, rayant le quartz et le corindon. Il réagit à froid sur le fluor. Il est attaqué au rouge par le chlore avec incandescence; l'acide chlorhydrique gazeux à 700° donne des chlorures de silicium et de chrome; le nitrate de potassium fondu le transforme en chromate et silice; la potasse fondue l'attaque lentement (Moissan).

— Si^2Cr^3 . — Ce composé a été découvert par Lebeau et Figueras⁽⁵²²⁾. On l'obtient en chauffant dans un creuset de charbon 100 grammes de siliciure de cuivre à 12 pour 100 de silicium et 4 grammes de chrome, en employant soit le four électrique, soit un four à vent. On lessive le culot obtenu à l'acide nitrique à 50 pour 100, en ayant soin d'alterner avec des lavages à la soude étendue et à l'eau.

Ce corps se présente en prismes quadrangulaires, de densité 5,6 à 0°, rayant le verre. Il est attaqué par le brome et le chlore au rouge, inoxydable à froid et très peu oxydable à 1100°, décomposable par le gaz chlorhydrique ou par la solution concentrée et chaude, par l'acide fluorhydrique, et par les mélanges oxydants alcalins (Lebeau et Figueras)⁽⁵²²⁾.

— Si^2Cr . Ce siliciure a été signalé par De Chalmot⁽⁵²¹⁾ dans les produits de la réduction par le charbon d'un mélange de sesquioxyde de chrome et de silice en excès, mais ce chimiste ne put isoler ce composé à l'état de pureté. Lebeau et Figueras ont pu le préparer en soumettant, à l'action de la température élevée du four électrique, du siliciure de cuivre riche en silicium libre avec du chrome. On l'isole sous forme de petits cristaux d'un gris foncé par des traitements alternés à l'acide azotique et à la lessive de soude.

— $\text{ClCr} \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{SiF}^6$. — Tables rhombiques bien cristallisées préparées par Jörgensen⁽⁵²⁵⁾.

— $\text{Cl-Cr} \cdot 5\text{AzH}^3 \cdot \text{SiF}^6$. — Cristaux rhombiques de même forme obtenus par Jörgensen⁽⁵²⁵⁾.

Silicate de chrome. — On trouve en Russie un silicate hydraté, la *Wolkonskoïte*, sous forme d'une masse amorphe à cassure conchroïdale

et FIGUERAS. B. Soc. Ch. (5)-29-790-1903.—(525) JÖRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-42-206-218-1890.

d'un beau vert. Le *chromocre* constitue une variété silicoalumineuse de ce minéral.

Chromate d'étain. — Quand on verse une solution de chromate de potasse dans le chlorure stanneux, on obtient un précipité jaune brun floconneux tandis qu'en versant le sel stanneux dans le chromate, on a d'abord la réduction du chromate puis la production d'un précipité vert. Ces précipités calcinés donnent une poudre violette employée dans la peinture sur verre et sur porcelaine.

Avec le chlorure stannique, on a un précipité jaune citron (Berzélius).

Sulfochromite d'étain SnCr^2S^4 . — Ce composé a été préparé par l'action d'un sel d'étain sur le sulfochromite de sodium $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{S}^4$.

Stannate de chrome. — On a employé sous le nom de *Pin's colour*, pour la peinture sur porcelaine, un mélange de stannate de calcium coloré par du chrome [Leykauf, Malagutti, Petrick (⁵²⁴⁻⁵²⁶)].

Chromate de cæsium CrO^4Cs^2 . — On obtient ce sel en traitant des solutions bouillantes de chromate d'argent neutre en léger excès par le chlorure de cæsium. Longues aiguilles jaunes (Chabrié) (⁵²⁷).

Bichromate de cæsium $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Cs}^2$. — Ce composé est préparé en dissolvant dans une solution du corps précédent 0,26 pour 100 de son poids d'anhydride chromique. Petits cristaux, d'un rouge orangé, très brillants (Chabrié) (⁵²⁷).

Chromate de rubidium Rb^2CrO^4 . — On neutralise l'acide chromique par le carbonate de rubidium, ou bien l'on fond ensemble du sesquioxyde de chrome et du nitrate de rubidium. Cristaux rhombiques, jaunes à réaction alcaline [(Piccard) (⁵²⁸), Grandeau (⁵²⁹)].

Bichromate de rubidium $\text{Rb}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$. — Petits cristaux isolés par Grandeau (⁵²⁹), isomorphes avec le sel de potassium.

Alun de chrome et de rubidium. — Les aluns sulfurique et sélénique ont été obtenus très bien cristallisés et étudiés par Pettersson (^{529 a}).

Fluorures de chrome et de potassium $\text{CrF}^3 \cdot 2\text{KF} + \text{H}^2\text{O}$. — On traite une solution fluorhydrique d'hydrate chromique par le fluorure de potassium. Précipité vert presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique (Christensen) (⁵³⁰).

— (⁵²⁴) LEYKAUF. J. prakt. Chem. **19**-127-1840. — (⁵²⁵) MALAGUTTI. An. Ch. Ph. **61**-453-1856. — (⁵²⁶) PETRICK. Polyt. J. Dingler **284**-93-1892. — (⁵²⁷) CHABRIÉ. An. Ch. Ph. (7)-**26**-212-1902. — (⁵²⁸) PICCARD. J. prakt. Chem. **86**-449-1862. — (⁵²⁹) GRANDEAU. An. Ch. Ph. (5)-**67**-227-1865. — (^{529 a}) PETERSSON. Acta Soc. Scient. Upsal (5)-**9**. — (⁵³⁰) CHRISTENSEN. J. prakt. Chem.

— $\text{CrF}^3 \cdot 5\text{KF}$. — Il s'obtient par la fusion du sesquioxyde de chrome additionné de chlorure de potassium avec le corps $\text{HF} \cdot \text{KF}$, puis lavage à l'eau. Beaux cristaux verts, insolubles dans l'eau [Christensen ⁽⁵³⁰⁾, Pouleuc ^(530 a)].

Chlorures de chrome et de potassium. — $\text{CrCl}^3 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé se prépare en faisant passer du chlore dans un mélange de bichromate de potassium et d'alcool, en chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré et laissant refroidir; ou par le mélange des composants. Corps couleur fleur de pêcher, fonçant par la chaleur, décomposable par l'acide chlorhydrique étendu (Godefroy, Neumann) ⁽⁵³¹⁻⁵³²⁾.

Citons aussi les deux chlorures $\text{CrCl}^2 \cdot \text{KCl}$ et $\text{CrCl}^3 \cdot 5\text{KCl}$ préparés par Berzélius, Zettnow, Frémy ⁽⁵³³⁻⁵³⁵⁾.

CHROMATE DE POTASSIUM $\text{CrO}^3 \cdot \text{K}^2 = 194,4$ (Cr : 26,80; O : 52,92; K : 40,28)

On prépare ce sel en neutralisant le bichromate de potassium par le carbonate de potassium ou en fondant ce bichromate avec du nitrate de potassium (Kletzinsky) ⁽⁵³⁶⁾, ou par l'action sur le bichromate du chlorure d'ammonium (Étard) ⁽⁵³⁷⁾ ou du phosphate de sodium $\text{PO}^4 \cdot \text{Na}^3\text{H}$ (Berthelot) ⁽⁵³⁸⁾. Le chromate neutre de potassium se présente en cristaux orthorhombiques, jaune citron, isomorphes avec le sulfate de potassium (Mitscherlich, Brooke) ⁽⁵³⁹⁻⁵⁴⁰⁾; les propriétés optiques ont été déterminées par Sénarmont, Grailich et Lang, Topsoë et Christensen ⁽⁵⁴¹⁾.

<p>Densité.</p> <p>2,612. (Thomson).</p> <p>2,705. (Kopp) ⁽⁵⁴⁴⁾.</p> <p>2,721. (Schroëder) ⁽⁵⁴⁵⁾.</p> <p>2,711 à 2,735 à 59,9. (Playfair et Joule).</p> <p>Chaleur spécifique : 0,1851 (Regnault).</p>	<p>Densité.</p> <p>2,691 Schiff.</p> <p>2,6651 à 0°</p> <p>2,6605 à 20° } Spring) ⁽⁵⁴⁶⁾.</p> <p>2,6511 à 100°</p> <p>Chaleur spécifique : 0,189 (Kopp) ⁽⁵⁴⁴⁾.</p>
--	---

Ce corps se colore par la chaleur et fond au rouge (Berzélius), 100 parties d'eau dissolvent en chromate de potassium (Alluard) ⁽⁵⁴⁷⁾ :

<p>parties.</p> <p>à 0° 58,90</p> <p>à 20° 62,94</p> <p>à 40° 66,98</p>	<p>parties.</p> <p>à 60° 71,02</p> <p>à 80° 75,06</p> <p>à 100° 79,10</p>
---	---

Nordenskjöld et Lindström ⁽⁵⁴⁸⁾ se sont également occupés de la solu-

2)-35-161. — ^(530 a) POULEUC. An. Ch. Ph. (7)-2-66-1894. — ⁽⁵³¹⁾ GODEFROY. C. R. 99-141-1884. — ⁽⁵³²⁾ NEUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 244-329-1888. — ⁽⁵³³⁾ BERZÉLIUS. Oefv. A. S. 206-1844. — ⁽⁵³⁴⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 143-477-1871. — ⁽⁵³⁵⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. 5)-12-361-1844. — ⁽⁵³⁶⁾ KLETZINSKY. Z. f. Chem. 209-1866. — ⁽⁵³⁷⁾ ÉTARD. C. R. 85-443-1877. — ⁽⁵³⁸⁾ BERTHELOT. C. R. 100-209-1885. — ⁽⁵³⁹⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 18-168-1830. — ⁽⁵⁴⁰⁾ BROOKE. Phil. An. 22-120. — ⁽⁵⁴¹⁾ SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (5)-33-415-1851. — ⁽⁵⁴⁴⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 3-295-1864. — ⁽⁵⁴⁵⁾ SCHROEDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 172-279-1874. — ⁽⁵⁴⁶⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 15-1040-1882. — ⁽⁵⁴⁷⁾ ALLUARD. C. R. 59-500-1864. — ⁽⁵⁴⁸⁾ NORDENSKJÖLD et LINDSTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 136-514-1860. — ⁽⁵⁴⁹⁾ SCHRIF. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-74-1859. — ⁽⁵⁵⁰⁾ KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. 96-63-1855. — ⁽⁵⁵¹⁾ MORGES. C. R. 86-1445-1878. — ⁽⁵⁵²⁾ GUTHRIE. Ph. Mag. (4)-49-18-1875.

bilité, Schiff et Kremers⁽⁵⁴⁹⁻⁵⁵⁰⁾ de la densité des solutions; Morges⁽⁵⁵¹⁾, de la chaleur de dissolution.

Les solutions possèdent une réaction alcaline, un goût amer et métallique. Les cryohydrates ont été déterminés par Guthrie⁽⁵⁵²⁾; l'abaissement des points de congélation par de Coppet, Raoult⁽⁵⁵³⁾; la diffusion, par de Vries⁽⁵⁵⁵⁾. Le spectre d'absorption a été étudié par Vierordt, Sabatier, Krüss⁽⁵⁵⁶⁻⁵⁵⁸⁾; et la réfringence, par Fouqué⁽⁵⁵⁹⁾.

Le chromate de potassium est insoluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique liquéfié qui se colore, cependant, en rouge (Gore)⁽⁵⁶⁰⁾; il se dissout dans les solutions de sulfate de potassium (Hauer, Rammelsberg, Groth)⁽⁵⁶¹⁻⁵⁶³⁾. Il donne, avec le nitrate de potassium, un mélange eutectique (Guthrie)⁽⁵⁶⁴⁾; il se décompose au rouge avec le carbone ou l'oxyde de carbone en sesquioxyde de chrome et carbonate de potassium (Stammer)⁽⁵⁶⁵⁾; avec le soufre, il donne du sesquioxyde de chrome; avec l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone, il se transforme en sesquioxyde et sesquisulfure de chrome. Les solutions aqueuses sont réduites par le pentasulfure, l'hyposulfite et l'hydrate de potassium (Döpping)⁽⁵⁶⁶⁾, par l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux (Berthier)⁽⁵⁶⁷⁾, par les substances organiques. Par les acides faibles, le chromate se transforme en bichromate (Schweitzer, Marguerite)⁽⁵⁶⁸⁻⁵⁶⁹⁾; il en est de même avec divers sels: chlorure d'ammonium (Woodcook, Mohr)⁽⁵⁷⁰⁻⁵⁷¹⁾, sulfate de cuivre, azotate d'argent, azotate de mercure (Meyers)⁽⁵⁷²⁾. Le chromate de potassium est vénéneux, même à faible dose.

BICHROMATE DE POTASSIUM $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 = 294,5$ (Cr : 55,58; O : 58,03; K : 26,50)

Ce sel se prépare : 1° par fusion du fer chromé avec l'azotate de potassium, en reprenant par l'eau la masse fondue et saturant par l'acide sulfurique; 2° d'une façon indirecte, par double décomposition : a) en passant par le sel de calcium; on calcine à l'air du fer chromé avec du carbonate de calcium; on reprend par l'eau et l'acide sulfurique, et l'on ajoute du carbonate de potassium, puis on fait cristalliser (Jacquelain)⁽⁵⁷³⁾; ou on chauffe le fer chromé avec de la chaux et du sulfate de potassium et on lessive la masse (Schwarz, Pontius)⁽⁵⁷⁴⁻⁵⁷⁵⁾; b) ou préférablement en passant par le sel de sodium (voir ce sel), en le faisant bouillir avec

— (554) RAOULT. C. R. 87-167-1878. — (555) DE VRIES. Rec. Pays-Bas 3-375-1884. — (556) VIERORDT. Ber. Chem. Gesell. 5-54-1872. — (557) SABATIER. C. R. 103-49-1886. — (558) KRÜSS. Ber. Chem. Gesell. 15-1245-1882. — (559) FOUQUÉ. C. R. 64-121-1867. — (560) GORE. Ph. Mag. (4)-29-541-1865. — (561) VON HAUER. J. prakt. Chem. 103-118-1868. — (562) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 91-355-1854. — (563) GROTH. An. Ph. Chem. Pogg. 133-197-1868. — (564) GUTHRIE. Ph. Mag. (5)-17-462-1884. — (565) STAMMER. Patent-Blatt. 82-155. — (566) DÖPPING. An. Chem. Pharm. Lieb. 46-172-1845. — (567) BERTHIER. An. Ch. Ph. (3)-7-77-1843. — (568) SCHWEITZER. J. prakt. Chem. 65-175-1855. — (569) MARGUERITE. J. Pharm. (5)-27-21-1855. — (570) WOODCOOK. J. Chem. Soc. (2)-9-785-1871. — (571) MOHR. Z. anal. Chem. 278-1872. — (572) MEYERS. Ber. Chem. Gesell. 6-141-1875. — (573) JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (5)-21-478-1847-572. — (574) SCHWARZ. Polyt. J. Dingler 198-157-1870. — (575) PONTIUS. Ber.

du chlorure de potassium (Römer) ⁽⁵⁸⁷⁾ ou du sulfate de potassium (Chrystal) ⁽⁵⁸⁸⁾: 3° on ajoute un acide quelconque (nitrique, sulfurique, acétique) à une solution de chromate de potassium et l'on fait cristalliser.

Des applications de ces procédés à la préparation industrielle du bichromate de potassium ont été indiquées par Tilghman, Gorman, Vatel, Carvill, Chrystal, Römer, Ward, Swindells, Rowell, Drummond et Donald, Segall ⁽⁵⁷⁶⁻⁵⁸⁶⁾, et par Filzinger, Donath, Heintzemann ⁽⁵⁸⁹⁻⁵⁹¹⁾.

Le bichromate de potassium se présente en gros prismes tricliniques, d'une belle couleur orangée [Schabus, Wyrouboff ⁽⁵⁹²⁻⁵⁹³⁾, Beer ⁽⁵⁹⁴⁾, a étudié ses propriétés optiques]; fondant facilement à une basse température en donnant, après fusion, des cristaux identiques à ceux obtenus par voie humide, mais tombant rapidement en poudre (Mitscherlich) ⁽⁵⁹⁵⁾. Au rouge blanc, le bichromate de potassium se décompose en chromate neutre, oxygène et sesquioxyde de chrome.

Densité: 2,605 . . . (Karsten). | Densité: 2,721. (Pleyfair et Joule).
 — 2,692 à 59.9. (Schabus) ⁽⁵⁹²⁾. | — 2,721. (Schiff) ⁽⁵⁹⁶⁾.

Schröder ⁽⁵⁹⁷⁾ a trouvé 2,751 pour le sel fondu, qui après sa transformation spontanée en poudre n'a plus qu'une densité de 2,677.

Chaleur spécifique: 0,1894 (Regnault); 0,186 (Kopp) ⁽⁵⁹⁸⁾. Berthelot, Fejerabend, Thomsen, Morges ⁽⁵⁹⁹⁻⁶⁰³⁾ ont déterminé la chaleur de dissolution.

100 parties d'eau dissolvent en bichromate de potassium :

	Alluard ⁽⁶⁰⁵⁾ .	Kremers ⁽⁶⁰⁴⁾ .
	parties.	parties.
à 0°	4,6	4,07
à 20°	12,4	15,1
à 40°	25,9	29,1
à 60°	45,0	50,5
à 80°	68,6	75,0
à 100°	94,1	102,0

La densité des solutions a été étudiée par Kremers ⁽⁶⁰⁵⁾; le point d'ébullition, par Kremers ⁽⁶⁰⁶⁾ et Alluard ⁽⁶⁰⁵⁾; les cryohydrates, par Guthrie ⁽⁶⁰⁶⁾.

Chem. Gesell. 16-815-1885. — ⁽⁵⁷⁶⁾ TILGHMAN. Ber. Chem. Gesell. 10-220-1877. — ⁽⁵⁷⁷⁾ GORMAN. Z. f. Chem. 347-1886. — ⁽⁵⁷⁸⁾ VATEL. B. Soc. Ch. (3)-5-371-1891. — ⁽⁵⁷⁹⁾ CARVILL. Z. f. Chem. 404-1875. — ⁽⁵⁸⁰⁾ CHRYSAL. Z. f. Chem. 347-1886. — ⁽⁵⁸¹⁾ RÖMER. Z. f. Chem. 455-1885. — ⁽⁵⁸²⁾ WARD. Polyt. J. Dingler 177-239-1865. — ⁽⁵⁸³⁾ SWINDELLS. Polyt. J. Dingler 122-239-1885. — ⁽⁵⁸⁴⁾ ROWELL. Ber. Chem. Gesell. 20-27-1887. — ⁽⁵⁸⁵⁾ DRUMMOND et DONALD. Ber. Chem. Gesell. 11-1587-1878. — ⁽⁵⁸⁶⁾ SEGALL. Ber. Chem. Gesell. 23-216-1890. — ⁽⁵⁸⁷⁾ RÖMER. Ber. Chem. Gesell. 20 Ref. 78-1887. — ⁽⁵⁸⁸⁾ CHRYSAL. Ber. Chem. Gesell. 19 Ref. 151-1886. — ⁽⁵⁸⁹⁾ FILZINGER. Polyt. J. Dingler 231-95-1879. — ⁽⁵⁹⁰⁾ DONATH. Polyt. J. Dingler 248-72-1885. — ⁽⁵⁹¹⁾ HEINTZEMANN. D. P. 1878. — ⁽⁵⁹²⁾ SCHABUS. Monatsb. Berl. Akad. 569-1850. — ⁽⁵⁹³⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min., 1880. — ⁽⁵⁹⁴⁾ BEER. An. Ph. Chem. Pogg. 82-429-1851. — ⁽⁵⁹⁵⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 28-120-1835. — ⁽⁵⁹⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-74-1859. — ⁽⁵⁹⁷⁾ SCHRÖDER. Ber. Chem. Gesell. 11-2017-1878. — ⁽⁵⁹⁸⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb suppl. 3-294-1864. — ⁽⁵⁹⁹⁾ BERTHELOT. C. R. 96-599-556-1883. — ⁽⁶⁰⁰⁾ FEJERABEND. Chem. Ind. 56-1878. — ⁽⁶⁰¹⁾ THOMSEN. J. prakt. Chem. (2)-17-175-1878. — ⁽⁶⁰²⁾ MORGES. C. R. 86-1443-1878. — ⁽⁶⁰³⁾ ALLUARD. C. R. 59-500-1864. — ⁽⁶⁰⁴⁾ KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. 92-497-1854. — ⁽⁶⁰⁵⁾ KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. 96-63-1855. — ⁽⁶⁰⁶⁾ GUTHRIE. Ph. Mag. (4)-49-18-

La dissolution de bichromate de potassium possède une saveur amère et métallique, et rougit le tournesol (Thomsen); elle absorbe le bioxyde d'azote (Schweitzer).

Les solutions concentrées, traitées par l'acide sulfurique, déposent de l'anhydride chromique (Traube, Schwarz) ⁽⁶⁰⁷⁻⁶⁰⁸⁾. En chauffant, il se forme de l'oxygène et de l'alun de chrome (Balmain) ⁽⁶⁰⁹⁾. Le bichromate de potassium réagit avec les différents agents réducteurs : hydrogène sulfuré, en donnant du soufre et du sesquioxyde de chrome; acide sulfureux, en donnant du sulfate et du dithionate (Berthier); phosphore (Kopp) ⁽⁶¹⁰⁾; magnésium (Kern) ⁽⁶¹¹⁾; carbone dont l'action est assez violente; enfin, le trichlorure de phosphore fournit du chlorochromate de potassium, du chromate de chrome, du chlorure de potassium et de l'oxychlorure de phosphore (Michaelis) ⁽⁶¹²⁾.

Le bichromate de potassium du commerce est presque chimiquement pur. Il est très employé dans la teinture et l'impression, dans la phototypie et dans la photographie dite « au charbon », qui repose sur l'action de la lumière sur la gélatine ou la gomme associées au bichromate qui sont alors rendues insolubles.

Trichromate de potassium $\text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{K}^2$. — On obtient ce composé en dissolvant le bichromate de potassium dans l'acide nitrique de densité 1,19 (Jäger et Krüss, Siewert, Wyruboff, Bothe) ⁽⁶¹³⁻⁶¹⁶⁾; ou dans l'acide chromique chaud (Ilauer, Jäger et Krüss) ⁽⁶¹³⁾. Prismes monocliniques rouges [Bothe ⁽⁶¹⁶⁾, Wyruboff ⁽⁶¹⁵⁾], de densité 2,676 (Schröder) ⁽⁶¹⁸⁾, fondant à 250°, dissociables par l'eau en bichromate et acide chromique.

Tétrachromate de potassium $\text{Cr}^4\text{O}^{15}\text{K}^2$. — On dissout le bichromate de potassium dans l'acide nitrique chaud de densité 1,41 et on laisse refroidir. Tables rhombiques, de densité 2,649 à 11°, fusibles à 215°, décomposables par l'eau [Jäger et Krüss ⁽⁶¹³⁾, Siewert ⁽⁶¹⁴⁾, Schwarz ⁽⁶¹⁹⁾], identiques avec le nitrochromate de potassium de Darmstädter ⁽⁶²⁰⁾, (Wyruboff) ⁽⁶¹⁵⁾.

Perchromate de potassium $\text{KCrO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$. — Poudre cristalline, violette, explosive, prenant naissance par l'action d'une solution étherée d'acide perchromique sur une solution potassique dans l'alcool absolu, à basse température (Wiede) ^(620 a).

Fluochromate de potassium CrO^3FK . — Il s'obtient par l'action rapide à chaud de l'acide fluorhydrique sur le bichromate de

1875. — ⁽⁶⁰⁷⁾ TRAUBE. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **66**-166-1848. — ⁽⁶⁰⁸⁾ SCHWARZ. *Polyt. J. Dingler* **186**-31-1877. — ⁽⁶⁰⁹⁾ BALMAIN. *Ph. Mag.* **21**-42-1842. — ⁽⁶¹⁰⁾ KOPP. *Chem. N.* **9**-278-1864. — ⁽⁶¹¹⁾ KERN. *Chem. N.* **33** 236-1876. — ⁽⁶¹²⁾ MICHAELIS. *J. prakt. Chem.* (2) **4**-452-1871. — ⁽⁶¹³⁾ JÄGER et KRÜSS. *Ber. Chem. Gesell.* **22**-2028-1889. — ⁽⁶¹⁴⁾ SIEWERT. *Z. f. Ges. Naturew* **19**-15. — ⁽⁶¹⁵⁾ WYRUBOFF. *B. Soc. Ch.* (2) **35**-162-1881. — ⁽⁶¹⁶⁾ BOTHE. *J. prakt. Chem.* **46**-184-1849. — ⁽⁶¹⁸⁾ SCHRÖDER. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **174**-249-1874. — ⁽⁶¹⁹⁾ SCHWARZ. *Polyt. J. Dingler* **186**-31-1877. — ⁽⁶²⁰⁾ DARMSTÄDTER. *Ber. Chem. Gesell.* **4**-117-1871. — ^(620 a) WIEDE

potassium. Octaèdres quadratiques, rouge rubis, peu solubles dans l'eau, se décomposant par élévation de température en ses constituants : bichromate et acide fluorhydrique. Chauffé, il fond d'abord, puis perd du fluor (Streng, Oudemans⁽⁶²¹⁻⁶²²⁾).

Chlorochromate de potassium CrO^2ClK . — On prépare ce corps par l'action de la chaleur sur une solution chlorhydrique étendue de bichromate de potassium, ou par l'action du chlorure de chromyle sur une solution de chlorure de potassium [Péligot⁽⁶²³⁾, Geuther⁽⁶²⁴⁾]; ou par fusion du bichromate de potassium avec du chlorure chromique (Geuther)⁽⁶²⁵⁾; ou par l'action du trichlorure de phosphore sur le bichromate de potassium (Michaelis)⁽⁶²⁶⁾ :

$10\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + 14\text{PCl}^3 = 6\text{CrO}^2\text{ClK} + 5\text{PO}^3\text{K} + 14\text{CrO}^3 + 9\text{KCl} + 9\text{POCl}^3$.
Cristaux orthorhombiques d'un brun rouge, de densité 2,497, fusible par la chaleur, décomposable d'après la formule (Oudemans)⁽⁶²⁷⁾ :



dissociable par le contact avec l'eau en bichromate et chlorure de potassium; donnant avec l'acide sulfurique du chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 (Péligot); avec l'ammoniaque, un sel $\text{Cr}^3\text{O}^6\text{K}^2$ en petites écailles; avec l'ammoniaque, en présence de chloroforme, de l'amidochromate de potassium [Heintze⁽⁶²⁸⁾, Kletschinsky⁽⁶²⁹⁾].

La chaleur de dissolution a été déterminée par Morges⁽⁶³⁰⁾.

Bromochromate de potassium CrO^2BrK . — Il se produit par l'action d'acide bromhydrique fumant bromé sur une solution chaude de bichromate de potassium. Cristaux d'un brun foncé (Heintze)⁽⁶³¹⁾.

Iodochromate de potassium CrO^2IK . — On chauffe du bichromate de potassium pulvérisé avec de l'acide iodhydrique, et on laisse refroidir. Cristaux rouge grenat, se décomposant par l'eau en acide iodhydrique et bichromate, et par l'acide iodhydrique à chaud en iodure chromique et iode (Guyot)⁽⁶³²⁾.

Chromiodate de potassium $\text{KCrO}^5\cdot 10\text{O}^2$. — Il s'obtient par l'action de l'acide iodique sur le bichromate de potassium, ou par l'action de l'iodate de potassium sur l'acide chromique. Ce composé a pour densité 5,66; il se décompose par l'eau (Berg, Blomstrand)⁽⁶³³⁻⁶³⁴⁾.

Chromosulfate de potassium de Reinsch CrSO^7K^2 . — Ce corps prend naissance par la fusion du chlorochromate de potassium avec

Ber. chem. Gesell. 34-516-1808. — (621) STRENG. An. Chem. Pharm. Lieb. 129-225-1864. — (622) OUDEMANS. Rec. Pays-Bas 5-110-1886. — (623) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. 52-267-1835. — (624) GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-240-1858. — (625) GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-68-1858. — (626) MICHAELIS. J. prakt. Chem. (2)-4-440-1871. — (627) OUDEMANS. Rec. Pays-Bas 5-111-1886. — (628) HEINTZE. J. prakt. Chem. (2)-4-212. — (629) KLETCHINSKY. Z. f. Chem. 127-1866. — (630) MORGES. C. R. 86-1445-1878. — (631) HEINTZE. J. prakt. Chem. (2)-4-225-1871. — (632) GUYOT. C. R. 73-46-1871. — (633) BERG. C. R. 104-1514-1887. — (634) BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. (2)-40-530. — (635) REINSCH. J. prakt. Chem. 28-

le sulfate de potassium et dans la préparation de l'acide chromique par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. Ce sel est décomposable par l'eau (Reinsch, Schiff) ⁽⁶³⁵⁻⁶³⁶⁾.

Sulfodichromite de potassium $\text{Cr}^2\text{S}^2\text{K}^2$. — On fond du chromate de potassium, de la potasse et du soufre dans un creuset. Feuilletés d'un bleu gris (Schneider) ⁽⁶³⁷⁾.

ALUN DE CHROME ET DE POTASSIUM $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^2 + \text{K}^2\text{SO}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$

Ce sel double, isolé d'abord par Mussin-Puschin ⁽⁶⁴¹⁾, s'obtient par la réduction du mélange bichromate de potassium et acide sulfurique, par l'acide sulfureux (Schrötter) ⁽⁶⁴²⁾ ou par l'alcool (Fischer, Traube) ⁽⁶⁴³⁻⁶⁴⁴⁾, ou par l'acide oxalique (Lielegg) ⁽⁶⁴⁵⁾, ou enfin, par l'oxydation des matières organiques au moyen du bichromate de potassium.

Beaux octaédres d'un pourpre foncé, rouge rubis, par transmission (Stiassny, Polis, Rammelsberg, Schiff) ⁽⁶⁴⁶⁻⁶⁴⁹⁾; la solution aqueuse est d'un bleu sale avec une teinte rougeâtre; elle devient verte à 60 ou 80°. Les deux aluns, violet et vert, sont précipitables par l'alcool.

Densité : 1,845. (Schiff) ⁽⁶⁴⁶⁾ . — 1,856. (Playfair et Joule). — 1,848. (Kopp) ⁽⁶⁶⁰⁾ .	}	Densité : 1,842 à 20°,8. (Pettersson). — 1,817. . . . (Gladstone) ⁽⁶⁵¹⁾ . — 1,8295 à 0°.
Chaleur spécifique : 0,324 (Kopp) ⁽⁶⁶⁰⁾ .		

Le coefficient d'élasticité a été fixé par Gladstone ⁽⁶⁵¹⁾ et les propriétés thermoélectriques, par Gore ⁽⁶⁵²⁾.

Ce composé fond à 89° (Tilden) ⁽⁶⁵³⁾ en une masse verte. L'alun de chrome se décompose à l'air, perd 12 H²O à la température ordinaire dans l'air sec (Muller, Erzbach) ⁽⁶⁵⁴⁾, Lescœur, Mathurin) ⁽⁶⁵⁵⁾, perd encore 9 H²O à 116° (van Cleef) ⁽⁶⁵⁶⁾, devient anhydre de 300 à 350°, en restant soluble et devient insoluble au delà de cette température (Löwell) ⁽⁶⁵⁷⁾.

L'alun pulvérisé, chauffé sans fondre vers 110°, se transforme en chromosulfate en perdant 20 molécules d'eau (Recoura).

Lecoq de Boisbaudran ⁽⁶⁵⁸⁾ a constaté que la solution du sel vert se modifie en passant au bleu verdâtre en renfermant une certaine quantité

571-1843. — ⁽⁶³⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-171-1863. — ⁽⁶³⁷⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2) **56**-401-1897. — ⁽⁶³⁸⁾ HEINTZE. J. prakt. Chem. (2) **4**-214-1871. — ^(639 a) WYROUDOFF. B. Soc. Ch. (5) **11**-845-1894. — ⁽⁶³⁹⁾ WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. **159**-575-1876. — ⁽⁶⁴⁰⁾ RECOURA. C. R. **114**-477-1892. — ⁽⁶⁴¹⁾ MUSSIN-PUSCHIN. An. Crell. **2**-267-1801. — ⁽⁶⁴²⁾ SCHRÖTTER. An. Ph. Chem. Pogg. **53**-326-1841. — ⁽⁶⁴³⁾ FISCHER. Ar. Kast. **14**-164; **16**-216-1873. — ⁽⁶⁴⁴⁾ TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **66**-169-1848. — ⁽⁶⁴⁵⁾ LIELEGG. Polyt. J. Dingler **207**-321. — ⁽⁶⁴⁶⁾ STIASSNY. Polyt. J. Dingler **202**-191-1871. — ⁽⁶⁴⁷⁾ POLIS. Ber. Chem. Gesell. **13**-560-1880. — ⁽⁶⁴⁸⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-351-1854. — ⁽⁶⁴⁹⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-81-1858. — ⁽⁶⁵⁰⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. **3**-294-1864. — ⁽⁶⁵¹⁾ GLADSTONE. Ph. Mag. (5) **20**-162-1885. — ⁽⁶⁵²⁾ GORE. An. Ph. Chem. Pogg. II Beibl. **2**-450-617-1878. — ⁽⁶⁵³⁾ TILDEN. J. Chem. Soc. **45**-409-1884. — ⁽⁶⁵⁴⁾ MÜLLER et ERZBACH. Z. ph. Chem. II **545**. — ⁽⁶⁵⁵⁾ LESCOEUR, MATHURIN. B. Soc. Ch. (2) **50**-55-1888. — ⁽⁶⁵⁶⁾ VAN CLEEF. J. prakt. Chem. (2) **23**-72-1881. — ⁽⁶⁵⁷⁾ LÖWELL. An. Ch. Ph. (5) **44**-320-1855. — ⁽⁶⁵⁸⁾ LECOQ DE

de sel violet et inversement. D'après Gernez⁽⁶⁵⁹⁾, la solution verte peut cristalliser en amorçant au moyen d'un cristal d'alun. Les densités des solutions d'alun de chrome à 17°,5 sont, d'après Franz⁽⁶⁶⁰⁾ :

Teneur.	Densité.	Teneur.	Densité.
2 pour 100.	1,0070	50 —	1,1274
10 —	1,0342	56 —	1,1637
20 —	1,0746		

Les chaleurs de solution et changements de volume ont été déterminés par Favre et Valson⁽⁶⁶¹⁾; la diffusion a été étudiée par Rüdorff⁽⁶⁶²⁾; le spectre d'absorption, par Vierordt⁽⁶⁶³⁾; la dissociation dans l'eau, par Baubigny et Péchard⁽⁶⁶⁴⁾. Les transformations des sels vert et violet ont été étudiées, à divers points de vue, par Gernez, Jacquelin, Mohr, Lecoq de Boisbaudran, van Cleeff, Krüger, Siewert, Löwell, Tishborne, Recoura⁽⁶⁶⁵⁻⁶⁷⁴⁾; les applications de l'alun de chrome, ont été étudiées par Hauser, Klocke, Spring, Schumann, Jean⁽⁶⁷⁶⁻⁶⁷⁹⁾.

Sulfate chromeux et de potassium $\text{CrSO}^4, \text{K}^2\text{SO}^4, 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé cristallisé, de couleur bleue, a été préparé par Péligot^(679 a) en faisant réagir une solution de chlorure chromeux sur une solution de sulfate de potassium à l'abri de l'air. On précipite ensuite par l'alcool.

Sulfate chromique et de potassium. — Ce composé s'obtient en chauffant de l'alun de chrome à 500-550°; au delà de cette température, ce corps, d'abord vert et soluble, devient jaune verdâtre et insoluble dans l'eau. Il se forme aussi en chauffant en présence d'eau le corps $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3, \text{K}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{SO}^4$ (Wernicke, Recoura)⁽⁶⁵⁹⁻⁶⁴⁰⁾.

— $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3, \text{K}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{SO}^4$. — Ce corps prend naissance en même temps que d'autres composés, quand on traite le bichromate de potassium ou l'alun de chrome par l'acide sulfurique (Traube)⁽⁶⁸³⁾.

— $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 + 5\text{K}^2\text{SO}^4$ ou $\text{Cr}^2(\text{SO}^4\text{K})^6$. — Il se forme par l'action du chlorure chromique sur le bisulfate de potassium fondu et extraction à l'eau (Étard)⁽⁶⁸³⁾. Aiguilles vertes, devenant d'un rouge violacé à la chaleur, insolubles dans l'eau et les acides, solubles dans la potasse chaude ou dans le nitrate de sodium fondu (Wernicke)⁽⁶⁸⁴⁾.

— $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3, \text{Cr}^2\text{O}^3, \text{K}^2\text{SO}^4, 9\text{H}^2\text{O}$. — Poudre amorphe (Mitscherlich)⁽⁶⁸¹⁾, trouvée à l'état naturel (*Chromoxyde-Lowigite*).

BOISBAUDRAN. B. Soc. Ch. **12-53-1869**. — (659) GERNEZ. C. R. **79-1552-1874**. — (660) FRANZ. J. prakt. Chem. (2) **5-274-289**. — (661) FAVRE et VALSON. Jahresh. **80-1872**. — (662) RÜDORFF. Ber. Chem. Gesell. **24-3045-1888**. — (663) VIERORDT. Ber. Chem. Gesell. **5-54-1872**. — (664) BAUBIGNY et PÉCHARD. C. R. **115-604-1892**. — (665) GERNEZ. C. R. **79-1532-1874**. — (666) JACQUELIN. C. R. **24-440-1847**. — (667) MOHR. Ber. Chem. Gesell. **4-518-1871**. — (668) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **79-1491-1874**. — (669) VAN CLEEFF. J. prakt. Chem. (2) **23-58-1881**; Ber. Chem. Gesell. **14-251-1881**. — (670) KRÜGER. An. Ph. Chem. Pogg. **64-218-1844**. — (671) SIEWERT. An. Chem. Pharm. Lieb. **126-98-1865**. — (672) LÖWELL. J. Pharm. (3) **7-321-1845**. — (673) TISHBORNE. B. Soc. Ch. (2) **17-25-1872**. — (674) RECOURA. B. Soc. Ch. (3) **7-909-1891**. — (676) KLOCKE. Z. f. Krystal. **2-126-1877**. — (677) SPRING. Ber. Chem. Gesell. **15-1254-1882**; **17-408-1884**. — (678) SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **187-507-1877**. — (679) JEAN. C. R. **68-198-1869**. — (679 a) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (3) **12-546-1844**. — (680) RECOURA. C. R. **114-477-1892**. — (681) MITSCHERLICH. J. prakt.

Chromosulfates de potassium $(Cr^2_4SO^4)K^2(Cr^3_5SO^4)K^2(Cr^6_6SO^4)K^6$. — Ces sels ont été préparés (Recoura)⁽⁶³²⁾ par l'action du sulfate vert sur le sulfate de potassium. Ils sont solubles. Le premier s'obtient facilement en chauffant peu à peu à 110°, sans le fondre, l'alun de chrome⁽⁶³³⁾.

Chromosulfochromates de potassium $(Cr^2_5SO^4CrO^4)K^2(Cr^3_3SO^4_2CrO^4)K^4(Cr^3_5SO^4_5CrO^4)K^6$. — Le sulfate vert se combine au chromate de potassium pour donner des sels analogues aux précédents⁽⁶³²⁾.

Sulfochromite de potassium $(SO^2)_4Cr^2O^2(OK)^2$ se précipite sous forme de poudre grise insoluble par l'action de la solution de l'hydrate sulfochromique $(SO^2)_4Cr^2O^2(OH)^2$ sur un sel de potassium. Le sulfochromite insoluble a la même composition que le chromosulfate (Recoura).

Chromamine de potassium $CrO^2 \cdot K \cdot AzH^3$. — On fait passer de l'ammoniac dans de l'éther tenant en suspension du chlorochromate de potassium; on dissout après 24 heures dans l'eau; on filtre pour séparer un composé $Cr^4O^6H^4Az^2(?)$ et l'on évapore à cristallisation. Beaux prismes, d'un rouge grenat; la potasse décompose ce corps en donnant de l'ammoniac; l'acide azoteux donne du bichromate et de l'azote (Heintze)⁽⁶³⁸⁾. Wyrouboff^(638 a) a mis en doute l'existence de ce composé.

Phosphate de chrome et de potassium $K^2O, Cr^2O^3, 2P^2O^5$. — Ce pyrophosphate, insoluble dans l'eau et les acides, cristallise en prismes verts, clinorhombiques. Il est obtenu par fusion du métaphosphate de potassium avec le sesquioxyde de chrome ou par fusion du phosphate de chrome avec le pyrophosphate de potassium (Ouvrard)⁽⁶⁴⁵⁾.

Phosphochromate acide de potassium $2K^2O, P^2O^5, 4CrO^2, H^2O$. — Il se fait par l'action du bichromate de potassium sur l'acide phosphorique. Rhomboédres brillants rouges (Friedheim et Mozkin)⁽⁶⁶¹⁾.

Arséniate de chrome et de potassium $K^3Cr^2(AsO^4)^3$. — Il s'obtient par la fusion de l'arséniate de potassium avec une proportion de sesquioxyde de chrome supérieure à 7 pour 100. Prismes verts, monocliniques, transparents (Lefèvre)⁽⁶⁶⁰⁾.

$5As^2O^5, 4K^2O, 3Cr^2O^3, 10H^2O$. — Il se forme par le mélange de solutions de chromate de potassium et d'acide arsénieux, en lavant à l'eau la gelée verte qui se produit et séchant à 100° (Schweizer)⁽⁶⁹¹⁾.

Arséniochromate acide de potassium $2K^2O, As^3O^3, 4CrO^2$.

Chem. **83**-477-1861. — ⁽⁶⁹²⁾ TRAUBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **66**-95-1848. — ⁽⁶⁸⁵⁾ ETARD. C. R. **84**-1089-1877. — ⁽⁶⁸⁴⁾ WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. **159**-576-1876. — ⁽⁶⁸⁸⁾ REINECK. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-115-1865. — ⁽⁶⁸⁶⁾ NORDENSKJÖLD. Z. anorg. Chem. **1**-155-1892. — ⁽⁶⁸⁷⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. **45**-219-1892. — ⁽⁶⁸⁸⁾ ROSENHEIM et COHN. Z. anorg. Chem. **27**-280-1901. — ⁽⁶⁸⁹⁾ FRIEDHEIM et MOZKIN. Z. anorg. Chem. **6**-275-1894. — ⁽⁶⁹⁰⁾ LEFÈVRE. C. R. **111**-56 1890. — ⁽⁶⁹¹⁾ SCHWEIZER. J. prakt. Chem. **39**-267-1846. — ⁽⁶⁹²⁾ BAUGE. C. R. **122**-47-1896.

H^2O . — On l'obtient par l'action de l'acide chromique sur l'arséniate ou le bichromate de potassium et l'acide arsénique. Cristaux rouges brillants (Friedheim et Mozkin)⁽⁶⁸⁹⁾.

Carbonate de chrome et de potassium $[\text{CO}^2\text{K}^1.\text{CO}^2\text{Cr}]^2$. $5\text{H}^2\text{O}$. — Baugé⁽⁶⁹¹⁾ a pu obtenir deux variétés de ce corps : l'une jaune, l'autre d'un rouge brun.

La première a été préparée en dissolvant l'acétate chromeux par une solution de carbonate de potassium dans un courant d'acide carbonique ; ou en traitant l'acétate humide par une solution saturée et tiède de bicarbonate de potassium.

Ce sel est en prismes hexagonaux microscopiques jaunes, solubles dans l'eau, polymérisables à la longue en s'insolubilisant, très oxydables, devenant rouges par la chaleur à l'abri de l'air, se décomposant à 280° , attaquables par le chlore et l'hydrogène sulfuré, solubles en bleu dans les acides étendus (Baugé)⁽⁶⁹²⁾.

La seconde variété s'obtient en faisant passer du gaz carbonique dans de l'eau bouillie tenant en suspension le corps précédent ; elle est facilement décomposable (Baugé)⁽⁶⁹²⁾.

Chromocyanure de potassium $\text{K}^1\text{Cr}(\text{CAz})^6 3\text{H}^2\text{O}$. — Christensen⁽⁶⁹³⁾ a obtenu ce composé en dissolvant l'acétate chromeux dans le cyanure de potassium ; il se dépose des cristaux bleus. La préparation doit être faite dans un courant d'hydrogène, car, au contact de l'air, on n'obtient que du chromicyanure en cristaux jaunes. Cette circonstance explique que ce dernier sel ait été décrit souvent comme chromocyanure. Ainsi, le sel préparé par Berzélius⁽⁶⁹⁴⁾ en faisant digérer à 100° du cyanure chromique dans du cyanure de potassium et précipitant par l'alcool, serait du chromicyanure ; il paraît en être de même des sels obtenus par Frésenius et Haidlen⁽⁶⁹⁵⁾ et Moissan⁽⁶⁹⁶⁾. Par réduction du chromicyanure, au moyen de l'amalgame de sodium, on aurait produit du chromocyanure⁽⁷⁰⁰⁾.

Chromicyanure de potassium $\text{K}^3\text{Cr}(\text{CAz})^6$. — On obtient ce composé par la digestion de l'hydrate chromique, récemment précipité, dans la potasse et l'acide cyanhydrique (Bœckmann)⁽⁶⁹⁶⁾. On a proposé à ce mode opératoire un certain nombre de modifications. Kaiser⁽⁶⁹⁵⁾ fait digérer l'alun de chrome avec le cyanure de potassium. Moissan⁽⁶⁹⁶⁾ a obtenu ce composé : 1° en traitant l'acétate de protoxyde de chrome par une solution aqueuse de cyanure de potassium ; 2° en faisant réagir le chlorure chromeux sur le cyanure de potassium ; 3° en chauffant en

125-1177-1897 ; 126-1566-1898 ; An. Ch. Ph. (7)-19-158-1900. — (693) CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-31-165-1885. — (694) MOISSAN. C. R. 93-1079-1881. — (695) KAISER. An. Chem. Ph. Lieb. suppl. 3-163-1864. — (696) BÖCKMANN. Chimie de Liebig, édit. franç. 4-174. — (697) WALDEN. J. ph. Chem. 2-49-1888. — (698) BERZÉLIUS. Jahresb. 25-507. — (699) FRÉSENIUS et HAIDLEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-153-1842. — (700) DESCAMPS. C. R. 67-550-1868 ; An. Ch. Ph. (5)-24-178-1881. — (701) CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2) 31-170-1885. — (701 a) MOISSAN. C. R. 93-1079-1881. —

tube scellé à 100° du chrome porphyrisé avec le cyanure; 4° ou encore par l'action du cyanure sur le carbonate chromeux; 5° enfin en chauffant un mélange de chrome porphyrisé, de sang et de carbonate de potasse. Christensen ⁽⁷⁰¹⁾ obtient le chromicyanure par ébullition de l'acétate chromique avec le cyanure de potassium.

Le chromicyanure de potassium se présente en gros cristaux jaunes, monocliniques, maclés (Moissan), isomorphes avec le ferricyanure (Kaiser) ⁽⁶⁹⁵⁾, de densité 1,71, solubles dans l'eau (10 cc. d'eau à 20° en dissolvent 5^{gr},255) (Moissan) ^(701 a). La solution est stable et précipite un certain nombre de sels métalliques [Kaiser ⁽⁶⁹⁵⁾, Bœckmann ⁽⁶⁹⁶⁾, Walden ⁽⁶⁹⁷⁾]; elle ne précipite pas les sels ferriques, mais donne avec les sels ferreux un précipité rouge (Moissan). L'analyse des cristaux obtenus par Moissan, publiée récemment, correspond bien à la composition du chromicyanure.

Le chromicyanure passe rapidement dans la circulation, il est inoffensif et est éliminé par les urines (Moissan).

Sulfocyanate de chrome et de potassium $K^3Cr(CAzS)^4 + 4H^2O$. — On mélange des solutions concentrées de sulfocyanate de potassium et d'alun de chrome, on précipite le sulfate de potassium par l'alcool et l'on fait cristalliser le sel dans le méthylène. Cristaux foncés, presque noirs, rouge rubis par transparence; de densité 1,7107 à 16°; solubles dans 0^p,72 d'eau et 0^p,94 de méthylène; la solution aqueuse est rouge et devient verte à chaud (Rösler, Clarke) ⁽⁷⁰²⁻⁷⁰³⁾. Les sulfocyanates doubles de chrome et de potassium ont été étudiés par Rosenheim et Cohn ⁽⁶⁸⁸⁾.

— $Cr(AzIP)^3(SCAz)^3.SCAzK$. — Ce composé s'obtient : par digestion du sel d'ammonium avec la potasse (Reinecke) ⁽⁶⁸³⁾; ou par l'action d'une solution concentrée de chlorure de potassium sur une solution concentrée et chaude du sel d'ammonium (Nordenskjold, Christiensen) ⁽⁶⁸⁶⁻⁶⁸⁷⁾; ou par la fusion du sulfocyanate d'ammonium avec le bichromate de potassium (Nordenskjold) ⁽⁶⁸⁶⁾. Écailles brillantes ou petits hexaèdres, un peu solubles dans l'eau et les solutions salines, donnant avec l'iode de potassium ioduré le corps $Cr(AzH^3)^3(SCAz)^3.SCAzK.I$.

Fluorures de chrome et d'ammonium. — $CrF^5.2AzH^4F + H^2O$. — Ce corps se prépare en traitant, par l'ammoniaque, le fluorure chromique CrF^5 , puis en additionnant d'alcool. Octaèdres d'un vert émeraude (Wagner) ⁽⁷⁰⁴⁾.

— $CrF^5.5AzH^4F$. — Il se produit en dissolvant le sesquioxyde de chrome dans l'acide fluorhydrique, évaporant et ajoutant un excès de fluorure d'ammonium. Poudre cristalline verte, formée d'octaèdres régu-

⁽⁷⁰²⁾ RÖSLER An. Chem. Pharm. Lieb. 141-185-1867. — ⁽⁷⁰³⁾ CLARKE. J. pharm. 45-1877. — ⁽⁷⁰⁴⁾ WAGNER Ber. Chem. Gesell. 19-896-1886. — ⁽⁷⁰⁵⁾ PETERSON. J. prakt. Chem. (2) 40-52-1889. — ⁽⁷⁰⁶⁾ GODE-

liers, solubles dans l'eau, un peu solubles dans le fluorure d'ammonium (Wagner, Petterson) ⁽⁷⁰⁴⁻⁷⁰⁵⁾.

Chlorure de chrome et d'ammonium $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{AzH}^4\text{Cl} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

— Ce sel se forme quand on mélange les deux chlorures en présence d'un excès d'acide chlorhydrique suffisamment concentré. Poudre cristalline, décomposable par l'eau (Godefroy, Neumann) ⁽⁷⁰⁶⁻⁷⁰⁷⁾.

Chromate d'ammonium $\text{CrO}_3(\text{AzH}^4)^2$. — On traite l'acide chromique pur par un excès d'ammoniaque concentrée de densité 0,90 et l'on refroidit fortement. Belles aiguilles d'un jaune d'or, du système clinorhombique, de densité 1,886 à 11°, peu stable, se transformant à l'air ou à la chaleur en bichromate (Jäger et Kruss, Wyrouboff, Schröder, Abbot, Sabatier) ^(708 à 712).

Pohl ⁽⁷¹³⁾ a décrit un chromate basique $5(\text{AzH}^4)^3\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3$, qui n'a pu être reproduit par d'autres auteurs (Schabus, Rammelsberg) ⁽⁷¹⁴⁻⁷¹⁵⁾.

Bichromate d'ammonium $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{AzH}^4)^2$. — On l'obtient en divisant un certain poids d'acide chromique en deux parties égales, saturant une moitié par l'ammoniaque et ajoutant ensuite la seconde (Abel, Berthelot, Darby) ^(716 à 718). Gros cristaux monocliniques d'un rouge grenat (Rammelsberg, Wyrouboff) ⁽⁷¹⁹⁻⁷²⁰⁾, de densité 2,567 (Schiff), 2,15 (Abbot) ⁽⁷¹¹⁾; se décomposant avec incandescence par la chaleur (Böttger) ⁽⁷²¹⁾. La décomposition et les propriétés explosives de ce corps ont été étudiées par Berthelot, Gentele, Böttger ^(722 à 724).

Trichromate d'ammonium $\text{Cr}_3\text{O}_{10}(\text{AzH}^4)^3$. — On obtient ce composé en dissolvant le bichromate dans l'acide nitrique de densité 1,59 et évaporant à cristallisation, ou en dissolvant à chaud le bichromate dans l'acide chromique. Cristaux d'un rouge vif, très brillants, de densité 2,529 à 10°, prenant une couleur foncée à 160-170° par suite d'un commencement d'altération, se décomposant avec explosion à 190°. Le trichromate d'ammonium n'est pas déliquescent; mais, au contact de l'eau, il se dissocie en bichromate et acide chromique (Siewert, Jäger et Krüs, Wyrouboff, Schröder) ^(725 à 728).

Tétrachromate d'ammonium $\text{Cr}_4\text{O}_{13}(\text{AzH}^4)^2$. — Ce sel peut être obtenu en dissolvant à chaud dans l'acide nitrique de densité 1,40, soit le bichromate (Wyrouboff) ⁽⁷²⁹⁾, soit le trichromate d'ammonium

FROY. C. R. 99-141-1884. — ⁽⁷⁰⁷⁾ NEUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 244-529-1888. — ⁽⁷⁰⁸⁾ JÄGER et KRÜSS. Ber. Chem. Gesell. 22-2050-1889. — ⁽⁷⁰⁹⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. (2)-174-1879. — ⁽⁷¹⁰⁾ SCHRÖDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 472-278-1874. — ⁽⁷¹¹⁾ ABBOT. Am. J. Sc. 3)-14. 281. — ⁽⁷¹²⁾ SABATIER. C. R. 103-267-1880. — ⁽⁷¹³⁾ POHL. An. Ph. Chem. Wiedm. 6-592-1879. — ⁽⁷¹⁴⁾ SCHABUS. Best. der Krystallgest. 10-1855. — ⁽⁷¹⁵⁾ RAMMELBERG. Kryst. ph. Chem. 588. — ⁽⁷¹⁶⁾ ABEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 76-251-1850. — ⁽⁷¹⁷⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-4-95-1884. — ⁽⁷¹⁸⁾ DARBY. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-204-1848. — ⁽⁷¹⁹⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 118-158-1863. — ⁽⁷²⁰⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. 1880. — ⁽⁷²¹⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 47-359-1845. — ⁽⁷²²⁾ BERTHELOT. C. R. 96-400-541-1885. — ⁽⁷²³⁾ GENTELE. Polyt. J. Dingler 425-450-1851. — ⁽⁷²⁴⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 103-514-1868. — ⁽⁷²⁵⁾ SIEWERT. Z. der Ges. Naturwissensch. 19-17. — ⁽⁷²⁶⁾ JÄGER et KRÜSS. Ber. Chem.

(Jäger et Krüss) ⁽⁷²⁶⁾. Il se dépose par refroidissement en mamelons cristallins, attirant l'humidité de l'air et se dissociant en bichromate et acide chromique, de densité 2,545 à 10°, fusibles à 170° et décomposables subitement à 175° [Wyrouboff ⁽⁷²⁹⁾, Rammelsberg ⁽⁷³⁰⁾, Jäger et Krüss ⁽⁷²⁵⁾].

Ces derniers auteurs auraient obtenu des chromates d'ammonium de plus en plus riches en acide chromique en traitant à chaud le trichromate par l'acide nitrique de plus en plus concentré.

Perchromates d'ammonium $\text{CrO}^4 \cdot 5 \text{AzH}^3$. — Cristaux bruns préparés par l'action de l'ammoniaque à 10 pour 100, sur une solution étherée d'acide perchromique (Wiede) ^(730 a).

— $\text{CrO}^5 \text{AzH}^4 \text{H}^2 \text{O}^2$. — Poudre cristalline, d'un violet foncé, facilement décomposable, formée par l'action de solutions étherées d'acide perchromique et d'ammoniaque à — 5°, — 10° (Wiede) ^(730 b).

— $\text{CrO}^5 (\text{AzH}^4)^2$. — Ce sel a été décrit à propos de l'acide perchromique.

— $\text{CrO}^5 \text{H} \cdot \text{AzH}^4$. — Ce sel acide a été préparé par l'action de l'eau oxygénée, concentrée en solution acétique sur la solution saturée de chromate d'ammonium à 0°. C'est un précipité rouge violet moins explosif que le sel précédent (Hofmann et Hiedlmaier) ^(343 c).

Chlorochromate d'ammonium $(\text{CrO}^3 \text{Cl} \cdot \text{AzH}^4)$. — Il s'obtient par l'action du chlorure de chromyle sur une solution concentrée de chlorure d'ammonium; il est semblable au sel de potassium correspondant (Péligot) ⁽⁷³⁵⁾.

Chromoiodate d'ammonium $\text{CrO}^3 \cdot \text{AzH}^4 \cdot \text{IO}^3 + \text{H}^2 \text{O}$. — Sa préparation et ses propriétés sont semblables à celles du composé potassique (Berg). Chauffé, il déflagre vivement.

Fluorochromate d'ammonium $\text{CrO}^3 \cdot \text{AzH}^4 \cdot \text{F}$. — Il s'obtient en versant du bichromate d'ammonium pulvérisé dans une solution chaude d'acide fluorhydrique en excès. Cristaux rouges, décomposables par la chaleur (Varenne) ⁽⁷³⁶⁾.

— $\text{CrO}^4 \cdot \text{AzH}^4 + 2 \text{CrO}^3 \text{F}^2$. — Il se prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur une solution nitrique de trichromate d'ammonium. Aiguilles rouges, décomposables par l'eau (Varenne) ⁽⁷³⁷⁾.

Alun de chrome et d'ammonium $(\text{SO}^4)^3 \text{Cr}^2 + \text{SO}^4 (\text{AzH}^4)^2 + 24 \text{H}^2 \text{O}$. — Il se forme en mélangeant les dissolutions des composants et cristallise en octaèdres, de densité 1,756 à 21° (Schrötter) ⁽⁷³⁹⁾; 1,728 à 20° (Pettersen); 1,719 (Gladstone) ⁽⁷⁴¹⁾. Ce corps s'effleurit à l'air.

Gesell. 22-2028-1889. — ⁽⁷²⁷⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. 1880 et 1882. — ⁽⁷²⁵⁾ SCHRÖDER. Jahresh. 31-1879. — ⁽⁷²⁹⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Ch. (2)-35-162-1881. — ⁽⁷³⁰⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 94-516-1855. — ^(730 a) WIEDE. Ber. Chem. Gesell. 30-2178-1897. — ^(730 b) WIEDE. Ber. Chem. Gesell. 34-516-1898. — ⁽⁷³¹⁾ JOHNSON. J. prakt. Chem. 62-261-1854. — ⁽⁷³⁸⁾ KOPP. Chem. N. 44-16-1865. — ⁽⁷³⁵⁾ ETARD. C. R. 85-442-1877. — ⁽⁷³⁴⁾ SARATIER. C. R. 103-267-1886. — ⁽⁷³⁶⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. 52-285-1853. — ⁽⁷³⁶⁾ VARENNE. C. R. 94-989-1880. — ⁽⁷³⁷⁾ VARENNE. C. R. 93-728-1881. — ⁽⁷³⁸⁾ LAURENT. C. R. 434-111-1900. — ⁽⁷³⁹⁾ SCHRÖTTER. An. Ph. Chem. Pogg. 53-526-1841. — ⁽⁷⁴⁰⁾ KLOBB. B. Soc. Ch. (5)-9-663-1892. — ⁽⁷⁴¹⁾ GLADSTONE.

fond à 100° en perdant 18 H²O [Schrötter⁽⁷³⁹⁾, van Cleeff⁽⁷⁴²⁾]. La solution aqueuse est d'un bleu violacé, et devient verte entre 70 et 80° (Schrötter)⁽⁷³⁹⁾.

Sulfates de chrome et d'ammonium SO⁴Cr + SO⁴(AzH⁴)² + 6H²O. — Laurent⁽⁷³⁸⁾ a obtenu ce sel en décomposant l'acétate chromeux par une quantité convenable d'acide sulfurique pur étendu, faisant bouillir et ajoutant la quantité correspondante de sulfate d'ammonium, en opérant en présence de gaz carbonique. Cristaux bleus, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, très oxydables à l'air (Laurent)⁽⁷³⁸⁾.

— (SO⁴)³Cr². 3[SO⁴(AzH⁴)²]. — (SO⁴)³Cr². SO⁴(AzH⁴)². — Klobb⁽⁷⁴⁰⁾ a obtenu ces deux sels en fondant avec le sulfate d'ammonium les différents oxydes de chrome, l'alun de chrome et d'ammonium, l'acide chromique, le chromate d'ammonium, et même le sesquichlorure de chrome cristallisé.

Le premier composé est en aiguilles vertes, peu attaquables par l'eau, décomposables par les alcalis. L'acide sulfurique concentré et bouillant donne le sulfate rouge 2Cr²O³, 7SO³ (Traube).

Le second corps est l'alun anhydre de chrome et d'ammonium; il est en cristaux tabulaires hexagonaux et présente à peu près les mêmes propriétés que le sel précédent (Klobb)⁽⁷⁴⁰⁾.

Alun de chrome et d'hydroxylamine (SO⁴)³Cr² + SO⁴(AzH⁴O)² + 24H²O. Ce composé a été obtenu en octaèdres par Meyerinhg⁽⁷⁴⁵⁾.

Phosphochromate acide d'ammonium 3(AzH⁴)²O.P²O⁵. 8CrO².H²O. — Obtenu par l'acide phosphorique sur le bichromate d'ammonium (Friedheim et Mozkin)⁽⁷⁴⁴⁾.

Arséniochromate acide d'ammonium 2(AzH⁴)²O.As²O⁵. 4CrO².H²O. — Analogue au précédent (Friedheim et Mozkin)⁽⁷⁴⁴⁾.

Carbonate de chrome et d'ammonium CO²(AzH⁴)².CO²Cr.H²O. — On obtient ce corps en faisant passer un courant du gaz carbonique dans une solution ammoniacale d'acétate chromeux; ou en faisant bouillir cette même solution avec du carbonate de sodium en opérant dans un courant d'hydrogène (Baugé)⁽⁷⁴⁵⁾.

C'est une poudre jaune, cristallisée, très oxydable, attaquant au rouge par le chlore, l'hydrogène sulfuré, soluble à l'abri de l'oxygène dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus, en donnant des liqueurs bleues (Baugé)⁽⁷⁴⁵⁾.

— Cr(AzH²)²(SCAz)².SCAz.AzH⁴. — [Christensen⁽⁷⁴⁶⁾ admet une molécule d'eau en plus]. — On ajoute, par petites portions, à du sulfocyanate d'ammonium fondu, du bichromate d'ammonium (Nordenskjöld)⁽⁷⁴⁷⁾ ou du bichromate de potassium.

Ph. Mag. (5)-20-162-1885. — (742) VAN CLEEFF. J. prakt. Chem. (2)-23-72-1881. — (743) MEYERINH. Ber. Chem. Gesell. 10-1946-1877. — (744) FRIEDHEIM et MOZKIN. Z. anorg. Chem. 6-275-1894. — (745) BAUGÉ. C. R. 122-474-1896; 125-1177-1897; 126-1566-1898. — (746) CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-45-219-356-1892. — (747) NORDENSKJÖLD. Z. anorg. Chem. 1-135-1892. — (748) MORLAND.

Petits cristaux réguliers ou grandes écailles rouges, un peu solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans le benzène, décomposables par l'eau chaude et par les acides étendus [Christensen ⁽⁷⁴⁶⁾, Morland ⁽⁷⁴⁸⁾, Nordenskjold ⁽⁷⁴⁷⁾].

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^4\text{AzH}^4\text{.I}$. — Il s'obtient en traitant par une solution d'iode une solution du sel d'ammonium. Petits hexaèdres, jaunes ou bruns, difficilement solubles (Nordenskjold) ⁽⁷⁴⁷⁾.

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3\text{.H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par la fusion du sulfovanate d'ammonium avec du bichromate de potassium [Morland ⁽⁷⁴⁸⁾, Christensen ⁽⁷⁴⁶⁾].

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^4(\text{SCAz})^3\text{.AzH}^4\text{.SCAz}$. [Christensen ⁽⁷⁴⁶⁾, Nordenskjold ⁽⁷⁴⁷⁾]. (Voir aux composés ammoniés du chrome.)

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3\text{.2H}^2\text{O}$. — On chauffe le corps $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^4\text{.AzH}^4$ avec de l'eau oxygénée et l'on décompose le précipité obtenu par l'acide chlorhydrique. Tables hexagonales, purpurines, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans le benzène [Nordenskjold ⁽⁷⁴⁷⁾, Christensen ⁽⁷⁴⁶⁾].

Chromicyanure d'ammonium $(\text{AzH}^4)^3\text{Cr}(\text{CAz})^6$. — Il se forme en traitant le sel de plomb par l'ammoniaque. Corps facilement décomposable (Kaiser) ⁽⁷⁴⁹⁾.

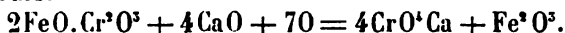
Chromate de potassium et d'ammonium $\text{CrO}^4\text{.K.AzH}^4$. — Il s'obtient en traitant, par l'ammoniaque, le bichromate de potassium : ou en mélangeant des solutions chaudes de chromate de potassium et de chlorure d'ammonium (Kopp, Étard) ⁽⁷⁵²⁻⁷⁵⁵⁾. Aiguilles jaunes, perdant de l'ammoniaque à l'air (Johnson) ⁽⁷⁵¹⁾. Les chaleurs de formation et de dissolution ont fait l'objet d'un travail de Sabatier ⁽⁷⁵⁴⁾.

Fluorure de chrome et de sodium $\text{CrF}^3\text{.2NaF} + \text{H}^2\text{O}$. — S'obtient par le fluorure de chrome et le fluorure de sodium en solution fluorhydrique (Wagner) ⁽⁷⁶⁰⁾.

Chromate de sodium CrO^4Na^2 . — PRÉPARATION. — Le fer chromé qui constitue le minerai de chrome et qui renferme de 45 à 55 de sesquioxyde, est d'abord porphyrisé et lévigné, il est ensuite mélangé avec un lait de chaux, auquel on ajoute du sulfate de sodium et du chlorure de calcium qui ont pour but de donner à la masse chauffée une demi-fusion. Pour 50 p. de minerai à 50 pour 100 de Cr^2O^3 , on prendra 100 p. de chaux vive, 50 p. de sulfate de sodium et 10 p. de chlorure de calcium (ou de sodium). On dessèche le mélange bien intime et on l'introduit dans un four tournant chauffé par un gazogène, d'une façon progressive

Sc. Quart. J. 13-252-1860. — ⁽⁷⁴⁹⁾ KAISER. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 3-165-1864. — ⁽⁷⁵⁰⁾ WAGNER. Ber. Chem. Gesell. 19-396-1888. — ^(750 a) BELTZER. Revue de chimie pure et

à très haute température. On rend la flamme très oxydante en activant les ventilateurs.



Le mélange oxydé, sorti du four, est délayé dans l'eau et chauffé dans un autoclave muni de malaxeurs. On ajoute ensuite la quantité de sulfate acide de sodium pour transformer à peu près tout le chromate de calcium en bichromate de sodium soluble. On fait monter la pression jusqu'à 2 kilogrammes. On laisse déposer le mélange, on passe au filtre-pressé; l'oxyde de fer, la silice et le sulfate de chaux insolubles sont séparés de la solution. Celle-ci est titrée et l'on transforme tout le chromate en bichromate par l'acide chlorhydrique. On élimine le sulfate de sodium par l'addition de chlorure de calcium. La liqueur est ensuite filtrée, puis évaporée, elle laisse déposer du chlorure de sodium que l'on enlève pendant la concentration qui est poussée jusqu'à la prise en masse.

Le bichromate de sodium peut servir de matière première à la préparation de tous les composés du chrome. Par double décomposition avec le chlorure de potassium ou le sulfate d'ammonium, il donnera les bichromates de potassium et d'ammonium. Pour la préparation du bichromate de potassium, on préfère souvent le préparer directement en partant du chromate de calcium obtenu au four que l'on traitera par le sulfate acide de potassium [Beltzer^(750 a) Johnson⁽⁷⁵¹⁾].

PROPRIÉTÉS. — Par évaporation à 0°, on obtient des cristaux monocliniques, d'un jaune citron, à 10 molécules d'eau, isomorphes avec le sulfate de sodium correspondant (Brooke, Wyrouboff)⁽⁷⁵²⁻⁷⁵³⁾. Densité : 2,7104 à 16°,5 (Abbot). Ce corps est déliquescent, fond par la chaleur de la main et abandonne à 50° des cristaux anhydres [Kopp⁽⁷⁵⁵⁾, Lescœur⁽⁷⁵⁶⁾, Johnson, Berthelot]. Il est un peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; la solution sursaturée dépose du sel à 4H²O (Gernez)⁽⁷⁵⁷⁾. La chaleur de dissolution et de fusion a été déterminée par Berthelot⁽⁷⁵⁸⁾.

Le sel anhydre est isomorphe avec le sulfate de sodium anhydre (Traube)⁽⁷⁵⁹⁾. D'après Mylius et Funk⁽⁷⁶⁰⁾, et Salkowsky⁽⁷⁶¹⁾, il formerait trois hydrates : à 10, 6 et 4 molécules d'eau.

Bichromate de sodium Cr²O⁷Na² + 2H²O. — Il se prépare d'une façon analogue au bichromate de potassium. Voir aussi Potter et Higgin, Gorman⁽⁷⁶²⁻⁷⁶³⁾. Prismes hexagonaux, minces, d'un rouge hyacinthe,

app., 1901 et 1905. — ⁽⁷⁵¹⁾ JOHNSON. J. prakt. Chem. **62**-261-1854. — ⁽⁷⁵²⁾ BROOKE. An. Phil. **22**-187. — ⁽⁷⁵³⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. 1882. — ⁽⁷⁵⁵⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. **42**-90-1842. — ⁽⁷⁵⁶⁾ LESCOEUR. C. R. **103**-1260-1886. — ⁽⁷⁵⁷⁾ GERNEZ. C. R. **84**-771-1877. — ⁽⁷⁵⁸⁾ BERTHELOT. C. R. **87**-573-1878. — ⁽⁷⁵⁹⁾ TRAUBE. Z. Kryst **22**-158-1895. — ⁽⁷⁶⁰⁾ MYLIUS et FUNK. Ber. Chem. Gesell. **33**-5686-1900. — ^(760 a) KASSNER. B. Soc. Ch. (3)-**12**-1274-1894. — ⁽⁷⁶¹⁾ SALKOWSKY. Ber. Chem. Gesell. **34**-1047-1901. — ⁽⁷⁶²⁾ POTTER et HIGGIN. Ber. Chem. Gesell. **17** Ref. 218-1884. — ⁽⁷⁶³⁾ GORMAN. Ber. Chem. Gesell. **18** Ref. 507-1885. — ⁽⁷⁶⁴⁾ SIEWERT. Z. der Ges. Naturwissensch. **19**-17. — ⁽⁷⁶⁵⁾ MÜNZIG. Z. Kristal. **14**-62-1888. — ⁽⁷⁶⁶⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. fr. **14**-77. — ⁽⁷⁶⁷⁾ STANLEY. Chem. N. **54**-194-1886 — ⁽⁷⁶⁸⁾ VON HAUER. J. prakt. Chem. **83**-359-1861. — ⁽⁷⁶⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-585-1841. — ⁽⁷⁷⁰⁾ PRÉTORIUS.

[A. HÉBERT]

extrêmement solubles (Siewert, Münzig, Wyrouboff) ^(764 & 766), de densité 2,5206 à 16°; 100 parties d'eau dissolvent à

	parties.	
0°.	107,2	de bichromate de sodium.
30°.	116,6	—
100°.	162,8	—
159°.	209,7	—

Il fond à 520° et se décompose à 400° (Stanley) ⁽⁷⁶⁷⁾.

Trichromate de sodium $\text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{Na}^2$. — Il s'obtient par le bichromate et l'acide chromique. Cristaux brillants, un peu solubles dans l'eau (Stanley) ⁽⁷⁶⁷⁾.

Tétrachromate de sodium $\text{Cr}^4\text{O}^{12}\text{Na}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — (Mylius et Funk) ⁽⁷⁶⁹⁾. Cristaux grenats obtenus par l'évaporation d'une solution de chromate avec un excès d'acide chromique.

Chromate tétrasodique $2\text{Na}^2\text{O}.\text{CrO}^3 + 15\text{H}^2\text{O}$. — (Mylius et Funk) ⁽⁷⁶⁹⁾. Cristaux jaune pâle, obtenus par l'acide chromique et la soude.

Perchromate de sodium $\text{Cr}^2\text{O}^{15}\text{Na}^4.28\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se formerait par l'action du peroxyde de sodium sur un sel chromique (Kasner) ^(769 a).

Chlorochromate de sodium $\text{CrO}^3\text{ClNa} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en abandonnant à lui-même un mélange de chromate de sodium et de chlorure de chromyle avec un peu d'eau. Prismes durs, jaune rougeâtre foncé, fondant à la chaleur de la main, se décomposant à 410° (Pretorius) ⁽⁷⁷⁰⁾; la solution aqueuse se décompose aussi par la chaleur.

Chromiodate de sodium $\text{CrO}^3\text{Na}^2.10\text{I}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Analogue au sel de potassium. Densité = 5,21. Cristaux d'un rouge jaunâtre.

Sulfochromite de sodium $\text{Cr}^2\text{S}^2\text{Na}^2$. — On fond ensemble de l'hydrate de chrome séché avec du carbonate de sodium et du soufre, et l'on purifie par l'eau et l'alcool. Poudre amorphe, rouge brique, insoluble dans l'eau avec laquelle elle fait émulsion en s'oxydant à l'air. Par réaction sur les solutions de sels métalliques privées d'air, on obtient, par double décomposition, des sulfochromites analogues (Gröger ⁽⁷⁷¹⁾, Schneider ⁽⁷⁷²⁾).

Sulfate chromeux et de sodium $\text{CrSO}^4 + \text{Na}^2\text{SO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par l'action de l'acétate chromeux sur un mélange de sulfate de sodium et d'acide sulfurique (Laurent) ^(772 a).

Sulfates de chrome et de sodium. — $(\text{SO}^4)^2\text{Cr}^2 + \text{SO}^4\text{Na}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par l'action de l'alcool sur le mélange sulfurique de bichromate de sodium. Cristaux confus, perdant $18\text{H}^2\text{O}$ à 100° (Schrötter).

An. Chem. Pharm. Lieb. 201-16-1880. — ⁽⁷⁷¹⁾ GRÖGER. Monath. f. Chem. 2-242-1880. — ⁽⁷⁷²⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. [2]-56-401-1897. — ^(772 a) LAURENT. Thèse Pharmacie. Paris, 1901. —

— $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^3 + 3\text{SO}^4\text{Na}^2$. — Aiguilles vertes, analogues au sel de potassium (Wernicke, Étard) ⁽⁷⁷³⁻⁷⁷⁴⁾.

Arséniate de chrome et de sodium $\text{Na}^5\text{Cr}^3(\text{AsO}^4)^3$. — Il se prépare comme le sel de potassium (Lefèvre) ⁽⁷⁷⁵⁾. Cristaux dodécaèdres.

Carbonate de chrome et de sodium $\text{CO}^3\text{Na}^2.\text{CO}^3\text{Cr}$. — Ce corps se prépare d'une façon analogue au sel de potassium (Baugé) ⁽⁷⁷⁶⁾. Il forme deux hydrates : L'un, à 10 molécules d'eau, est en losanges microscopiques, d'un rouge brun, efflorescents, très oxydables, solubles dans l'eau et se polymérisant à la longue en devenant insolubles, perdant peu à peu de l'eau dans le vide et se transformant à 100° dans le second hydrate.

Celui-ci, renfermant une molécule d'eau, est une poudre jaune, devenant rouge à chaud, à l'abri de l'air et redevenant jaune à froid, décomposable à 300°, donnant de nouveau l'hydrate à 10H²O dans l'eau privée d'air. Ces corps présentent des propriétés réductrices analogues à celles du composé du potassium (Baugé) ⁽⁷⁷⁶⁾.

Sulfocyanates de chrome et de sodium $\text{Na}^3\text{Cr}(\text{CAzS})^6 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Il se fait par le sulfate de chrome et le sulfocyanate de sodium. Écailles vertes (Rösler) ⁽⁷⁷⁷⁾.

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3.\text{SCAzNa}$. — Il s'obtient par l'action du chlorure de sodium sur le sel ammoniacal (Christensen) ⁽⁷⁷⁸⁾.

Chromate de sodium et de potassium $\text{CrO}^4\text{Na}^2 + \text{CrO}^4\text{K}^2$. — Ce composé se forme par le mélange et l'évaporation des solutions des deux constituants; cristaux jaunes, isomorphes avec le sulfate double correspondant [Ilauer ⁽⁷⁶⁸⁾, Rose ⁽⁷⁶⁹⁾].

Chromate de lithium $\text{CrO}^4\text{Li}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Prismes d'un rouge brun, peu solubles dans l'eau (Rammelsberg) ⁽⁷⁸⁰⁾.

Bichromate de lithium $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Li}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par le chromate et l'acide chromique. Cristaux brillants, d'un brun foncé (Rammelsberg) ⁽⁷⁸⁰⁾. Tables épaisses presque noires (Schulerud) ⁽⁷⁸¹⁾.

Chromochromate de lithium CrO^5ClLi (Löwenthal) ⁽⁷⁸²⁾.

Chromoiodate de lithium $\text{CrO}^5\text{Li}.\text{IO}^5 + \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rouges, obtenus par l'action de l'acide iodique sur le bichromate de lithium.

Sulfate de chrome et de lithium $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^3 + 3\text{SO}^4\text{Li}^2$. — Aiguilles d'un vert grisâtre (Wernicke) ⁽⁷⁸³⁾, peu solubles dans l'eau.

⁽⁷⁷³⁾ WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. 159-576-1876. — ⁽⁷⁷⁴⁾ ETARD. C. R. 84-1089-1877. — ⁽⁷⁷⁵⁾ LEFÈVRE. C. R. 111-56-1890. — ⁽⁷⁷⁶⁾ BAUGÉ. C. R. 122-474-1896; 125-1177-1897; 126-1566-1898. — ⁽⁷⁷⁷⁾ RÖSLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 141-185-1867. — ⁽⁷⁷⁸⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. 45-219-1892. — ⁽⁷⁷⁹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-27-1205-1902. — ⁽⁷⁸⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 128-325-1866. — ⁽⁷⁸¹⁾ SCHULERUD. J. prakt. Chem.

Chromate de lithium et d'ammonium $\text{CrO}^+\text{LiAzH}^+$. — Aiguilles d'un jaune brun (Rammelsberg) ⁽⁷⁸⁰⁾.

Chromites de calcium $\text{Cr}^2\text{O}^+\text{Ca}$. — Il s'obtient par l'action de la chaleur sur le bichromate de potassium et le chlorure de calcium et extraction par l'acide chlorhydrique concentré. Poudre cristalline d'un vert olive foncé (Gerber) ⁽⁷⁸⁴⁾.

— $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO}$. — On précipite de l'alun de chrome mélangé de chlorure de calcium par de la potasse et l'on enlève l'excès de chaux par une solution de sucre. Précipité gélatineux vert (Pelouze) ⁽⁷⁸⁷⁾.

— $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$. — Ce corps se forme en volatilissant le sesquioxyde dans la chaux (Moissan), au four électrique, en combinant directement les deux oxydes dans un arc de 1000 ampères sous 50 volts (Dufau) ⁽⁷⁸⁵⁾; ou en affinant la fonte de chrome dans un four électrique en chaux (Moissan) ⁽⁷⁸⁶⁾. Cristaux verts lamellaires de dureté 6, transparents, décomposables par l'eau. $D=4,8$.

Chromate de calcium $\text{CrO}^+\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare industriellement par l'action de l'oxygène de l'air sur un mélange de fer chromé en poudre et de chaux à haute température. Il se produit aussi par le mélange des solutions de chromate de sodium et d'un sel de calcium ou par l'action de l'acide chromique sur le carbonate de calcium. Cristaux jaune rougeâtre, solubles dans 241^o,3 d'eau à 14^o (Siewert). Le sel anhydre a été étudié par Bourgeois et Guthrie ⁽⁷⁸⁸⁻⁷⁸⁹⁾. Donald Thomas-Gilchrist ⁽⁷⁹⁰⁻⁷⁹¹⁾ se sont aussi occupés de ce sel. D'après Mylius et Wrochem ⁽⁷⁹²⁾, il fournirait 5 hydrates.

Chromate dicalcique $\text{CrO}^+\text{Ca}^2 + \text{CaO} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été obtenu par la saturation de l'acide chromique avec un lait de chaux (Mylius et Wrochem) ⁽⁷⁹²⁾.

Bichromate de calcium $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en traitant par l'acide chromique le chromate neutre de calcium, ou en saturant incomplètement l'acide chromique par le carbonate de calcium. Paillettes soyeuses, d'un jaune brun, assez solubles (Bahr) ⁽⁷⁹³⁾.

Tétrachromate de calcium $\text{Cr}^4\text{O}^{12}\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rouge foncé (Mylius et Wrochem) ⁽⁷⁹²⁾.

Chlorochromate de calcium $(\text{CrO}^+\text{Cl})^2\text{Ca} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux jaunes, hygroscopiques, fusibles à 56^o (Pretorius) ⁽⁷⁹⁴⁾.

(2)-19-36-1870. — ⁽⁷⁸⁸⁾ LÖWENTHAL. Z. anorg. Chem. 6-555-1894. — ⁽⁷⁸⁵⁾ WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. 159-576-1876. — ⁽⁷⁸⁴⁾ GERBER. B. Soc. Ch. (2)-27-456-1877. — ⁽⁷⁸⁸⁾ DUFAY. An. Ch. Ph. (7)-12-257-1897. — ⁽⁷⁸⁶⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-27-664-1902. — ⁽⁷⁸⁷⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (3)-33-9-1851. — ⁽⁷⁸⁸⁾ BOURGEOIS. C. R. 88-522-1879. — ⁽⁷⁸⁹⁾ GUTHRIE. J. Chem. Soc. 47-94-1885. — ⁽⁷⁹⁰⁾ DONALD. Ber. Chem. Gesell. 18 Ref. 307-1885. — ⁽⁷⁹¹⁾ THOMAS-GILCHRIST. Ber. Chem. Gesell. 18 Ref. 308-1885. — ⁽⁷⁹²⁾ MYLIUS et WROCHEM. Ber. Chem. Gesell. 33-5689-1900. — ⁽⁷⁹³⁾ BAHR. J. prakt. Chem. 60-60-1855. — ⁽⁷⁹⁴⁾ PRETORIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 204-55-1880. — ⁽⁷⁹⁵⁾ SCHWEITZER. J. prakt. Chem. 39-261-1846. — ⁽⁷⁹⁶⁾ RAMMELSBURG. An. Ph.

Chromates de calcium et de potassium.

— $5\text{CrO}^4\text{Ca} + \text{CrO}^4\text{K}^2$. — Il s'obtient par l'action du chlorure de calcium sur le bichromate de potassium (Bahr)⁽⁷⁹⁵⁾.

— $4\text{CrO}^4\text{Ca} + \text{CrO}^4\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé sous forme de lamelles cristallines par Schweitzer⁽⁷⁹⁵⁾.

— $\text{CrO}^4\text{Ca} + \text{CrO}^4\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance en saturant le bichromate de potassium par la chaux, en même temps que le corps précédent. Grands cristaux jaunes, fondant facilement (Schweitzer, Rammsberg, Schröder)⁽⁷⁹⁶⁻⁷⁹⁷⁾. On a décrit aussi les sels $\text{CrO}^4\text{Ca} + \text{CrO}^4\text{K}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — $\text{CrO}^4\text{Ca} + 2\text{CrO}^4\text{K}^2$. — $\text{CrO}^4\text{Ca} + \text{CrO}^4\text{K}^2 + \text{CrO}^4\text{Na}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Hannay⁽⁷⁹⁸⁾.

Silicate de chrome et de calcium. — Ce silicate de la famille des grenats se rencontre avec le fer chromé dans l'Oural. Il se présente en dodécaèdres rhomboïdaux d'un vert émeraude, de densité 7,5 à 8 et constitue l'*Ouwarovite*.

Chromate de strontium CrO^4Sr . — Il s'obtient par double décomposition. Poudre jaune, de densité 3,555 (Schröder)⁽⁷⁹⁹⁾, soluble dans 840 parties d'eau. Bourgeois⁽⁸⁰⁰⁾ l'a obtenu en écailles rhomboédriques par fusion avec le chlorure de strontium. Meschezerski⁽⁸⁰¹⁾, Guthrie⁽⁷⁹⁹⁾ a constaté sa solubilité dans le nitrate de sodium fondu.

Bichromate de strontium $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Sr} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare d'une façon analogue au bichromate de calcium (Bahr)⁽⁷⁹⁵⁾, et par digestion d'acide chromique solide avec du chromate de strontium fraîchement précipité (Preis et Reimann)⁽⁸⁰²⁾. Tables monocliniques (Wyrouboff)⁽⁸⁰³⁾; grands cristaux d'un rouge brun, assez solubles dans l'eau, perdant leur eau à 110° (Wyrouboff) et se dissociant à une faible température (Bahr).

Trichromate de strontium $\text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{Sr} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été étudié par Preis et Reilmann⁽⁸⁰²⁾.

Chlorochromate de strontium $(\text{CrO}^4\text{Cl})^2\text{Sr} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Prætorius⁽⁸⁰⁴⁾. S'obtient par l'action du chlorure de chromyle sur le chlorure de strontium.

Chromite de baryum $\text{Cr}^2\text{O}^4\text{Ba}$. — Ce corps est analogue au sel correspondant de calcium. Poudre cristalline verte, dense (Gerber⁽⁸⁰⁵⁾, Mitscherlich⁽⁸⁰⁶⁾). Dufau l'a préparé au four électrique Moissan en chauffant un mélange de sesquioxyde de chrome et de baryte. Il obtient des cristaux noirs de $D = 5,4$ aussi durs que le quartz⁽⁷⁸⁵⁾.

Chem. Pogg. **94**-517-1855. — (797) SCHRÖDER. Jahresb. 31-1879. — (799) HANNAY. J. Chem. Soc. **23**-99-1877. — (799) SCHRÖDER. Dichten. Heidelberg, 1875. — (800) BOURGEOIS. C. R. **88**-582-1879. — (801) MESCHEZERSKI. Z. anal. Chem. 599-1882. — (802) PREIS et REIMANN. Ber. Chem. Gesell. **13**-540-1880. — (803) WYROUBOFF. B. Soc. Min. fr. **14**-77. — (804) PRÆTORIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **204**-32-1880. — (805) GERBER. B. Soc. Ch. (2)-**27**-456-1877. — (806) MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. **83**-485-1861. — (807) PÉCHARD. C. R. **113**-30-1894. —

Perchromate de baryum CrO^5Ba . — En traitant une solution d'acide chromique par un excès d'eau oxygénée et en décomposant le liquide obtenu par l'eau de baryte refroidie, on obtient un précipité de couleur chamois, très instable, qu'on peut laver par décantation et sécher sur l'acide sulfurique dans le vide. Ce corps détone par le choc et la chaleur et devient bleu avec l'acide sulfurique étendu en dégageant de l'oxygène (Pécharde) ⁽⁸⁰⁷⁾.

Chromate de baryum CrO^4Ba . — Ce composé s'obtient par double décomposition [Khroustchouff et Martinoff, Morris ⁽⁸⁰⁸⁻⁸⁰⁹⁾]. Il cristallise par fusion avec le chlorure de baryum (Bourgeois) ⁽⁸¹⁰⁾. Poudre jaunecitron pâle ou cristaux isomorphes avec le sulfate de baryum, de densité 5,90 (Bädeker et Gisecke); 4,3 (Schröder) ⁽⁸¹¹⁾; 4,49 à 25° (Schafarik); 4,60 à l'état cristallisé (Bourgeois) ⁽⁸¹⁰⁾. Ce corps est soluble dans 23 000 parties d'eau à 100° (Meschezerski) ⁽⁸¹²⁾, insoluble dans l'acide acétique, soluble dans les acides nitrique, chlorhydrique, chromique (voir Fleischer) ⁽⁸¹³⁾. L'acide sulfurique, le carbonate de sodium à chaud ou à l'état fondu, le décomposent partiellement ou lentement (Schwarz, Rose, Malagutti) ⁽⁸¹⁴⁻⁸¹⁵⁾; enfin le chromate de baryum est un peu soluble dans le nitrate de sodium fondu (Guthrie) ⁽⁸¹⁷⁾. Ce composé est stable au rouge et a été employé dans la peinture sur porcelaine,

Bichromate de baryum $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ba}$. — Il prend naissance par l'action de l'acide chromique solide sur du chromate de baryum fraîchement précipité. Aiguilles d'un jaune brun (Preis et Reimann) ⁽⁸¹⁶⁾. Les eaux mères du corps précédent abandonnent un hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ en tables rhombiques d'un jaune brun, décomposables par l'eau (Preis et Reimann, Bahr, Zettnow) ⁽⁸¹⁸⁻⁸²⁰⁾.

Chlorochromate de baryum. — Il s'obtient en faisant agir des quantités calculées de chromate de baryum et de chlorure de chrome en solution dans l'acide acétique. Ce corps, très instable, présente alors la formule $(\text{CrO}^3\text{Cl})^2\text{Ba} + 4\text{C}^2\text{H}^4\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$. Tables jaunes.

— $\text{BaCl} \cdot \text{CrO}^3\text{Cl}$. — Ce composé se prépare en traitant les eaux mères du corps précédent par l'acide chlorhydrique. En employant l'acide étendu, on obtient un sel à $2\text{H}^2\text{O}$. Aiguilles d'un jaune d'or, hygroscopiques (Pretorius) ⁽⁸²¹⁾.

Sulfocyanate de chrome et de baryum $\text{Ba}^2\text{Cr}^2(\text{CAzS})^{12} + 16\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance par l'action du chlorure de chrome sur le sulfocyanate de baryum (Rösler) ⁽⁸²²⁾.

⁽⁸⁰⁸⁾ KHROUSTCHOUFF et MARTINOFF. An. Ch. Ph. (6)-11-254-1887. — ⁽⁸⁰⁹⁾ MORRIS. An. Chem. Pharm. Lieb. 213-255-1882. — ⁽⁸¹⁰⁾ BOURGEOIS. C. R. 88-382-1870. — ⁽⁸¹¹⁾ SCHRÖDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 172-279-1874. — ⁽⁸¹²⁾ MESCHEZERSKI. Z. anal. Chem. 599-1882. — ⁽⁸¹³⁾ FLEISCHER. J. prakt. Chem. (2)-5-526-1875. — ⁽⁸¹⁴⁾ SCHWARZ. Polyt. J. Dingler 186-5-1867. — ⁽⁸¹⁵⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 95-426-1855. — ⁽⁸¹⁷⁾ GUTHRIE. J. Chem. Soc. 47-94-1885. — ⁽⁸¹⁶⁾ PREIS et REIMANN. Ber. Chem. Gesell. 13-540-1880. — ⁽⁸¹⁸⁾ BAHR. J. prakt. Chem. 60-60-1855. — ⁽⁸²⁰⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 145-167-1872. — ⁽⁸²¹⁾ PRETORIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 201-19-1880. — ⁽⁸²²⁾ RÖSSLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 141-18-

— $[\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^5(\text{SCAz})]^2\text{Ba}$. — Ce corps se précipite en ajoutant du chlorure de baryum au sel ammoniacal correspondant. Écailles rouges, brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Nordenskjöld) ⁽⁸²³⁾.

Trichromate de baryum et de potassium $2\text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{Ba} + \text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{K}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été décrit par Bahr ⁽⁸²⁴⁾.

Chromate de glucinium. — La solution de glucine dans l'acide chromique est incristallisable. Le précipité formé par un sel de glucinium sur le chromate de potassium est un sel basique qui, pour 13 molécules de glucine, renferme une molécule d'acide chromique (Attenberg) ^(825 a).

Chlorure de chrome et de magnésium $\text{CrCl}^5.\text{MgCl}^3 + \text{H}^2\text{O}$. Composé étudié par Naumann ⁽⁸²⁵⁾.

Chromites de magnésium $2\text{Cr}^3\text{O}^5.\text{MgO}$. — Ce composé s'obtient en précipitant un mélange de sulfate de magnésium et d'alum de chrome par le chlorure et le sulfure d'ammonium. On le purifie par dissolution chlorhydrique et précipitation (Nichols) ⁽⁸²⁶⁾.

— $\text{Cr}^3\text{O}^5\text{MgO}$. — On fond ensemble du sesquioxyde de chrome, de la magnésie et de l'anhydride borique (Ebelmen) ⁽⁸²⁸⁾; ou du bichromate de potassium et du chlorure de magnésium (Gerber); ou l'on chauffe au rouge du chromate de magnésium (Persoz) ⁽⁸²⁹⁾; ou du chromate double de magnésium et de potassium et l'on épuise à l'acide chlorhydrique (Schweitzer) ⁽⁸³⁰⁾. Octaédres d'un vert foncé, de densité 4,415 à 16°, rayant le verre, insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré (Nichols) ⁽⁸²⁶⁾. Dufau ⁽⁸³¹⁾, en chauffant, au four électrique Moissan, dans une brasque en magnésie, un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de magnésie, a obtenu une masse cristalline qui, reprise par l'acide chlorhydrique et ensuite par l'acide azotique bouillants, abandonne des cristaux vert foncé de chromite, octaédriques, de densité 4.6 et plus durs que le quartz. Ils sont attaquables par l'acide sulfurique bouillant.

— $\text{Cr}^3\text{O}^5.2\text{MgO}$. — $2\text{Cr}^3\text{O}^5.5\text{MgO}$. — $4\text{Cr}^3\text{O}^5.5\text{MgO}$. — Ces sels ont été obtenus et étudiés par Nichols ⁽⁸²⁶⁾ et Viard ⁽⁸²⁷⁾. Le premier s'obtient par la calcination du chromate de magnésium au rouge naissant sous forme d'une poudre d'un brun clair. Si l'on poursuit la calcination, il se forme le dernier composé (Viard) ⁽⁸²⁷⁾.

Les mêmes produits peuvent se préparer d'une façon identique en chauffant un mélange de chromate neutre de potassium, de sulfate de magnésium déshydraté et de sulfate de potassium; ou en calcinant le chromate double de magnésium et de potassium (Viard) ⁽⁸²⁷⁾.

1867. — ⁽⁸²³⁾ NORDENSKJÖLD. Z. anorg. Chem. 1-155-1892. — ⁽⁸²⁴⁾ BARR. J. prakt. Chem. 60-60-1853. — ^(825 a) ATTENBERG. B. Soc. Ch. (3)-19-498-1898. — ⁽⁸²⁵⁾ NAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 244-520-1888. — ⁽⁸²⁶⁾ NICHOLS. Sill. Am. J. (2)-47-16-1860. — ⁽⁸²⁷⁾ VIARD. B.

L'action du bichromate de potassium sur la magnésie permet d'obtenir un composé intermédiaire $2\text{Cr}^3\text{O}^3 \cdot 5\text{MgO}$ entre les deux précédents, et qui se présente sous forme d'une poudre brune (Viard)⁽⁸²⁷⁾.

Chromate de magnésium $\text{CrO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par la dissolution de la magnésie dans l'acide chromique (Vauquelin). Grands cristaux, jaune topaze, transparents, isomorphes avec les sulfates de zinc et de magnésium (Grailich, Topsoë et Christensen), de densité 1,66 à 15° (Kopp); 1,761 à 16°, un peu solubles dans l'eau, perdant $6\text{H}^2\text{O}$ à 100° (Abbot).

Chlorochromate de magnésium $(\text{CrO}^2\text{Cl})^2\text{Mg} + 9\text{H}^2\text{O}$. — On dissout du chromate de magnésium en même temps qu'un excès d'acide chromique dans l'acide chlorhydrique étendu, on évapore et l'on sèche le produit obtenu sur une plaque poreuse: ou on dissout des quantités calculées de carbonate de magnésium, de chlorure de chromyle et d'acide chromique dans une petite proportion d'eau.

Cristaux brillants, d'un jaune roux, fusibles à 66°, dégageant, par la chaleur, du chlore et de l'eau (Pretorius)⁽⁸²⁸⁾.

Chromate de magnésium et de potassium $\text{CrO}^4\text{Mg} + \text{CrO}^4\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en traitant le bichromate de potassium par la magnésie (Thomson)⁽⁸²⁶⁾. Petits cristaux monocliniques, de densité 2,6 (Schweitzer, Schröder)⁽⁸²⁷⁾, solubles dans l'eau, fusibles au rouge en se décomposant [Hauer, Abbot].

$\text{CrO}^4\text{K}^2 + \text{CrO}^4\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient par l'ébullition du chromate alcalin avec de l'acétate de magnésie (Briggs)⁽⁸²⁴⁾.

$\text{CrO}^4\text{K}^2 + 2\text{SO}^4\text{Mg} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Grands prismes monocliniques jaunes, obtenus en faisant cristalliser ensemble les proportions moléculaires relatives des sels composants (Etard)⁽⁸²⁹⁾.

Chromate de magnésium et d'ammonium $\text{CrO}^4\text{Mg} + \text{CrO}^4(\text{AzH}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il est obtenu en traitant par l'ammoniaque une solution de chromate de magnésium dans l'acide chromique. Grands cristaux monocliniques jaunes, isomorphes avec le sulfate correspondant (Grailich)⁽⁸²³⁾, de densité 1,84 à 16° (Abbot), se décomposant par la diffusion (Rüdorff)⁽⁸⁴⁰⁾.

Chromate de magnésium et de sodium $\text{CrO}^4\text{Mg} + \text{CrO}^4\text{Na}^2$. — Ce sel double a été obtenu par Stanley⁽⁸⁴¹⁾.

Chromites de zinc $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{ZnO}$. — Il prend naissance d'une manière analogue aux chromites de magnésium et de calcium (Ebelmen,

Soc. Ch. (5)-2-551-1889; 5-955. — (828) EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-33-45-1851. — (829) PERSOL. C. R. 53-69-1861. — (830) SCHWEITZER. J. prakt. Chem. 39-250-1846. — (831) DUFAC. C. R. 124-689-1895; 122-1125; 123-886-1896; An. Ch. Ph. (7)-42-257-1897. — (832) BRIGGS. J. Chem. Soc. 85-677-1904. — (833) PRETORIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 201-5-1880. — (836) THOMSON. Phil. Trans. 224-1827. — (837) SCHRÖDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 178-280-1875.

Gerber); ou par action des vapeurs de chlorure de zinc entraînées par un courant lent de gaz carbonique ou d'azote sur le chromate de potassium chauffé au rouge (Viard)⁽⁸⁴²⁾. Octaèdres d'un vert foncé, rayant le quartz, de densité 5,509 (Ebelmen); 5,29 à 15° (Viard)⁽⁸⁴²⁾.

— $2\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{ZnO}$. — $5\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 6\text{ZnO}$. — La calcination du chromate de zinc à 440° a permis à Viard⁽⁸⁴²⁾ d'obtenir le premier de ces sels sous forme d'une poudre d'un noir violacé, et l'action du bichromate de potassium sur l'oxyde de zinc a donné naissance au second corps qui se présente sous forme d'une poudre d'un brun rougeâtre.

Chromates de zinc $\text{CrO}^4\text{Zn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — D'après Malaguti et Sarzeau⁽⁸⁴⁵⁾, $5\text{H}^2\text{O}$. Ce sel serait isomorphe avec le sulfate de zinc; il se prépare par le carbonate de zinc et l'acide chromique. Freese a indiqué que ce sel cristallin pouvait être du sulfate de zinc coloré par du chromate. CrO^4Zn est un sel brun, incristallisable, se dédoublant en sels basique et acide⁽⁸⁴⁶⁾.

— $\text{CrO}^4\text{Zn} \cdot \text{ZnO} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme par la précipitation du sulfate de zinc par le chromate de potassium ou par digestion d'oxyde de zinc avec l'acide chromique (Prüssen et Philippona, Thomson, Freese)⁽⁸⁴⁴⁻⁸⁴⁶⁾. Poudre d'un jaune clair, un peu soluble dans l'eau.

— $\text{CrO}^4\text{Zn} \cdot 3\text{ZnO} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé perd son eau à 270° (Prüssen et Philippona⁽⁸⁴⁴⁾, Freese⁽⁸⁴⁶⁾).

Chromates de zinc ammoniacaux $\text{CrO}^4\text{Zn} \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en traitant le chromate $\text{CrO}^4\text{Zn} \cdot \text{ZnO}$ par l'ammoniaque. Petits cristaux cubiques jaunes, se décomposant à l'air et par l'eau [Malaguti et Sarzeau⁽⁸⁴⁵⁾, Bieler⁽⁸⁴⁹⁾].

Chlorochromate de zinc $(\text{CrO}^3\text{Cl})^2\text{Zn} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en faisant cristalliser dans un milieu réfrigérant un mélange de chromate de zinc, d'acide chromique et de chlorure de chromyle. Cristaux fondant à 57°,5, se décomposant à partir de 100° (Prætorius)⁽⁸⁴⁷⁾.

Sulfochromite de zinc CrS^4Zn . — Il se forme en chauffant le chromite de zinc dans un courant d'hydrogène sulfuré. Poudre brune (Gröger)⁽⁸⁴⁸⁾.

Chromate de zinc et de potassium $3\text{CrO}^4\text{Zn} \cdot \text{CrO}^4\text{K}^3 \cdot \text{ZnO} + 5\text{H}^2\text{O}$ (Prüssen et Philippona)⁽⁸⁴⁴⁾. Précipité par le sulfate de zinc en présence d'un excès de chromate de potassium⁽⁸⁴⁶⁾.

— $2\text{CrO}^4\text{Zn} \cdot \text{CrO}^4(\text{AzH}^3)^3 \cdot 10\text{AzH}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$. — On sature l'acide chromique par l'oxyde de zinc et l'on précipite par un excès d'ammoniaque et par l'alcool. Précipité cristallin jaune (Malaguti et Sarzeau)⁽⁸⁴⁵⁾.

— (839) ETARD. C. R. 85-444-1877. — (840) RUDORFF. Ber. Chem. Gesell. 21-3047-1888. — (841) STANLEY. Chem. N. 54-194-1886. — (842) VIARD. C. R. 109-142-1889; B. Soc. Ch. (5)-2-331-1889; 5-055-1891. — (843) MALAGUTI et SARZEAU. An. Ch. Ph. (5)-9-431-1845. — (844) PRÜSSEN et PHILIPPONA. An. Chem. Pharm. Lieb. 149-02-1860. — (845) MALAGUTI et SARZEAU. Ph. Mag. (5)-9-431-1845. — (846) FREESE. Ph. Mag. (5)-9-431-1845. — (847) PRÆTORIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 149-02-1860. — (848) GRÖGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 149-02-1860. — (849) BIELER. An. Chem. Pharm. Lieb. 149-02-1860.

Chromite de cadmium $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CdO}$. — Il s'obtient comme le sel de zinc. Cristaux noirs, en octaèdres verdâtres, rayant le verre, de densité 5,79 à 17° (Viard)⁽⁸⁴²⁾.

Chromate de cadmium $\text{CrO}^4\text{Cd} \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — On le prépare par précipitation du sulfate de cadmium au moyen du chromate de potassium [Freese⁽⁸⁴⁶⁾, Malaguti et Sarzeau⁽⁸⁴³⁾].

— $\text{CrO}^4\text{K}^2 \cdot 2\text{CrO}^4\text{Cd} \cdot \text{CdO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par le nitrate de cadmium et le chromate de potassium (Preis et Reimann)⁽⁸⁵¹⁾.

— $\text{CrO}^4\text{Cd} \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Ce composé a été obtenu par Malaguti et Sarzeau⁽⁸⁴³⁾.

Sulfochromite de cadmium $\text{Cr}^2\text{S}^2\text{Cd}$. — Il se prépare comme les composés correspondants.

— $[\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^2 \cdot (\text{SCAz})]^2\text{Cd} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Poudre cristalline rouge, très peu soluble dans l'eau, surtout à froid (Christensen)⁽⁸⁵⁰⁾.

Alliage de chrome et d'aluminium CrAl . — On fond ensemble de l'aluminium avec du chlorure double de chrome et de potassium et l'on épuise le résidu par l'eau et la soude. Cet alliage se présente en tables quadratiques, blanc d'étain, de densité 4,9, fusibles à une température plus élevée que le nickel, solubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique, insolubles dans l'acide nitrique concentré et dans la soude (Wöhler)⁽⁸⁵²⁾. Moissan a préparé des alliages de chrome et d'aluminium par la réduction de l'oxyde de chrome par le métal⁽⁸⁶⁴⁾ en excès. La préparation consiste à projeter sur un bain d'aluminium liquide, un mélange de sesquioxyde de chrome et de limaille d'aluminium. Guillet a décrit les alliages CrAl et Cr^4Al ^(852 a).

Chromate d'aluminium. — Quand on dissout l'hydrate d'aluminium dans l'acide chromique, on obtient une solution dont on peut précipiter par le chromate de potassium ou par évaporation le sel d'aluminium $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{CrO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$ (Maus, Fairlie, Elliot et Storer)⁽⁸⁵⁴⁻⁸⁵⁶⁾.

Sulfates de chrome et d'aluminium $(\text{SO}^4)^2\text{Cr}^2 + (\text{SO}^4)^2\text{Al}^2$.

— $(\text{SO}^4)^2\text{Cr}^2 + (\text{SO}^4)^2\text{Al}^2 + 2\text{SO}^4\text{H}^2$. — Ce sulfate double se forme en traitant par un excès d'acide sulfurique une molécule de chlorure d'aluminium pur et 2 molécules d'acide chromique. C'est un précipité cristallin vert pâle, insoluble dans l'eau et perdant au rouge sombre une partie de son acide sulfurique pour se transformer en $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^4\text{Cr}^2$ (Étard)⁽⁸⁷⁾.

A. 3-81-1828. — (846) FREESE. Ber. Chem. Gesell. 2-478-1860. — (847) PRÄTORIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 204-15-1880. — (848) GRÖGER. Monatsh. Chem. 242-1880. — (849) BIJLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 454-223-1869. — (850) CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. 45-571-1892. — (851) PREIS et REIMANN. Jahresb. 356-1880. — (852) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 406-118-1858. — (852 a) GUILLET. Thèse. Paris, 1902. — (853) MAUS. An. Ph. Chem. Pogg. 44-81-1827. —

Siliciure de chrome et d'aluminium Cr^2AlSi^3 . — Ce composé existe en cristaux hexagonaux, d'un blanc gris, de densité 4,7. Il est insoluble dans la soude, les acides nitrique et sulfurique, l'eau régale. Il s'attaque par l'acide fluorhydrique et les alcalis fondus.

On l'obtient en fondant, au four Perrot, un mélange de bichromate de potasse avec du fluosilicate de potasse et de l'aluminium et reprenant par l'acide chlorhydrique (W. Manchot et Kieser) ^(857 a).

Chromate d'indium. — Le sel acide est soluble et incristallisable. Le sel basique est insoluble (R. Meyer) ^(857 b).

Fluorure de chrome et de cobalt $\text{CrF}^3 \cdot \text{CoF}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Poudre cristalline verte préparée par Petterson ⁽⁸⁵⁸⁾.

Chromite de cobalt $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CoO}$. — Il se forme par double décomposition. Précipité vert foncé, non magnétique (Elliot) ⁽⁸⁵⁹⁾.

Chromate de cobalt $\text{CrO}^4 \cdot \text{Co} \cdot \text{CoO} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Précipité rouge brun, insoluble dans l'eau (Freese, Malagutti et Sarzeau) ⁽⁸⁶⁰⁻⁸⁶¹⁾.

Chlorochromate de cobalt $(\text{CrO}^5\text{Cl})^2\text{Co} + 9\text{H}^2\text{O}$. — On décompose une solution chromique d'un sel de cobalt par le chlorure de chrome. Corps cristallisé jaune rouge, fondant dans son eau de cristallisation à 40°, hygroscopique, soluble dans l'eau (Pretorius) ⁽⁸⁶²⁾.

Sulfochromite de cobalt. — Se prépare par double décomposition.

Chlorobichromate praséocobaltique $[\text{Cl}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 1/2\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en traitant le chlorure praséocobaltique par le bichromate de potassium. Précipité jaune verdâtre, peu soluble dans l'eau (Vortmann).

Chromate crocéocobaltique $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]^2\text{CrO}^4$. — Aiguilles brillantes, jaune citron, isomorphes avec le sulfate, peu solubles dans l'eau (Gibbs) ⁽⁸⁶⁴⁾.

Bichromate crocéocobaltique $[(\text{AzO}^2)^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]\text{Cr}^2\text{O}^7$. — Aiguilles d'un jaune orangé (Gibbs) ⁽⁸⁶⁴⁾.

Chromate tétraminechlorocobaltique $[\text{Cl} \cdot \text{Co}(\text{AzH}^3)^4 \cdot \text{OH}]^2\text{CrO}^4$. — Précipité pulvérulent brunâtre, en aiguilles microscopiques, assez soluble dans l'eau froide (Jørgensen) ⁽⁸⁶⁵⁾.

Chromate tétraminecobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^4]^2(\text{CrO}^4)^2(\text{OH})^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On traite par le bichromate de potassium une solution froide

⁽⁸⁵⁶⁾ FAIRLIE. J. Chem. Soc. 4-500; J. prakt. Chem. 55-255-1852. — ⁽⁸⁵⁶⁾ ELLIOT et STONER. V. pr. Pharm. 10-559. — ⁽⁸⁵⁷⁾ ETARD. C. R. 86-1599-1878; B. Soc. Ch. (2)-31-200-1879. — ^(857 a) MANCHOT et KIESER. An. Ph. Chem. Pogg. 337-353-1504. — ^(857 b) MEYER. B. Soc. Ch. (2)-10-18-560-1868; 12-232-1869. — ⁽⁸⁵⁸⁾ PETERSON. J. prakt. Chem. (2)-40-52-1889. — ⁽⁸⁵⁹⁾ ELLIOT. On the magnetic comp. Göttingen, 1882. — ⁽⁸⁶⁰⁾ FREESE. An. Ph. Chem. Pogg. 140-251-1870. — ⁽⁸⁶¹⁾ MALAGUTTI et SARZEAU. An. Ch. Ph. (3)-9-451-1845. — ⁽⁸⁶²⁾ PRETORIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 201-8-1880. — ⁽⁸⁶⁴⁾ GIBBS. Proc. Am. Ac. 10-1;

de chlorure tétraminepurpuréocobaltique et l'on soumet le précipité brun obtenu à l'action de l'acide acétique et de l'eau chaude qui laisse déposer de petites écailles bronzées de la composition indiquée.

$[\text{Co}(\text{AzH}^3)^4\text{OH}^2]^2(\text{CrO}^4)^3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Ce corps s'obtient par précipitation d'une solution de chlorure tétraminepurpuréocobaltique par le chromate de potassium; il se transforme dans le corps précédent par l'addition d'acide acétique (Vortmann) ⁽⁸⁶⁶⁾.

Chromate pentaminechloropurpuréocobaltique $[\text{ClCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{CrO}^4$. — On l'obtient en précipitant une solution de chlorosulfate neutre ou de chloronitrate correspondant par le chromate de potassium. Poudre d'aspect cristallin rouge brique ou rose chair.

Bichromate pentaminechloropurpuréocobaltique $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{Cr}^2\text{O}^7$. — Il se fait d'une façon analogue au corps précédent (Jörgensen) ⁽⁸⁶⁷⁾.

Chromate pentaminebromopurpuréocobaltique $[\text{BrCo}(\text{AzH}^3)^5]\text{CrO}^4$. — Ce composé a été obtenu par Jörgensen ⁽⁸⁶⁸⁾.

Chromate pentaminenitratopurpuréocobaltique $[\text{AzO}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{CrO}^4$. — Il s'obtient en précipitant par le chromate de potassium une solution froide du composé nitratonitraté correspondant. Cristaux microscopiques octaédriques d'un jaune d'ocre ou d'un rouge brique, décomposables par la chaleur [Vortmann ⁽⁸⁶⁶⁾, Gibbs ⁽⁸⁶⁹⁾, Jörgensen].

Bichromate pentaminenitratopurpuréocobaltique $[\text{AzO}^2\text{Co}(\text{AzH}^3)^5]\text{Cr}^2\text{O}^7 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Analogue au corps précédent.

Bichromate roséocobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^5(\text{OH}^2)]^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 5\text{H}^2\text{O}$. — On précipite une solution du nitrate correspondant par le bichromate de potassium; ou l'on oxyde une solution ammoniacale de nitrate de cobalt par le bichromate de potassium. Écailles bronzées ou d'un rouge orangé. (Gibbs) ⁽⁸⁶⁹⁾.

Chromate lutéocobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]^2(\text{CrO}^4)^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Il se fait en traitant le nitrate correspondant par le chromate de potassium. Précipité jaune (Gibbs et Genth, Braun) ⁽⁸⁷⁰⁻⁸⁷¹⁾.

Bichromate lutéocobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]^2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Analogue au corps précédent. Aiguilles d'un jaune orangé (Gibbs) ⁽⁸⁶⁹⁾.

Chlorochromate lutéocobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{CrO}^4\text{Cl} + 1,2,5\text{H}^2\text{O}$. — (Gibbs et Genth) ⁽⁸⁷⁰⁾. Cristallisé en prismes rhombiques.

Bichromate d'anhydrooxycobaltamine $[\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{10}(\text{OOH})_2]^2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — On précipite une solution nitrique du chlorure correspondant par le bichromate de potassium. Précipité jaune verdâtre (Vortmann, Gibbs, Frémy) ⁽⁸⁷²⁻⁸⁷⁴⁾.

11-1. — ⁽⁸⁶⁵⁾ JÖRGENSEN. J. prakt. Chem. (2) **42**-216-1890. — ⁽⁸⁶⁶⁾ VORTMANN. Ber. Chem. Gesell. **22**-2652-1889. — ⁽⁸⁶⁷⁾ JÖRGENSEN. J. prakt. Chem. (2) **18**-254-1878. — ⁽⁸⁶⁸⁾ JÖRGENSEN. J. prakt. Chem. (2) **19**-49-1879. — ⁽⁸⁶⁹⁾ GIBBS. Proc. Am. Ac. **10**-35; **11**-6. — ⁽⁸⁷⁰⁾ GIBBS

Chlorobichromate mélanocobaltique $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6.\text{AzH}^2\text{Cl}.\text{Cl}^-\text{Cr}^2\text{O}^7$. — Il s'obtient par double décomposition. Précipité brun foncé, soluble dans l'eau chaude (Vortmann) ⁽⁸⁷²⁾.

— $[\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3(\text{SCAz})]^3.[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]$. — Précipité rouge clair (Christensen) ⁽⁸⁷⁵⁾.

— Cr. $5\text{AzH}^3.\text{Co}(\text{CAz})^6 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel cristallisé a été préparé par double décomposition (Christensen, Jörgensen) ⁽⁸⁷⁶⁻⁸⁷⁷⁾.

— Cr. $6\text{AzH}^3.\text{Co}(\text{CAz})^6$. — Précipité jaune obtenu comme le précédent (Jörgensen) ⁽⁸⁷⁸⁾.

Fluorure de chrome et de nickel $\text{CrF}^3.\text{NiF}^3.7\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été obtenu par Petterson ⁽⁸⁷⁹⁾.

Chromite de nickel $\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{NiO}$. — Ce chromite est analogue au composé cobaltique.

Chromates de nickel $\text{CrO}^4.\text{Ni}.2\text{NiO}.3\text{H}^2\text{O}$. — Précipité rouge brun (Freese) ⁽⁸⁸⁰⁾. $2\text{CrO}^4.\text{Ni}.3\text{NiO} + 12\text{H}^2\text{O}$. $\text{CrO}^4.\text{Ni}.\text{NiO}.6\text{H}^2\text{O}$. — Schmidt. Ces corps amorphes sont obtenus par le sulfate de nickel et le chromate de potassium.

Chlorochromate de nickel $(\text{CrO}^3\text{Cl})^2.\text{Ni} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Analogue au sel de cobalt. Précipité cristallin jaune verdâtre.

Sulfochromite de nickel NiCr^2S^4 . — Se prépare par double décomposition avec le sel de potassium.

Chromate de nickel ammoniacal $\text{CrO}^4.\text{Ni}.6\text{AzH}^3$. — Il s'obtient en versant de l'alcool sur la solution ammoniacale de chromate de nickel. Cristaux volumineux dichroïques (Schmidt).

Alliages de chrome et de fer. — On obtient des ferrochromes en chauffant ensemble un mélange de sesquioxides de fer et de chrome dans un creuset brasqué ou un mélange de fer chromé, de silice et de chaux (Berthier) ⁽⁸⁸²⁾. Cette étude a été reprise par Boussingault ^(882 a). On peut encore chauffer au rouge vif un mélange de silice et de charbon avec les chromates et les bichromates (V. et E. Rouff) ⁽⁸⁸³⁾.

Techniquement on arrive au cubilot jusqu'aux teneurs de 75 pour 100 de chrome (Brustlein, Busek) ⁽⁸⁸⁴⁾. Guitat et Chavanne, Schneider, Mallard, Riley, Dehays, Osmond, Gruner, Carlington ⁽⁸⁸⁵⁻⁸⁹²⁾ ont étudié les

et GENTH. Research; Am. J. Sc. (2)-23-249-1857. — ⁽⁸⁷⁴⁾ BRAUN. Unters. Göttingen 59-1862. — ⁽⁸⁷³⁾ VORTMANN. Monatsch. Chem. 6-404-1885. — ⁽⁸⁷⁵⁾ GIBBS. Proc. Am. Ac. 11-58. — ⁽⁸⁷⁶⁾ FRÉNY. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-227-289-1852. — ⁽⁸⁷⁷⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. 45-571-1848. — ⁽⁸⁷⁸⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-23-26-1881. — ⁽⁸⁷⁷⁾ JÖRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-24-74-1881; 29-415-1884. — ⁽⁸⁷⁸⁾ JÖRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-29-409-1884; 30-1-1884. — ⁽⁸⁷⁹⁾ PETTERSON. J. prakt. Chem. (2)-40-52-1889. — ⁽⁸⁸⁰⁾ FREESE. An. Ph. Chem. Pogg. 140-251-1870. — ⁽⁸⁸²⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. 17-55-1891. — ^(882 a) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (5)-15-91-1878. — ⁽⁸⁸³⁾ V. et E. ROUFF. Ber. Chem. Gesell. 21 Ref. 553-

différentes conditions pratiques de la préparation de ces alliages. Moissan a démontré que le ferrochrome pouvait s'obtenir avec facilité au four électrique^(892 a) et cette préparation est devenue industrielle.

Chromite de fer $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{FeO}$. — Ce corps se rencontre à l'état naturel; on l'appelle souvent *fer chromé*. On le trouve assez abondamment en Asie Mineure, en Grèce et au Canada; il constitue le minerai de chrome.

COMPOSITION DU FER CHROMÉ

Baltimore	45	pour cent de Cr^2O^3	
Norwège	40 à 45	—	—
France (Var)	51	—	—
Hongrie	31	—	—
Oural	49,5	—	—
Californie	42,2	—	—
Asie Mineure	53	—	—
Grèce	45 à 55	—	—

On le reproduit en chauffant le borate double de chrome et de fer avec de l'acide tartrique (Ebelmen)⁽⁸⁹³⁾, ou un mélange de bichromate de potassium, de carbonate de fer et de fer métallique (Meunier)⁽⁸⁹⁴⁾. Octaèdres, $D=4,97$ (Ebelmen)⁽⁸⁹⁵⁾. Kopp, Guétat et Chavanne⁽⁸⁹⁶⁻⁸⁹⁸⁾.

Chromate de fer $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CrO}^3$. — Il s'obtient par digestion d'hydrate de fer avec l'acide chromique. Corps brun, amorphe, soluble dans l'eau et les alcalis (Elliot et Storer)⁽⁸⁹⁷⁾.

— $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{CrO}^3$. — Il se prépare en précipitant l'alun de fer par le chromate de potassium. Précipité brun, décomposable par l'eau (Elliot et Storer, Kletzinsky)⁽⁸⁹⁷⁻⁸⁹⁸⁾.

Sulfochromite de fer $\text{Cr}^3\text{S}^4\text{Fe}$. — Il se trouve dans la *daubree-lite*; on l'obtient en chauffant du chromite de fer dans l'hydrogène sulfuré (Smith, Gröger)⁽⁸⁹⁹⁻⁹⁰⁰⁾.

Chromicyanure de fer $\text{Fe}^3[\text{Cr}(\text{CAz})^6]_2 + 20\text{H}^2\text{O}$. — Précipité rouge (Kaiser)⁽⁹⁰¹⁾.

— $[\text{Cr}(\text{AzH}^2)(\text{SCAz})^3 \cdot (\text{SCAz})]^3\text{Fe}$. — Il se forme en précipitant le sel d'ammonium correspondant par le perchlorure de fer. Écailles jaune d'or, brillantes (Nordenskjöld)⁽⁹⁰²⁾.

Enfin on a indiqué l'existence d'un composé cristallin $\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^2 \cdot \text{Fe}$

1888. — (884) BUSEK. Stahl. und Eisen 9-727. — (885) GUITAT et CHAVANNE. W. J. 220-1885. — (886) SCHNEIDER. W. J. 180-1885. — (887) MALLARD. Chem. Centr. Bl. (1)-581-1890. — (888) RILEY. Polyt. J. Dingler 225-400-1877. — (889) DEHAYS. An. Min. (7)-15-526-1879. — (890) OSMOND. C. R. 104-985-1887. — (891) GRÜNER. C. R. 96-197-1885. — (892) CARLINGTON. Polyt. J. Dingler 218-571-1875. — (892 a) MOISSAN. C. R. 119-185-1894. — (893) EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-33-45-1851. — (894) MEUNIER. C. R. 107-1153-1888. — (896) KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 3-294-1864. — (896) GUÉTAT et CHAVANNE. Ber. Chem. Gesell. 16-1891-1865. — (897) ELLIOT et STORER. Proc. Am. Ac. of arts 5-102. — (898) KLETZINSKI. Polyt. J. Dingler 207-85-1875. — (899) SMITH. An. Chem. Pharm. Lieb. 194-504-1878. — (900) GRÖGER. Monatsb. Chem. 242-1880. — (901) KAISER. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 3-165-1864. — (902) MOISSAN. C. R. 93-1070-1881. — (902) NORDENSKJÖLD. Z. anorg. Chem. 1-155-1892. — (904) HENSEN.

$(\text{CAz})^6 + 11/2\text{H}^2\text{O}$ de $(\text{Cl. Cr. } 5\text{AzH}^3)^3 \cdot \text{Fe}(\text{CAz})^6 + 4\text{H}^2\text{O}$ et d'un précipité jaune $\text{Cr. } 6\text{AzH}^3 \cdot \text{Fe}(\text{CAz})^6$.

Chromate de fer et de potassium $\text{CrO}^4\text{K}^3 \cdot (\text{CrO}^4)^3\text{Fe}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par l'action du bichromate de potassium sur le chlorure de fer. Corps cristallin jaune rougeâtre (Hensgen)⁽⁹⁰⁴⁾.

Chromate de fer et d'ammonium $\text{CrO}^4(\text{AzH}^3)^3 \cdot (\text{CrO}^4)^3\text{Fe}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Analogue au composé précédent.

Chromite de manganèse $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{MnO}$. — Il s'obtient par calcination du chromate de manganèse. Poudre cristalline brune (Gerber)⁽⁹⁰⁶⁾.

Chromate de manganèse basique $\text{Cr}^2\text{O}^4\text{Mn} \cdot \text{MnO} + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en chauffant une solution de chromate de potassium et de sulfate de manganèse. Précipité cristallin brun (Freese, Beusch)⁽⁹⁰⁷⁻⁹⁰⁸⁾.

Chromate de manganèse CrO^4Mn . — On précipite le chromate de potassium par un excès de sulfate de manganèse. Précipité brun.

Sulfochromite de manganèse $\text{Cr}^2\text{S}^4\text{Mn}$. — Il prend naissance en chauffant du chromite de manganèse dans l'hydrogène sulfuré (Gröger)⁽⁹⁰⁹⁾.

Sulfates de chrome et de manganèse $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3\text{Mn}^2$. — Ce composé a été obtenu par Étard⁽⁸⁸⁷⁾, en traitant deux molécules de sulfate manganoux par deux molécules d'acide chromique, en chauffant à 250°, et ajoutant peu à peu un mélange d'acides sulfurique et azotique. C'est un précipité cristallin vert jaune foncé, dégageant du chlore avec l'acide chlorhydrique.

— $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3\text{Mn}^2, 2\text{SO}^4\text{H}^2$. — Ce corps se dépose avant le précédent, en laissant refroidir la liqueur. Lamelles brunes, solubles dans l'eau en se décomposant, et donnant, par calcination à l'air, une poudre verte du sel $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3, 5\text{SO}^4\text{Mn}$, puis un sel basique blanc (Étard)⁽⁸⁸⁷⁾.

Chromate de manganèse et de potassium $2\text{CrO}^4\text{Mn} \cdot \text{CrO}^4\text{K}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient en précipitant le chromate de potassium par le sulfate de manganèse et faisant digérer le précipité formé en tube scellé avec une solution chaude d'acide chromique. A 170°, il perd la moitié de son eau et, à plus haute température, il se décompose (Hensgen)⁽⁹¹⁰⁾.

Chromate de manganèse et d'ammonium $2\text{CrO}^4\text{Mn} \cdot \text{CrO}^4(\text{AzH}^3)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Analogue au sel précédent.

Ferromanganochrome. — On réduit dans un four Bessemer un

Ber. Chem. Gesell. **12**-1300-1656-1879. — ⁽⁹⁰⁶⁾ ECKHARDT. Ber. Chem. Gesell. **21** c-902-1888. — ⁽⁹⁰⁸⁾ GERBER. B. Soc. Ch. (2)-**27**-436-1877. — ⁽⁹⁰⁷⁾ FREESE. An. Ph. Chem Pogg. **14C**-

mélange de fer chromé, de minerai de fer manganésifère et de briquettes de goudron (Eckardt) ⁽⁹⁰⁸⁾.

COMPOSÉS CHROMAMMONIQUES

Frémy ⁽⁹¹¹⁾ a constaté en 1858 que le sesquioxyde de chrome se dissolvait dans l'ammoniaque, surtout en présence des sels ammoniacaux: en additionnant d'alcool cette solution, on obtient un sel chromammonique qui, par l'ébullition, se détruit en donnant le sesquioxyde. Ce sel, abandonné à l'air pendant quelques heures, se décompose en laissant un corps violet amorphe, pouvant servir à préparer une nouvelle base amidochromique, appelée base roséochromique.

Les composés chromammoniques ont été étudiés un peu plus tard par Clève ⁽⁹¹²⁾ qui a décrit surtout les combinaisons tétrammoniques et, plus récemment, par Jörgensen ⁽⁹¹³⁾ qui a décrit les combinaisons pentammoniques.

Les composés ammoniés du chrome se divisent en sels roséochromiques, purpuréochromiques, xanthochromiques, rhodochromiques et érythrochromiques, rhodosochromiques et lutéochromiques.

Le chrome s'unit à l'ammoniaque dans les deux proportions suivantes qui constituent les groupements :



Ces bases tetra ou pentammonnées se combinent avec 3 atomes d'halogène ou avec 5 molécules d'acide monobasique, mais, sur ces 5 molécules, une joue un rôle particulier et n'est jamais déplacée.

Par le chlorure chromique, le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, on obtient le chlorure de chlorochromotétramine $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4 \text{AzH}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Cl}^2$ préparé par Frémy, puis par Clève, de couleur rose (composé roséochromique qu'il ne faut pas confondre avec ceux de Christensen signalés plus loin). On a obtenu de même les chlorures de bromo et de iodochromotétramine dans lesquels le brome et l'iode sont comme le chlore dans la base et ne précipitent pas par l'azotate d'argent.

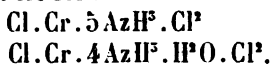
D'autre part, le chlorure chromeux en solution dans le sel ammoniac et l'ammoniaque donne, à l'abri de l'air avec dégagement d'hydrogène, le chlorure roséochromique pentamine $\text{Cr} \cdot 5 \text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^3$ (Christensen) ⁽⁹¹⁴⁾.

Par un refroidissement convenable de la solution précédente, on aurait le chlorure lutéochromique $\text{Cr} \cdot 6 \text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^3$. Après un long repos à froid on peut arriver à obtenir le chlorure rhodosochromique $(\text{OH})^3(\text{Cr}^2 \cdot 6 \text{AzH}^3) \text{Cl}^3$.

Si l'on fait passer de l'air dans la solution ammoniacale de ce sel, on donne naissance au chlorure rhodochromique $\text{OH}(\text{Cr}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3) \text{Cl}^3$.

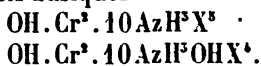
Tous les sels précédents, à l'exception des sels rhodoso, se transforment par l'acide chlorhydrique bouillant en chlorure purpuréochromique pen-

tamine $\text{ClCr}5\text{AzH}^3\text{Cl}^3$ qui correspond au chlorure de chlorochromotétramine, et cristallise dans la même forme. Il résulte de la substitution d'une molécule d'ammoniaque à une molécule d'eau du chlorure tétramine comme le montrent les formules :



En faisant digérer le chlorure purpuréochromique avec l'oxyde d'argent et en neutralisant l'hydrate formé par l'acide chlorhydrique, on obtient un isomère, le chlorure roséochromique dans lequel les trois atomes de chlore sont précipitables. Ce sel se transforme de nouveau en sel purpuréo par ébullition avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. Avec l'acide nitreux, on obtient le chlorure xanthochromique $\text{AzO}^3. \text{Cr. } 5\text{AzH}^3\text{Cl}^3$.

Les sels rhodochromiques, par simple repos en solution alcaline, se transforment en sels érythrochromiques qui comprennent deux séries : les sels normaux et les sels basiques :



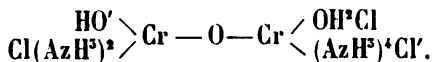
On peut ainsi déduire les unes des autres les différentes séries des chromamines.

Jørgensen⁽⁹²⁹⁻⁹³¹⁾ et Petersen⁽⁹³³⁾ ont donné la constitution de ces sels.

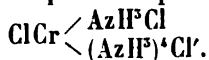
La constitution du chlorure de chromotétramine peut être représentée



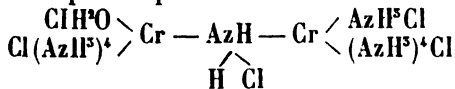
Comme le chlorure rhodosochromique se transforme par l'acide chlorhydrique en chlorure de chromotétramine, on peut admettre pour ce corps la formule



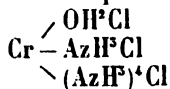
Le chlorure purpuréochromique correspond à la formule



Les chlorures rhodo et érythrochromiques isomères donnent naissance, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, à ce dernier sel, ce qui justifierait leur formule exprimée par

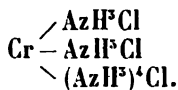


Le chlorure roséochromique correspondrait à



Chem. Wiedm. 84-531. — ⁽⁹¹⁰⁾ HENSGEN. Rec. Pays-Bas 4-212-1885. — ⁽⁹¹¹⁾ FRÉMY. C. R. 47-883-1858. — ⁽⁹¹²⁾ CLÈVE. J. prakt. Chem. 86-47-1862. — ⁽⁹¹³⁾ JØRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-20-105-1879; 25-351-1882. — ⁽⁹¹⁴⁾ O. T. CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. (2)-23-26-1881.

alors que dans le chlorure lutéochromique, la molécule d'eau serait remplacée par une molécule d'ammoniac



Werner (^{925 a}), dans une série de mémoires sur la constitution des combinaisons ammoniométalliques, fait remarquer que l'eau des hydrates de chrome peut être remplacée par l'ammoniac.

Au chlorure violet $(\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6)\text{Cl}^3$ correspondent : $(\text{Cr}(\text{AzH}^3)^6)\text{Cl}^3$, chlorure lutéo et $(\text{Cr}(\text{AzH}^3)^5\text{H}^2\text{O})\text{Cl}^3$, chlorure roséo ; au chlorure vert $(\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^5\text{Cl})\text{Cl}^3$ se rattachent $(\text{Cr}(\text{AzH}^3)^4 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot \text{Cl})\text{Cl}^3$, chlorure roséo-tétramine et $(\text{Cr}(\text{AzH}^3)^5\text{Cl})\text{Cl}^3$, chlorure purpuréo.

D'ailleurs des formules dans l'espace rendent compte des isoméries des sels, tels que les composés rhodo et érythrochromiques.

On peut adopter la nomenclature de Werner pour classer ces composés comme on l'a fait aux *cobaltamines*.

Composés roséochromiques tétrammoniques $(\text{Cr}4\text{AzH}^3)\text{X}^3$.

Chlorures chlororoséochromiques $\text{ClCr}4\text{AzH}^3\text{Cl}^3\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été préparé par Frémy (⁹¹¹) en dissolvant l'hydrate chromique dans l'ammoniaque additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque. On précipite par l'alcool, on dissout ensuite le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser.

On obtient des octaèdres roses (Clève) (⁹¹²). L'acide sulfurique ne déplace à l'état de gaz chlorhydrique que les deux tiers du chlore, l'azotate d'argent agit de même (Jørgensen) (⁹¹⁵). Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode de Raoult.

Ce sel donne des composés cristallisés avec le chlorure mercurique et l'acide chloroplatinique $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3\text{H}^2\text{OCl}^3 + 5\text{HgCl}^2$ et $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot \text{H}^2\text{OCl}^3 + \text{PtCl}^4$.

Bromure $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3\text{Br}^3\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient, par le chlorure et l'acide bromhydrique, en aiguilles groupées en étoiles (Clève).

Iodure $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3\text{I}^3\text{H}^2\text{O}$. — On l'a préparé par l'action de l'iode de baryum sur le sulfate. Il cristallise en prismes rhombiques brillants.

Sulfate $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot \text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Clève). — Il est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure, cristallise en tables rhombiques.

Azotate $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3(\text{AzO}^5)^3\text{H}^2\text{O}$ (Jørgensen). — Il se prépare comme le précédent par l'action de l'acide azotique sur le chlorure.

Chromate $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3\text{CrO}^4\text{H}^2\text{O}$ (Clève). — Il est insoluble dans l'eau.

Fluosilicate $\text{ClCr}4\text{AzH}^3\text{SiF}^6\text{H}^2\text{O}$ (Jørgensen). — Tables rhombiques plus facilement solubles que le sel purpuréochromique.

Chlorure bromoroséochromique $\text{Br} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par une solution aqueuse du bromure dans un excès d'acide chlorhydrique concentré.

— (⁹¹⁵) O. T. CHRISTENSEN, J. prakt. Chem. (2)-23-54-1881. — (⁹¹⁶) JØRGENSEN, J. prakt.

Le **Bromure** $\text{Br} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3\text{Br}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ s'obtient par l'action du bromure d'ammonium et de l'ammoniaque sur l'hydrate chromique fraîchement précipité (Clève).

L'**Iodure iodoroséochromique I** $\text{Cr} \cdot 4\text{AzH}^3\text{I}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ s'obtient comme le précédent. On le précipite par l'alcool en cristaux microscopiques roses octaédriques.

Composés roséochromiques pentammoniques $(\text{Cr}, 5\text{AzH}^3)\text{X}^3$. — Ils ont été particulièrement étudiés par O. T. Christensen⁽⁹¹⁴⁾.

Hydrate. — Il est obtenu par l'action de l'hydrate d'argent fraîchement précipité sur le chlorure chloropurpuréochromique à l'abri de la lumière. On a ainsi une solution rouge, alcaline, donnant avec les acides des sels cristallisés, se décomposant lentement.

Chlorure $(\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^3)\text{Cl}^3, \text{H}^2\text{O}$. — On sature l'hydrate par de l'acide chlorhydrique faible, on filtre et l'on évapore. C'est une poudre cristalline orangée, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, dont la solution se décompose lentement à la lumière et donne, par l'acide chlorhydrique, du chlorure chloropurpuréochromique. Le chlorure roséochromique précipite avec les acides nitrique et bromhydrique, avec le chlorure de platine, le chloroplatinate de sodium, les ferro et ferricyanures de potassium, etc. Il ne précipite pas l'acide fluosilicique. La totalité du chlore est précipitée par l'azotate d'argent.

Bromure $(\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^3)\text{Br}^3, \text{H}^2\text{O}$. — On le prépare d'une façon analogue au chlorure. C'est une poudre jaune, cristalline, très soluble dans l'eau, dont la solution se décompose lentement à froid, rapidement à chaud, perdant, à 100° , son eau de cristallisation, en laissant comme résidu le sel anhydre violet.

Iodure $(\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^3)\text{I}^3, \text{H}^2\text{O}$. — On le prépare d'une façon analogue aux deux corps précédents. C'est une poudre cristalline, jaune, très soluble dans l'eau, dont la solution se décompose spontanément.

Sulfate $(\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^3)^2(\text{SO}^4)^3, 5\text{H}^2\text{O}$. — On sature l'hydrate par l'acide sulfurique et l'on précipite par l'alcool. Prismes quadratiques, très solubles dans l'eau, dont la solution se décompose à chaud. Le sel sec se décompose lentement, même à l'obscurité; il perd $4\text{H}^2\text{O}$ à 98° et se détruit à 100° .

Nitrate $(\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^3)(\text{AzO}^3)^3, \text{H}^2\text{O}$. — On sature l'hydrate par l'acide nitrique et l'on fait cristalliser. Sel orangé, très soluble dans l'eau, perdant H^2O à 110° .

Bromoplatinate $(\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^3)\text{Br}^3, \text{PtBr}^6, 2\text{H}^2\text{O}$. — Précipité cristallin, obtenu en mélangeant les solutions concentrées de bromure roséochromique et de bromoplatinate de sodium. L'acide bromhydrique à l'ébullition le transforme en sel bromopurpuréochromique.

Chloroplatinosulfate $(\text{Cr} \cdot 5\text{AzH}^3)^2(\text{SO}^4)^3\text{PtCl}^6$. — On traite par le chlorure de platine une solution étendue de sulfate roséochromique.

Chem. (2)-25-91. — ⁽⁹¹⁷⁾ CHRISTENSEN, J. prakt. Chem. (2)-24-74-1881. — ⁽⁹¹⁸⁾ JÖRGENSEN, J.

Il se précipite des cristaux jaune d'or, peu solubles dans l'eau, transformables en sel chloropurpuréochromique par ébullition avec l'acide chlorhydrique.

Bromoplatinosulfate ($\text{Cr. } 5 \text{AzH}^3$) 2 (SO^4) 2 PtBr 6 . — On le prépare comme le sel précédent, auquel il est entièrement comparable.

Chloromercurate ($\text{Cr. } 5 \text{AzH}^3$)Cl 3 . 5HgCl 2 , 2H 2 O. — On précipite par du chlorure mercurique une solution concentrée de chlorure roséochromique. Aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau, que l'acide chlorhydrique transforme à l'ébullition en sel chloropurpuréochromique.

Bromochromate ($\text{Cr. } 5 \text{AzH}^3$)Br (CrO 4). — Il se forme en mélangeant les solutions concentrées de bromure roséochromique et de chromate de potassium. Prismes rectangulaires, peu solubles dans l'eau, instables à 100° et dont la solution se décompose spontanément.

Ferricyanure. — On mélange des solutions moyennement concentrées de chlorure roséochromique et de ferricyanure de potassium. Précipité cristallin, se décomposant à 150°, que l'acide chlorhydrique transforme en sel chloropurpuréochromique.

Cobalticyanure. — Prismes microscopiques obtenus en mélangeant des solutions de chlorure roséochromique et de cobalticyanure de potassium.

Chromicyanure ($\text{Cr. } 5 \text{AzH}^3$)Cr(CAz) 6 , 3H 2 O. — Il s'obtient comme les corps précédents. Composé cristallin, perdant son eau à 150°, s'altérant par ébullition avec l'eau et transformé par l'acide chlorhydrique en sel chloropurpuréochromique.

Composés purpuréochromiques (XCr. 5AzH 3)Y 3 . — Sels chloropurpuréochromiques (ClCr. 5AzH 3)Y 3 (Jørgensen) ⁽⁹¹³⁾.

Les sels chloropurpuréochromiques ne précipitent pas par le phosphate et le pyrophosphate de sodium, le sulfate d'ammonium, le chlorure d'or, le ferricyanure de potassium.

Chlorure (ClCr. 5AzH 3)Cl 3 . — Ce sel se prépare : 1° en chauffant le chlorure chromique dans un courant d'hydrogène sec et en dissolvant le produit obtenu dans une solution ammoniacale de sel ammoniac; la solution s'oxyde à l'air en déposant des cristaux prismatiques d'un rouge cramoisi (de chlorure roséochromique probablement); on peroxyde par un courant d'air, et l'on verse dans l'acide chlorhydrique fumant qu'on fait bouillir; il se dépose une poudre rouge carmin qu'on lave à l'acide chlorhydrique, à l'eau et à l'alcool (Jørgensen) ⁽⁹¹⁵⁾; 2° en réduisant le bichromate de potassium par l'alcool et l'acide chlorhydrique, puis par le zinc et l'acide chlorhydrique, et en additionnant de chlorure d'ammonium; on continue comme ci-dessus (Christensen) ⁽⁹¹⁵⁾.

Le chlorure chloropurpuréochromique se présente en octaèdres microscopiques, de densité 1,687 à 15°, solubles dans 150 parties d'eau à 16°, en une solution rouge violacé altérable à la lumière en donnant de l'hy-

drate chromique; cette solution acidulée est plus stable. Par une ébullition prolongée, ce sel se transforme en sel roséochromique; avec l'ammoniaque, il se dissout à froid et se détruit à chaud. Les acides chlorhydrique et bromhydrique transforment les solutions aqueuses de ce chlorure en chlorochlorure et bromochlorure; avec l'iodure de potassium en poudre, il se fait le chloriodure. L'acide hydrofluosilicique, l'acide azotique, le chlorure de platine, donnent les sels correspondants. Les deux tiers du chlore sont précipitables par l'azotate d'argent.

Bromure $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)\text{Br}^3$. — Il se prépare en versant la solution aqueuse froide du chlorure précédent dans l'acide bromhydrique concentré. Octaèdres microscopiques, rouges, anhydres, solubles dans l'eau, de densité 2,075 à 15°,8.

Fluosilicate $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)(\text{SiF}^6)$. — Petites tables rhombiques, d'un rose foncé, peu solubles dans l'eau, insolubles dans un excès d'acide hydrofluosilicique, isomorphes avec la combinaison cobaltique correspondante.

Chloroplatinate $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)(\text{PtCl}^6)$. — Précipité cristallin, brun chamois, peu soluble.

Chloromercurate $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3\text{HgCl}^4)$. — On obtient ce corps par précipitation en aiguilles roses, anhydres, altérables à la lumière, décomposables par l'acide chlorhydrique.

Bromomercurate $4(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)(\text{Br}^3) + 9\text{HgBr}^2$. — On le prépare avec le bromomercurate de potassium, sous forme de fines aiguilles violettes, peu solubles, altérables à la lumière.

Iodomercurates $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)\text{I}^3 \cdot 2\text{HgI}^2$. — On obtient ce corps en traitant le chlorure par une solution saturée froide d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium. Précipité volumineux de couleur chamois, formé de petites aiguilles et dédoublables par l'eau froide.

— $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)\text{I}^3 \cdot \text{HgI}^2$. — On le prépare en employant un excès d'iodure de potassium dans la préparation précédente. Grandes lamelles rhombiques, rouge lilas.

Azotate $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)(\text{AzO}^5)^2$. — On verse la solution sulfurique du chlorure dans l'acide azotique à 0°. Octaèdres microscopiques d'un rouge carmin, solubles dans 71 parties d'eau à 17°,5.

Sulfure $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)\text{S}^5$. — Il s'obtient par addition de sulfure d'ammonium, puis d'alcool, à la solution de chlorure. C'est un précipité cristallin, à odeur sulfhydrique, peu soluble dans l'eau, décomposable par l'acide acétique.

Hyposulfate $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)(\text{S}^2\text{O}^6)$. — Il s'obtient par double décomposition et se dépose en longues aiguilles d'un rouge carmin très peu solubles dans l'eau froide ou en prismes orthorhombiques terminés par des pointements.

Sulfate neutre $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzIF}^3)(\text{SO}^4) \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en traitant le chlorure chloropurpuréochromique par le carbonate d'argent, en

GENSEN. J. prakt. Chem. (2)-25-409-1882. — (921) JÜRGENSEN. J. prakt. Chem. (2)-30-1-1884.

saturant la solution rouge obtenue par l'acide sulfurique et précipitant par l'alcool. Longs prismes rouges, assez solubles dans l'eau, se déshydratant dans l'air sec.

Sulfate acide $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzII}^3)^4(\text{SO}^4)(\text{SO}^4\text{H})^6$. — Longs prismes.

Chromate $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzII}^3)(\text{CrO}^4)$. — Précipité cristallin rouge brique.

Bichromate. — Longues aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau.

Molybdate. — Petites lamelles rhombiques, roses.

Oxalate $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzII}^3)(\text{C}^2\text{O}^4)$. — Prismes rectangulaires anhydres, peu solubles, d'un rouge cramoisi.

Picrate. — Longues aiguilles jaunes, peu solubles.

Ferrocyanure $(\text{ClCr} \cdot 5\text{AzII}^3)^2\text{Fe}(\text{CAz})^6 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — On ajoute, à une solution froide de chlorure chloropurpuréochromique du ferrocyanure de potassium, puis de l'alcool. Cristaux orangés.

Sels bromopurpuréochromiques $(\text{BrCr} \cdot 5\text{AzII}^3)\text{Y}^2$ (Jørgensen) ⁽⁹¹⁵⁾.

Bromure. — On le prépare : 1° d'une façon analogue au chlorure ; 2° en faisant bouillir l'hydrate chloropurpuréochromique ou le bromure roséochromique avec de l'acide bromhydrique. C'est une poudre cristalline violette, en octaèdres microscopiques, insolubles dans l'alcool, solubles dans l'eau en une solution rouge violacé décomposable par la chaleur et par la lumière. L'ébullition avec la soude le décompose, l'hypochlorite de sodium en dégage tout l'azote avec formation d'acide chromique. Elle précipite par les acides chlorhydrique, nitrique, hydrofluosilicique, par l'iode, le chromate et l'iodomercure de potassium, par le chlorure de platine, par le bromoplatinate et le chloromercure de sodium.

Chlorure $(\text{BrCr} \cdot 5\text{AzII}^3)\text{Cl}^2$. — Octaèdres violets rouges.

Nitrate $(\text{BrCr} \cdot 5\text{AzII}^3)(\text{AzO}^5)^2$. — Octaèdres d'un rouge violacé.

Chromate $(\text{BrCr} \cdot 5\text{AzII}^3)(\text{CrO}^4)$. — Précipité rouge brique.

Bromoplatinate $(\text{BrCr} \cdot 5\text{AzII}^3)(\text{PtBr}^6)$. — Précipité cristallin brun orangé, peu soluble dans l'eau, décomposable par agitation avec l'acide bromhydrique en bromure de platine et bromure bromopurpuréochromique.

Sels iodopurpuréochromiques $(\text{ICr} \cdot 5\text{AzII}^3)\text{Y}^2$ (Jørgensen) ⁽⁹¹⁶⁾.

Iodure $(\text{ICr} \cdot 5\text{AzII}^3)\text{I}^2$. — On fait bouillir l'iode roséochromique avec l'acide iodhydrique concentré. L'iode se présente sous forme d'une poudre cristalline violette, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'acide iodhydrique dilué.

Chlorure $(\text{ICr} \cdot 5\text{AzII}^3)\text{Cl}^2$. — On l'obtient en triturant l'iode avec un excès d'acide chlorhydrique. C'est une poudre rouge violacé, dont la solution aqueuse est violette et qui se transforme, à la longue, en sel roséochromique.

Bromure. — Octaèdres d'un bleu violet.

Nitrate $(\text{ICr} \cdot 5\text{AzII}^3)(\text{AzO}^5)^2$. — Poudre violacée.

Chloroplatinate $(\text{ICr} \cdot 5\text{AzII}^3)(\text{PtCl}^6)$. — Poudre d'un jaune brun.

— (915) JØRGENSEN. J. prakt. Chem. [2]-29-100-1884 ; 42-206-1890 ; 45-260-274-1892. —

Composés xanthochromiques $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) \text{X}^2$ (Christensen) ⁽¹¹⁷⁾.

Chlorure $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) \text{Cl}^2$. — Il s'obtient en faisant bouillir le chlorure chloropurpuréochromique en solution avec quelques gouttes d'acide nitrique et ajoutant, après refroidissement, du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique. Il est constitué par des octaèdres jaunes, un peu solubles dans l'eau en une solution décomposable à chaud par les acides. Les bases, soude et ammoniacque, ne le décomposent qu'à chaud.

Ainsi que les sels suivants du même ordre, le chlorure précipite par le chlorure de platine, le chloromercurate et le dithionate de sodium, par le chromate, le bichromate, le chlorure de potassium, par le chlorure d'ammonium; il ne précipite pas par l'acide hydrofluosilicique, ni par le ferro et le ferricyanure de potassium.

Bromure $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) \text{Br}^2$. — On traite le chlorure par le bromure de potassium ou d'ammonium. Octaèdres microscopiques jaunes.

Iodure $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) \text{I}^2$. — Il se prépare comme le bromure. Poudre cristalline rouge.

Nitrate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) (\text{AzO}^2)^2$. — On traite le chlorure par le nitrate d'ammonium, ou le chlorure roséochromique par l'acide nitrique et le nitrite de sodium. Octaèdres microscopiques jaunes.

Sulfate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) (\text{SO}^4), \text{H}^2\text{O}$. — On triture un mélange de chlorure xanthochromique et de sulfate d'argent avec de l'eau, on filtre et l'on précipite par l'alcool, en opérant à l'abri de la lumière. Précipité jaune, se décomposant à 100°.

Dithionate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) (\text{S}^2\text{O}^6), \text{H}^2\text{O}$. — On précipite un des sels précédents par le dithionate de sodium. Cristaux prismatiques jaunes se déshydratant à 100°.

Chromate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) (\text{CrO}^4)$. — Cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau.

Bichromate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) (\text{Cr}^2\text{O}^7)$. — Poudre cristalline jaune.

Carbonate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) (\text{CO}^3)$. — On triture le chlorure avec de l'eau et du carbonate d'argent, on filtre et l'on traite par l'alcool. Précipité cristallin.

Hydrate. — Le chlorure xanthochromique, trituré avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, donne une solution alcaline, précipitant les métaux de leurs sels et donnant avec les acides les sels décrits ci-dessus.

Cet hydrate décompose les chlorures alcalins en mettant les alcalis en liberté et précipitant du chlorure xanthochromique.

Chloroplatinate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) \text{Cl}^2 (\text{PtCl}^4)$. — Cristaux prismatiques jaunes, insolubles dans l'eau, décomposables par l'acide chlorhydrique chaud.

Chloromercurate $(\text{AzO}^2 \cdot \text{Cr} \cdot 5 \text{AzII}^3) \text{Cl}^2 (\text{HgCl}^2)^2$. — On précipite par le chloromercurate de sodium le chlorure ou le nitrate xanthochromique. Poudre rouge, décomposable par les acides.

⁽¹¹⁷⁾ PETERSEN. Z. ph. Chem. 10-580-1892. — ^(123 a) WERNER. Z. anorg. Chem. 3-267;

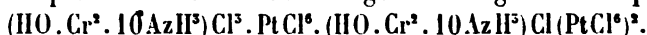
Sels rhodochromiques normaux $(\text{HOCr}^2.10\text{AzH}^3)\text{X}^5$, n aq.

Bromure $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)\text{Br}^5, \text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en dissolvant l'hydrate chromique par l'acide bromhydrique, on réduit par le zinc, et l'on ajoute à la solution de l'ammoniaque et du bromure d'ammonium: on oxyde par un courant d'air; on traite enfin la poudre bleue de sel basique, ainsi obtenue, par un excès d'acide bromhydrique dilué.

Le bromure rhodochromique est une poudre cristalline rouge, perdant une molécule d'eau dans l'air sec, décomposable par la chaleur, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide bromhydrique dilué, le bromure d'ammonium, l'alcool. L'acide bromhydrique le transforme, quand il est dilué et bouillant, en bromure roséochromique; quand il est concentré, et à 100° , en bromure bromopurpuréochromique. Il se dissout dans les alcalis à l'état de bromure rhodochromique basique.

La solution aqueuse précipite par les acides chlorhydrique, bromhydrique, nitrique et hydrofluosilicique, par le bromure de platine, par le bromomercure, le ferro et le ferricyanure, le chromate et le bichromate de potassium, par le dithionate et le pyrophosphate de sodium.

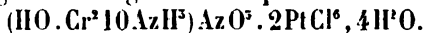
Chlorure $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)\text{Cl}^5. \text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu comme le bromure, ou en traitant une solution aqueuse de ce dernier par l'acide chlorhydrique. Petites aiguilles cramoisies, résistant à la température de 125° , solubles dans l'eau, en donnant une solution précipitable par les chlorures d'or, d'étain, de mercure, par l'oxalate d'ammonium, par le chlorure de platine en fournissant des aiguilles orangées du composé :



Le chlorure rhodochromique, traité par le nitrate d'argent, perd son chlore; par le carbonate d'argent, donne du carbonate rhodochromique: par l'oxyde d'argent, il donne de l'hydrate rhodochromique; par l'acide nitrique, du nitrate.

Iodure $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)\text{I}^5, \text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en ajoutant de l'ammoniaque et de l'iodure d'ammonium à une solution de chrome dans l'acide iodhydrique et en faisant passer un courant d'air dans la masse obtenue. Petits prismes rouge violacé, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide iodhydrique et l'alcool.

Nitrate $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)(\text{AzO}^3)^5$. — Aiguilles rose pâle, décomposables par la chaleur, peu solubles dans l'eau, donnant, avec le chlorure de platine, des aiguilles orangées du composé



Sulfate $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)(\text{SO}^4)^5. 2\text{H}^2\text{O}$. — Il est obtenu par addition d'acide sulfurique et d'alcool à la solution aqueuse du chlorure. Tables quadratiques d'un rouge carmin, peu solubles dans l'eau.

Dithionate $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)(\text{S}^2\text{O}^6)^5. 2\text{H}^2\text{O}$. — Prismes orthorhombiques d'un rouge carmin, presque insolubles dans l'eau.

Chloraurate $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)\text{Cl}^5(\text{AuCl}^4)^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'ob-

tient en ajoutant du chlorure d'or à une solution saturée à froid de chlorure rhodochromique et lavant le précipité à l'alcool. — Belles aiguilles orangées, perdant $2\text{H}^2\text{O}$ à 100° .

Sels rhodochromiques basiques $(\text{HOCr}^2.10\text{AzH}^3).\text{OH}.X^1$. — (Jørgensen) ⁽⁹¹⁸⁾.

Bromure $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3.\text{OH})\text{Br}^4, \text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en opérant comme pour le bromure rhodochromique normal. Il constitue des octaèdres groupés en croix, de couleur bleu sombre, se décomposant surtout par la chaleur, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, dans laquelle il forme du bromure érythrochromique basique.

Chloro-iodure $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3.\text{OH})\text{Cl}^2\text{I}^2$. — Obtenu en ajoutant une solution aqueuse d'iodure d'ammonium à la solution ammoniacale de chlorure rhodochromique normal. Précipité cristallin d'un bleu sombre, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Dithionate $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3.\text{HO})(\text{S}^2\text{O}^6)^2, \text{H}^2\text{O}$. — Il se forme en ajoutant du dithionate de sodium à une solution ammoniacale d'un sel rhodochromique normal. Sel bleu, insoluble dans l'eau et les alcalis, se décomposant lentement.

Hydrate. — Solution bleue obtenue en dissolvant le chlorure rhodochromique normal dans les alcalis; elle précipite par le dithionate, l'hyposulfite, le phosphate et le pyrophosphate de sodium, par le chromate, le ferro- et le ferricyanure de potassium, par l'iodure et le bromure d'ammonium, par le chloroplatinate de sodium aminoniacal, par l'alcool.

Sels érythrochromiques normaux $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)X^5$. — (Jørgensen) ⁽⁹¹⁹⁾.

Nitrate $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)(\text{AzO}^3)^5, \text{H}^2\text{O}$. — Le chlorure rhodochromique, en solution ammoniacale, se transforme, à la longue, en chlorure érythrochromique basique que l'on traite alors par l'acide nitrique.

Le nitrate se présente sous la forme de petits octaèdres d'un rouge cramoisi, instables, assez solubles dans l'eau, dont la solution est aisément décomposable; elle donne avec l'acide nitrique, à l'ébullition, du nitrate roséochromique.

L'azotate érythrochromique est insoluble dans l'alcool, dans l'acide nitrique dilué, soluble dans l'acide nitrique fort, dans l'ammoniaque en donnant un sel basique, et fournit, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué, du chlorure chloropurpuréochromique.

La solution aqueuse précipite par les acides nitrique et sulfurique dilués, chlorhydrique concentré, bromhydrique et hydrofluosilicique; par le chlorure de platine et l'alcool, par le ferro-, le ferricyanure, le bichromate et l'iodure de potassium, par les chloromercures de sodium et de potassium, par le pyrophosphate de sodium.

Bromure $(\text{HO.Cr}^2.10\text{AzH}^3)\text{Br}^5, \text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare comme le nitrate. Aiguilles cramoisies, se transformant à 100° en bromure rhodo-

Pharm. Lieb. 126-115-1865; J. Chem. Soc. 13-252-1875. — ⁽⁹²³⁾; NORDENSEJOLD. Z. anorg.

chromique, très solubles dans l'eau. Avec l'oxyde d'argent, il donne une solution alcaline rouge d'*hydrate érythrochromique*, très instable.

Sulfate $(HO.Cr^3.10AzH^3)^2(SO^4)^3$. — On traite le bromure par l'acide sulfurique et l'alcool. Aiguilles cramoisies, presque insolubles dans l'eau.

Chloro-iodure $(HO.Cr^3.10AzH^3)ClI^4, H^2O$. — Obtenu en traitant par l'iodure de potassium une solution concentrée de chlorure érythrochromique. Petits prismes rouges, se transformant à 100° en chloro-iodure rhodochromique.

Chloroplatinate $(HO.Cr^3, 10AzH^3)(PtCl^6)^3, 10H^2O$. — Précipité chamois, formé d'aiguilles, presque insolubles dans l'eau, obtenu en ajoutant un excès de chlorure de platine et de l'alcool à une solution saturée de nitrate érythrochromique.

Sels érythrochromiques basiques $(HO.Cr^3.10AzH^3.OH)X^3$. — (Jørgensen) ⁽⁹¹⁰⁾.

Bromure $(HO.Cr^3.10AzH^3.OH)Br^4, H^2O$. — On traite par l'alcool la solution ammoniacale de bromure érythrochromique normal. Lamelles brillantes, d'un rouge violacé, très solubles dans l'eau; la solution précipite par le ferro- et le ferricyanure de potassium, par le dithionate et le chloroplatinate de sodium, par le bromure mercurique.

Nitrate $(HO.Cr^3.10AzH^3.OH)(AzO^3)^4, 5,5H^2O$. — Il se prépare comme le sel précédent. Lamelles cramoisies, se décomposant lentement, solubles dans l'eau.

Dithionate $(HO.Cr^3.10AzH^3.OH)(S^2O^6)^3, 2H^2O$. — Aiguilles brillantes, d'un rouge violacé, perdant à 100° 2 molécules d'eau et 2 molécules d'ammoniaque, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau acidulée chlorhydrique, bromhydrique ou nitrique.

Sels lutéochromiques $(Cr.6AzH^3)X^3$. — (Jørgensen) ⁽⁹²¹⁾.

Nitrate $(Cr6AzH^3)(AzO^3)^3$. — On réduit, par l'alcool, une solution chlorhydrique de bichromate de potassium; on y ajoute un mélange d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium; on laisse refroidir dans une atmosphère d'hydrogène; enfin, on précipite par un excès d'alcool. Le chlorure, ainsi obtenu, est dissous dans l'eau et versé dans l'acide nitrique refroidi.

Le nitrate se présente en lamelles brillantes, orangées, du système quadratique, solubles dans 55 à 40 parties d'eau froide, peu solubles dans l'acide nitrique dilué, insolubles dans l'alcool. L'ébullition avec l'eau le décompose. La solution aqueuse précipite par les acides bromhydrique et iodhydrique concentrés, sulfurique dilué, par l'acide hydrofluosilicique, par l'acide chlorhydrique et l'alcool, par les chlorures de platine, d'or, de mercure, par le sulfure d'ammonium alcoolique, par le chloromercurate et le dithionate de sodium, par l'oxalate d'ammonium ammoniacal, par le chromate, le bichromate, le ferro-, le ferri-, le cobalti-, et le chromi-cyanure de potassium, par l'iodure de potassium ioduré.

Chem. 1-155-1892. — ⁽⁹²⁶⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. 45-210-556-571-1892. —

Nitrosulfate (Cr. 6AzH³)(AzO³)(SO⁴). — On précipite la solution aqueuse du nitrate par l'acide sulfurique ou le sulfate d'ammonium. Octaèdres microscopiques, quadratiques, jaunes et brillants.

Chlorure (Cr. 6AzH³)Cl³.H²O. — On le prépare par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool sur le nitrate, ou par la décomposition du chloromercure par l'hydrogène sulfuré. Beaux cristaux jaunes, très solubles dans l'eau, que l'acide chlorhydrique transforme en chlorure chloropurpuréochromique.

Bromure (Cr. 6AzH³).Br³. — On traite la solution saturée de nitrate par l'acide bromhydrique concentré. Lames rhombiques, microscopiques, orangées et brillantes.

Iodure (Cr. 6AzH³)I³. — Il s'obtient par double décomposition entre l'iode de potassium et le nitrate lutéochromique. Lamelles rhombiques, brillantes, jaunes, peu solubles dans l'eau.

Iodosulfate (Cr. 6AzH³)I(SO⁴). — On ajoute un mélange d'iode et de sulfate d'ammonium à une solution ammoniacale de chlorure. Octaèdres microscopiques.

Sulfate (Cr. 6AzH³)(SO⁴)³.5H²O. — Le bromure lutéochromique et l'oxyde d'argent donnent une solution alcaline d'hydrate, qu'on neutralise par l'acide sulfurique et qu'on précipite par l'alcool. Aiguilles jaunes, longues et brillantes, assez solubles dans l'eau.

Orthophosphate (Cr. 6AzH³)(PO⁴).4H²O. — On l'a obtenu par double décomposition. Aiguilles jaunes et brillantes.

Nitrochloroplatinate (Cr. 6AzH³)(AzO³).(PtCl⁶).H²O. — En mélangeant des solutions aqueuses de chlorure de platine et de nitrate lutéochromique, ce composé se précipite à l'état cristallin, jaune orangé, insoluble dans l'alcool.

Chloroplatinates (Cr. 6AzH³)³PtCl⁶.6H²O. — Précipité orangé en tables hexagonales microscopiques, formé en traitant une solution étendue de chlorure par le chloroplatinate de sodium.

— (Cr. 6AzH³)Cl.PtCl⁶. $\frac{5}{3}$ H²O. — Longues aiguilles orangées, formées en ajoutant du chlorure de platine à la solution acide résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chloromercure (Cr. 6AzH³)Cl³.HgCl².

— (Cr³.12AzH³)Cl⁴.PtCl⁶.2H²O. — Ce composé se forme en lavant le sel précédent à l'acide chlorhydrique faible. Lamelles rhombiques, microscopiques, orangées.

Chloromercures (Cr. 6AzH³)Cl³.HgCl². — On ajoute, à une solution aqueuse saturée de nitrate lutéochromique, de l'acide chlorhydrique et du chlorure mercurique. Précipité jaune formé de lamelles et d'octaèdres réguliers.

— (Cr. 6AzH³)Cl³.3HgCl².H²O. — Longues aiguilles de couleur chamois prenant naissance en dissolvant le sel précédent dans une solution bouillante de chlorure mercurique.

⁽²⁷⁾ MORLAND. J. Soc. Quart. 13-352; An. Chem. Pharm. Lieb. 126-115-1863. — ⁽²⁸⁾ JÉR-

Bromoplatinate $(Cr^2.12AzH^3)^3PtBr^6, 4H^2O$. — On mélange des solutions étendues de bromure lutéochromique et de bromoplatinate de sodium. Précipité rouge cinabre, en lamelles microscopiques.

Sulfochloroplatinate $(Cr^2.12AzH^3)(SO^4)^3PtCl^6$. — On l'obtient par l'addition de chlorure de platine à une solution de nitrate lutéochromique dans l'acide sulfurique. Précipité orangé, formé de lamelles hexagonales.

Oxalate $(Cr^2.12AzH^3)(C^2O^4)^3, 4H^2O$. — On traite par l'oxalate d'ammonium une solution ammoniacale de nitrate lutéochromique. Précipité cristallin jaune.

Pyrophosphate sodico-lutéochromique $(Cr^2.12AzH^3)(P^2O^7)^3Na, 23H^2O$. — On ajoute du pyrophosphate de sodium et de l'ammoniaque à une solution étendue de nitrate lutéochromique. Lamelles hexagonales, microscopiques, jaunes et soyeuses.

Ferricyanure $(Cr.6AzH^3)Fe(CAz)^6$. — Aiguilles microscopiques, obtenues par double décomposition.

Cobalticyanure $(Cr.6AzH^3)Co(CAz)^6$. — Prismes microscopiques jaunes.

Chromicyanure $(Cr.6AzH^3)Cr(CAz)^6$. — Il se prépare par double décomposition entre le chromicyanure de potassium et le nitrate lutéochromique. Longues aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau.

Composés rhodosochromiques $(HO)^3(Cr^2.6AzH^3)X^3$.

Chlorure $(HO)^3(Cr^2.6AzH^3)Cl^3$. — Ce sel, qui sert à préparer tous les autres, se produit par la transformation du chlorure lutéochromique. Si l'on abandonne un mélange de chlorure chromeux, de sel ammoniac et d'ammoniaque à lui-même dans un vase clos, le chlorure lutéochromique se transforme lentement en chlorure rhodosochromique suivant l'équation

$$2(Cr^2.6AzH^3)Cl^3 + 5H^2O = (HO)^3(Cr^2.6AzH^3)Cl^3 + 5AzH^3Cl + 5AzH^3.$$

Après décantation, les cristaux du sel sont séparés du chlorure d'ammonium par des lavages successifs avec un peu d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis avec l'acide chlorhydrique étendu (1 : 5) enfin débarrassés d'acide par l'alcool. On purifie par dissolution dans l'eau faiblement chlorhydrique, on précipite par le sel ammoniac et on lave comme précédemment.

Ce sel se présente en prismes rhomboédriques microscopiques, rouge cramoisi et transparents (Jørgensen) ⁽⁹²²⁾.

Son poids moléculaire, calculé, correspond à 564,5; il a été trouvé égal à 556 (Petersen) ⁽⁹²³⁾. A l'ébullition, ce sel dépose de l'hydrate chromique. L'acide bromhydrique, le bromure et l'iode d'ammonium, l'hyposulfite de sodium, l'acide fluosilicique, les chlorures de platine et de mercure, et beaucoup d'autres sels précipitent le chlorure rhodosochromique.

Bromure $(HO)^3(Cr^2.6AzH^3)Br^3.2H^2O$ et **Iodure** $(HO)^3(Cr^2.6AzH^3)I^3.2H^2O$.

— Ces deux sels cramoisis sont moins solubles que le chlorure.

Chloroplatinate $(\text{HO})^2(\text{Cr}^3 \cdot 6 \text{AzH}^3)\text{Cl} \cdot \text{PtCl}^6 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se précipite par l'action du chlorure de platine sur le chlorure, en aiguilles rouge pâle.

Sulfate $[(\text{HO})^2(\text{Cr}^3 \cdot 6 \text{AzH}^3)]^2 \cdot 3\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par l'action du chlorure sur le sulfate d'ammoniaque sous la forme d'un précipité rouge cramoisi.

Sulfate acide $[(\text{HO})^2(\text{Cr}^3 \cdot 6 \text{AzH}^3)]^2 \cdot \text{SO}^4 \cdot \text{SO}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme par l'addition d'acide sulfurique et d'alcool sur le chlorure.

Chromate $[(\text{HO})^2(\text{Cr}^3 \cdot 6 \text{AzH}^3)]^2 \cdot 5\text{CrO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — C'est un précipité rouge brun produit par l'action d'un chromate sur le chlorure.

Persulfure $[(\text{HO})^2(\text{Cr}^3 \cdot 6 \text{AzH}^3)]^2 \cdot \text{S}^{11} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par l'action du sulfure d'ammonium sulfuré sur les chlorures sous forme d'un précipité jaune confusément cristallisé.

Sulfocyanates des bases chromammoniiées. — Aux composés chromammoniiés précédents, se rattachent les sels déjà décrits comme sulfocyanates et engendrés par l'action du sulfocyanate d'ammonium sur le bichromate de potassium. L'un d'eux, d'abord décrit par Morland ⁽⁹²⁷⁾, est un sulfocyanate $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, un autre a été préparé par Reinecke ⁽⁹²⁸⁾ : c'est un sulfocyanate double ammoniacal, $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3 \cdot \text{SCAz} \cdot \text{AzH}^4$. Nordenskjöld ⁽⁹²⁹⁾ et Christensen ⁽⁹³⁰⁾ ont repris l'étude de ces composés.

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3 \cdot \text{SCAzK}$. — Ce sel a été préparé (Reinecke) par digestion du sel ammoniacal avec la potasse, ou par l'action du chlorure de potassium en solution concentrée sur la solution chaude du sel ammoniacal (Christensen).

Écailles brillantes ou petits hexaèdres, peu solubles dans l'eau.

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3 \cdot \text{SCAz} \cdot \text{AzH}^4$ (Reinecke). — Ce composé se forme en même temps que le sel de Morland par l'action du bichromate de potasse pulvérisé (40 gr.) sur le sulfocyanate d'ammonium (200 gr.) par petites portions et en agitant. On lave la masse obtenue jusqu'à ce que l'eau de lavage soit rouge, il reste un mélange des deux sels. On lave à l'eau froide. Le sel de Morland est plus soluble, le sel de Reinecke est précipité de sa solution par le sel ammoniac en solution concentrée.

Il se forme des lamelles brillantes, rouges. Avec la plupart des sels métalliques précipitables par l'hydrogène sulfuré, on obtient les sels correspondants insolubles.

De même les sels d'amines et d'alcaloïdes donnent des précipités insolubles : aussi ce sel a été proposé pour les recherches des alcaloïdes (Christensen).

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3 \cdot \text{SCAzKa}$. — Il se prépare comme le sel de potassium.

— $[\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3]^2 \cdot [\text{SCAz}]^2 \cdot \text{Ba}$. — On l'obtient par l'action du chlo-

rare de baryum sur le sel ammoniacal, sous la forme d'écaillés brillantes rouges.

— $(\text{CrAzH}^3)^2(\text{SCAz})^3(\text{SCAz})^2\text{Hg}$. — Précipité amorphe rouge clair obtenu avec le chlorure mercurique et le sel ammoniacal.

— $\text{Cr}(\text{AzH}^3)^2(\text{SCAz})^3\text{H}^2\text{O}$. — C'est le sel de Morland; il s'obtient en même temps que le sel de Reinecke qui est enlevé par l'eau froide. En dissolvant ensuite dans l'eau bouillante, on a, après refroidissement, le sel cristallisé, que l'on purifie en faisant recristalliser dans l'alcool. Lamelles microscopiques. Le sel de Morland, dissous à chaud dans l'ammoniaque étendue, se transforme en sel de Reinecke précipitable par la solution de sel ammoniac.

D'après Christensen, la formule attribuée à ce sel serait inexacte, elle correspondrait à $\text{Cr}(\text{SCAz})^5.4\text{AzH}^3.\text{SCAzAzH}^4$ et rattacherait ce corps au chlorure purpuréochromique $\text{CrCl}^3, 5\text{AzH}^3$ dans lequel Cl^3 serait remplacé par $(\text{SCAz})^3$ et un AzH^3 par $\text{SCAz}.\text{AzH}^4$. On aurait ainsi un sulfocyanate double d'ammonium et de chromététramine. Le même auteur compare l'acide du sel de Reinecke au chlorure chromique tétrammonié $\text{CrCl}^3.4\text{AzH}^3$ et sa formule serait $\text{Cr}(\text{SCAz})^3.2\text{AzH}^3.\text{SCAzH}.\text{H}^2\text{O}$ dans laquelle SCAzH et H^2O remplacent deux molécules d'ammoniaque.

ALEXANDRE HÉBERT,

Chef-adjoint des travaux chimiques
à l'École Centrale.

MOLYBDÈNE $\text{Mo} = 96$

État naturel. — Les minerais les plus importants sont le sulfure de molybdène MoS_2 , ou *molybdénite*, et le molybdate de plomb MoO_4Pb , ou *mélinose*.

La molybdénite se rencontre en Norvège, en Saxe, en Corse, dans les terrains anciens, sous forme de masses lamellaires. Le molybdate de plomb forme des couches en filons dans les terrains supérieurs des calcaires de transition (Bleiberg, Forstenkirchen, Garmisch, etc.). La molybdénite peut s'oxyder à l'air et se trouver associée à de l'acide molybdique (*molybdite*); on trouve ce minerai au Tyrol, en Suède, au Chili, etc. Outre ces deux minerais principaux, on rencontre encore : un oxyde bleu formé par un molybdate d'oxyde molybdique (*ilsemannite*), du molybdate d'urane (*molybdurane*), du molybdate de fer (*molybdoferrite*), du molybdate de fer et de cobalt (*pétéraïte*). Les scories ferrugineuses, provenant de la production de certaines fontes, et ces fontes elles-mêmes peuvent contenir du molybdène (Wöhler) ⁽¹⁾. Les scories des mines de cuivre de Mansfeld renferment de 9 à 28 pour 100 de molybdène (Heine) ⁽²⁾. On a trouvé également du molybdène dans certaines eaux minérales (Mazade) ⁽³⁾.

Historique. — On donnait autrefois le nom de molybdène à des minerais colorés en gris de plomb et ressemblant à du graphite. Cronstedt distingua le premier le graphite du sulfure de molybdène (*molybdänglanz*); en 1778, Scheele ⁽⁴⁾, en grillant ce minerai analogue au graphite, obtint une terre acide et volatile à haute température; c'était l'anhydride molybdique. Le molybdène métallique, contenu dans cette terre, a été isolé en masse assez grande par Hjelm ⁽⁵⁾, chimiste suédois, en 1790. Depuis, un grand nombre de chimistes, Berzélius, Svanberg et Struve, Bromstrand, Rammelsberg, Debray, Moissan, Guichard, Péchard, Muthmann, etc., ont fait de nombreuses recherches sur ce métal et ses composés.

Préparation. — Pour avoir du molybdène métallique, on réduit un de ses oxydes soit par l'hydrogène, soit par le charbon, ce dernier réducteur étant de beaucoup le plus pratique depuis l'emploi du four électrique. La réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène, réalisée déjà par Wöhler ⁽⁶⁾ et Rammelsberg ⁽⁷⁾, a été employée par Debray ⁽⁸⁾ pour obtenir du molybdène pur et pour fixer le poids atomique de ce métal. L'anhydride molybdique doit d'abord être purifié par sublimation

⁽¹⁾ WÖHLER. Mineral analysen. Göttingen 167 et 170-1855. — ⁽²⁾ HEINE. J. prakt. Chem. (1)-9-204-1834. — ⁽³⁾ MAZADE. C. R. 32-685-1851. — ⁽⁴⁾ SCHEELÉ. Kongl. Vet. Akad. Handl. 247-1778. — ⁽⁵⁾ HJELM. Vet. Akad. Handl. 50-81-1790. — ⁽⁶⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb.

dans un tube de platine, la porcelaine introduisant dans le sublimé de la silice et de l'alumine. L'anhydride sublimé est très volumineux; pour le rendre compact, on le dissout dans l'ammoniaque, et le molybdate obtenu, calciné, laisse un acide dense et exempt d'oxydes inférieurs. On transforme l'oxyde volatil en oxyde rouge fixe, en le réduisant par l'hydrogène à la plus basse température possible dans un tube de verre; on achève la réduction dans un tube de porcelaine vernissée, à très haute température et en prolongeant l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. Le molybdène, attaquant la porcelaine à cette température, l'oxyde devra être renfermé dans une nacelle de platine protégée elle-même de la porcelaine par une lame de platine. L'hydrogène, employé dans cette préparation, devait être pur et exempt d'oxygène, et la réduction ne pouvait être considérée comme complète qu'à la température du ramollissement de la porcelaine. D'après Meyer et Haas⁽⁹⁾ et Liechti et Kempe⁽¹⁰⁾, la température de réduction n'a pas besoin d'être aussi élevée^(15, 14, 15 et 16) si l'on prend la précaution d'éliminer, par un courant d'acide chlorhydrique, les oxydes non réduits; d'après Van der Berghe⁽¹¹⁾ et Guichard⁽¹¹⁾, cette purification ne s'effectue nullement. Guichard⁽¹¹⁾ a montré que la réduction totale du trioxyde ou du bioxyde en métal était possible, à partir de 500°.

Wöhler et Uslar⁽¹⁷⁾ ont isolé le molybdène en réduisant au rouge, dans un tube de verre, des chlorures de molybdène par l'hydrogène; le métal se dépose alors sur les parois du tube sous forme de miroir brillant couleur d'acier clair et pouvant être détaché et laminé. Van der Pfordten⁽¹⁸⁾ recommande la réduction, par l'hydrogène, du sulfure MoS² ou MoS³ dans un creuset de Rose. Férée⁽²⁴⁾ a obtenu un molybdène très actif par distillation de l'amalgame préparé en électrolysant l'acide molybdique dissous dans l'acide chlorhydrique, avec cathode de mercure.

Actuellement, on prépare plus facilement le molybdène en employant le charbon comme réducteur. En réduisant par du charbon des oxydes de molybdène dans des creusets brasqués, Hjelm⁽¹⁹⁾ et Bucholz⁽²⁰⁾ avaient obtenu de cette façon des culots arrondis de molybdène fondu, mais le métal contenait de 4 à 5 pour 100 de charbon⁽²¹⁾. Longlin⁽²²⁾ a pu également préparer du molybdène en chauffant 2 parties d'acide molybdique avec 5 parties de cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine luté et renfermé dans un deuxième creuset de porcelaine, l'intervalle étant rempli de noir animal. Stavenhagen a indiqué la réduction de

94-255-1855. — (7) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 127-284-1866. — (8) DEBRAY. C. R. 66-732-1868. — (9) MEYER et HAAS. Ber. Chem. Gesell. 6-991-1875. — (10) LIECHTI et KEMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 169-544-1875. — (11) GUICHARD. An. Ch. Ph. (7)-23-507 1901. — (12) VAN DER BERGHE. B. Ac. Belg. (5)-30-327-1895. — (13) SVANBERG et STRUVE. J. prakt. Chem. (1)-44-502-1848. — (14) RAMMELSBURG. J. prakt. Chem. (1)-97-174-1866. — (15) SABATIER et SENDERENS. B. Soc. Ch. (5)-7-503-1892. — (16) MOISSAN. An. Ch. Ph. (5)-24-1490-1880. — (17) WÖHLER et USLAR. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-256-1855. — (18) VON DER PFORDTEN. Ber. Chem. Gesell. 17-752-1884. — (19) HJELM. Vet. Akad. Handl. 280-1788. — (20) BUCHOLZ. Vet. Akad. Handl. 145-1825. — (21) DEBRAY. C. R. 46-1098-1858. — (22) LONGLIN. Am. J. Sc. (2)-45-31-1843. — (23) STAVENHAGEN. Ber. Chem.

l'anhydride molybdique par l'aluminium additionné d'air liquide. Le rendement est faible à cause de la volatilité de l'oxyde⁽²⁵⁾.

Préparation du molybdène au four électrique⁽²⁴⁾. — Pour préparer le molybdène, Moissan calcine d'abord du molybdate d'ammonium dans un creuset en terre réfractaire; on obtient ainsi une poudre dense, d'un gris violacé, formée en grande partie de bioxyde. On mélange 10 parties de cet oxyde de molybdène avec 1 partie de charbon de sucre; la poudre est tassée dans un creuset de charbon et soumise à l'action calorifique de l'arc, de manière à éviter de fondre complètement le métal et à laisser une couche solide au contact du creuset qui, sans cette précaution, serait attaqué par le molybdène liquide. Le courant employé est de 800 ampères et 60 volts, et l'opération se fait en 6 minutes. Si la réduction dure plus longtemps, le molybdène fond, attaque le creuset, et l'on obtient une fonte de couleur grise, dure et cassante. On a pu ainsi, en une seule opération, obtenir et couler un lingot de fonte de 10 kilogrammes. Cette fonte, chauffée pendant plusieurs heures dans une brasque de bioxyde de molybdène, s'affine superficiellement.

En réduisant au four électrique de Moissan la molybdénite par le charbon, Guichard⁽²⁵⁾ a obtenu directement une fonte de molybdène exempte de soufre et ne renfermant d'autre impureté qu'un peu de fer.

Propriétés physiques. — Le molybdène pur est un métal blanc aussi malléable que le fer; il se lime et se polit avec facilité, et se forge à chaud; il ne raye ni le quartz, ni le verre (Moissan). Obtenu par la réduction des oxydes ou des sulfures par l'hydrogène, c'est une poudre grise qui prend, par la pression, l'éclat métallique. Debray⁽⁷⁾ considérait ce métal comme infusible; d'après lui, il ne fondait, à haute température, dans un creuset de charbon que parce qu'il se carburait. Moissan⁽²⁴⁾ l'obtient fondu au four électrique. Il a pour densité 9,01 (Moissan)⁽⁴⁾. Les échantillons préparés antérieurement avaient pour densité : 8,56 Longhlin⁽²²⁾, 8,62 Bucholz⁽²⁰⁾ et 7,5 Hjelm⁽¹⁹⁾, nombres inférieurs à celui que Moissan a obtenu avec du molybdène pur. Sa chaleur spécifique est 0,0722 Regnauld⁽²⁶⁾ ou 0,072 à 93°, 0,074 à 281° et 0,072 à 444° (Defacqz et Guichard)⁽²⁷⁾. Le spectre du molybdène a été étudié par Thalen^(27a) Lockyer^(27b), Exner et Haschek^(27c). Par l'observation des spectres fournis par le molybdène et les métaux voisins, Hasselberg^(27d) a pu déterminer les nombreuses lignes du spectre du molybdène et éliminer les raies étrangères.

Propriétés chimiques. — Le fluor attaque le molybdène pulvérisé et donne un fluorure volatil sans incandescence. Le chlore l'attaque au rouge sombre sans incandescence et le brome au rouge cerise. L'iode est sans action sur le molybdène (Moissan) (Guichard).

Le molybdène pur ne s'oxyde pas sensiblement à l'air au-dessous du

Gesell. 32-5065-1899. — (24) MOISSAN, C. R. 116-1225-1895; 120-1520-1895. — (25) GUICHARD, C. R. 122-1270-1896. — (26) REGNAULT, AN. Ch. Ph. (2)-73-49-1840. — (27) DEFACQZ et GUICHARD.

rouge sombre, et l'on peut le conserver plusieurs jours sans altération dans l'eau ordinaire. Chauffé vers 600°, il se recouvre d'une pellicule irisée, comme le fait l'acier, et donne de l'anhydride molybdique qui se volatilise lentement. Un fragment de molybdène, chauffé dans un tube de porcelaine incliné sur une grille à analyse, fournit dans la partie supérieure du tube un feutrage de cristaux d'anhydride molybdique. Au chalumeau oxydrique, le molybdène brûle sans fondre en donnant des fumées d'acide molybdique et un oxyde bleu fusible. Chauffé dans un courant d'oxygène, il prend feu entre 500° et 600°, et la combustion se continue d'elle-même. Le chlorate de potassium en fusion attaque violemment le molybdène, qui brûle avec flamme en répandant des fumées d'anhydride molybdique. L'azotate de potassium fondu l'attaque avec moins de violence et donne un molybdate de potassium. Un mélange de molybdène en poudre et d'oxyde puce de plomb, chauffé dans un tube à essai, produit un très grand dégagement de chaleur et de lumière (Moissan).

Le molybdène, chauffé dans un courant de vapeur d'eau, donne d'abord du bioxyde, puis de l'anhydride molybdique (Regnault) ⁽²⁷⁻²⁸⁾: à 800°, dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, il y a transformation du métal en bioxyde lorsque la tension de la vapeur d'eau dans ce mélange est supérieure à 550^{mm}, la pression totale étant 760^{mm} (Guichard).

Le soufre n'agit pas sur le molybdène à 440°, mais l'hydrogène sulfuré à 1200° le transforme en sulfure gris bleuté, amorphe, ayant les propriétés du sulfure naturel et laissant une trace noire sur le papier (Moissan).

Le molybdène est insoluble dans les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique étendus. Un mélange, à parties égales d'acide fluorhydrique et azotique, l'attaque avec énergie; il se produit un liquide rose qui ne tarde pas à se prendre en gelée (Moissan). Le molybdène est soluble dans l'acide azotique, l'eau de chlore et dans la potasse en fusion. L'acide sulfurique concentré l'attaque à 160° et donne une dissolution verte qui devient bleue et enfin incolore, et contient alors l'oxyde; en même temps, il se dégage du gaz sulfureux (Muthmann) ⁽²⁹⁾. Le molybdène, obtenu par réduction de l'oxyde, ne se combine pas, à haute température, à l'hydrogène et à l'azote. Au rouge vif, il décompose l'ammoniac en azote et hydrogène (Tuttle) ⁽³¹⁾. Le phosphore ne se combine pas au molybdène. Chauffé dans un courant de gaz carbonique, le métal donne de l'anhydride molybdique et de l'oxyde de carbone, et inversement l'oxyde de carbone peut réduire l'anhydride molybdique (Vanderberghe) ⁽³²⁾. Le molybdène se volatilise entre 150° et 200° dans un courant de chlorure de carbonyle (Smith et Oberholzer) ⁽³³⁾. Le bore s'unit au molybdène à la température du four électrique et donne un culot fondu, gris fer, renfermant des géodes tapis-

An. Ch. Ph. (7) **24**-139-1901. — ^(27 a) THALEN. Novata acta Soc. Upsal. **414**-1868. — ^(27 b) LOCKYER. Proc. Roy. Soc. **27**-1878. — ^(27 c) EXNER et HASCHKE. Sitz. Akad. Wien. **104**-1895. — ^(27 d) HASSELBERG. Kon. sv. vet. Acad. Hand. **36**-1902. — ⁽²⁸⁾ GUICHARD. C. R. **134**-998-1900. — ⁽²⁹⁾ RÉGNAULT. An. Ch. Ph. (2) **62**-556-1856. — ⁽³⁰⁾ MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **238**-151-1887. — ⁽³¹⁾ TUTTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-285-1857. — ⁽³²⁾ VANDERBERGHE. Z. anorg. Chem. **11**-597-1796. ⁽³³⁾ SMITH et OBERHOLZER. Z. anorg. Chem.

sées d'aiguilles prismatiques. Dans les mêmes conditions, le silicium donne un siliciure cristallisé, infusible au chalumeau oxyhydrique (Moissan).

Le molybdène décompose les solutions ammoniacales de sels d'argent et le chlorure d'or avec mise en liberté du métal; il transforme le sublimé corrosif en calomel; mais il ne décompose pas les sels de plomb, de bismuth et de cadmium (Smith)⁽³⁶⁾.

Dans l'électrolyse d'une solution chlorhydrique d'acide molybdique avec cathode de mercure, on obtient un amalgame duquel on retire, par distillation, une forme très active du molybdène. Ce métal rougit dans un courant de gaz sulfureux ou de peroxyde d'azote et, dans ce dernier cas, il se produit un nitrite de molybdène (Féréé)⁽³⁴⁾.

Le molybdène peut se combiner au carbone et donner une fonte que l'on prépare avec facilité au four électrique (Moissan)⁽³⁵⁾. Cette fonte a pour densité 8.6 à 8.9, suivant sa teneur en carbone. Quand elle est saturée de carbone, elle est beaucoup plus fusible que le métal; elle est grise et cassante. A 2,5 pour 100 de carbone, elle devient blanche, est difficile à briser et présente tous les caractères du molybdène étudié par Debray⁽²¹⁾. Elle peut dissoudre du carbone et l'abandonner par refroidissement à l'état de graphite. La fonte grise est très dure; elle raye l'acier et le quartz; elle fond facilement en donnant un liquide mobile que l'on peut couler, et, en même temps, une partie du molybdène brûle en donnant des étincelles brillantes et des fumées d'acide molybdique. Dans la préparation de la fonte, si l'on emploie un excès de charbon, on peut obtenir des prismes allongés du carbure défini Mo³C (Moissan).

Le molybdène pur, chauffé dans un creuset à 1500°, au milieu d'une masse de poudre de charbon se cimente; sa dureté augmente: il peut rayer le verre. Chauffé à 500° et refroidi brusquement il se trempe, devient cassant, et peut rayer le quartz. Inversement une fonte de molybdène, chauffée dans une brasque de bioxyde de molybdène, s'affine et prend les propriétés physiques du métal. Cette propriété des fontes de molybdène permettra peut-être de les utiliser au lieu des ferromanganèses dans la métallurgie du fer. Le molybdène aurait le double avantage de donner un oxyde volatil qui brasserait la masse métallique et de laisser un métal ayant les mêmes propriétés mécaniques que le fer (Moissan)⁽³⁵⁾.

Caractères et analyse. — On peut reconnaître de petites quantités de molybdène métallique en chauffant la substance à essayer dans un tube à essai avec un peu de perchlorure de phosphore. Il se forme des fumées rougeâtres de chlorure et d'oxychlorure de molybdène qui se condensent en un anneau brun plus ou moins foncé. Cet anneau abandonné quelques minutes à l'air humide prend une couleur bleu intense, due à la formation probable d'oxyde bleu (Moissan)⁽³⁵⁾. (Voy. *Propriétés des molybdates*, page 704.) Le dosage du molybdène métallique s'opère

Chem. 5-65-1894. — ⁽³⁴⁾ FÉRÉÉ. C. R. 122-755-1896. — ⁽³⁵⁾ MOISSAN. Le four électrique, 1^{re} édition 227-1897. — ⁽³⁶⁾ SMITH, CHILESOTTI et ROZZI. Gazz. Chim. Ital. 35-228-1905 — ⁽³⁷⁾ SMITH.

toujours en transformant le métal en acide molybdique et dosant ce dernier soit à l'état d'oxyde MoO_3 , soit à l'état d'anhydride molybdique comme on le verra à propos de l'anhydride molybdique, soit à l'état de molybdate de plomb (Chatard). Chilesotti et Rozzi ont indiqué un procédé électrolytique de séparation^(35a).

Poids atomique. — Pendant longtemps le poids atomique adopté pour le molybdène était 92. Dumas⁽³⁷⁾, le premier, en réduisant l'anhydride molybdique par l'hydrogène à haute température, a obtenu le nombre 96 comme moyenne de cinq expériences faites sur des échantillons purs d'anhydride molybdique et ce nombre a été confirmé par des expériences postérieures. Debray⁽⁸⁾, par la même méthode, et s'entourant de toutes les précautions indiquées dans la préparation du métal, a obtenu le nombre 95,96. Le tableau ci-joint indique les résultats obtenus par les différents expérimentateurs et les méthodes employées.

Svanberg et Struve ⁽³⁶⁾	Transformation de MoO_3 en MoO^2	88,8
—	Mo^2O^3 en MoO^2	90,5
Dumas ⁽³⁷⁾	MoO_3 en Mo	95,65
Debray ⁽⁸⁾	—	95,96
Rammelsberg ⁽³⁸⁾	—	96,18
Debray ⁽⁸⁾	MoO_3 en MoO^2 Ag ²	95,78
Von Meyer ⁽³⁹⁾	MoCl^2 en MoS^2	95,75
—	MoCl^2 en AgCl	96,04
Rose ⁽⁴⁰⁾	MoO^2Cl^2 en AgCl	99,4
—	MoS^2 en AgCl	95,0
Berlin ⁽⁴¹⁾	$\text{AzH}^4\text{Mo}^2\text{O}^{17} + 3\text{H}^2\text{O}$ en MoO_3	91,98
Berzélius ⁽⁴²⁾	MoO^4Pb en $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$	95,21

Un dernier travail de Smith et Maas⁽⁴³⁾ a donné le nombre 96,087 obtenu en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur le molybdate de sodium MoO^2Na^2 et pesant l'acide molybdique obtenu. Le nombre adopté par la commission internationale des poids atomique est 96.

FLUORURES DE MOLYBDÈNE

Le fluor attaque à froid le molybdène pulvérisé et donne un fluorure volatil (Moissan). Les combinaisons du fluor et du molybdène ont été peu étudiées : on connaît surtout les oxyfluorures et leurs sels doubles.

Les petits cristaux violets qui proviennent de l'évaporation des eaux mères de l'oxyfluorure $\text{MoOF}^2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}^2\text{O}$ correspondent peut-être à la formule MoF^3 . En dissolvant l'acide molybdique dans l'acide fluorhydrique, Berzélius⁽⁴⁴⁾ obtenait une dissolution de laquelle il précipitait un corps blanc floconneux ou cristallisé, par l'addition d'un fluorure alcalin et qu'il admettait être un fluorure.

La dissolution de l'hydrate de bioxyde de molybdène dans l'acide fluorhydrique donne, par concentration, de petits cristaux noirs, solubles

Z. anorg. Chem. 1-360-1892. — (37) DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-142-1859. — (38) RAMMELSBURG. Ber. Chem. Gesell. 9-1577-1876. — (39) VON MEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 169-360-1875. — (40) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 40-400-1837. — (41) BERLIN. J. prakt. Chem. (1)-49-444-1850. — (42) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 8-23-1826. — (43) SMITH et MAAS. Z. anorg. Chem. 5-280-1894. — (44) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 9-369-1827. — (45) MAURO et PANEBIASCO.

dans l'eau avec une couleur rouge. Cette dissolution qui précipitait par les fluorures alcalins contiendrait le fluorure MoF^6 (Berzélius) ⁽⁴⁴⁾. En dissolvant l'oxyde MoO_3 dans des solutions étendues de fluorhydrate de fluorure de potassium ou concentrées de fluorhydrate d'ammonium, on obtient des dissolutions rouges qui laissent déposer des cristaux d'un rouge brun du fluorure MoF^4 (Mauro et Panebianco) ⁽⁴⁵⁾.

DICHLORE DE MOLYBDÈNE $\text{MoCl}_2 = 166,9$ (Mo : 57,51 ; Cl : 42,48)

ou chlorure de chloromolybdène $\text{Cl}^4\text{Mo}^3\text{Cl}^2$ ⁽⁴⁶⁾

Ce composé a été préparé par Blomstrand en faisant passer un courant de gaz carbonique sur du trichlorure chauffé à haute température; il se produit du tétrachlorure volatil et le bichlorure reste dans la nacelle qui sert à l'opération. Il faut dans cette préparation éviter l'accès de l'air ou de l'humidité. Il y a intérêt à partager le produit dans plusieurs nacelles sur lesquelles on fait passer un courant lent de gaz carbonique; la première nacelle contient un oxychlorure que l'on peut enlever avec de l'acide azotique très étendu (Liechi et Kempe) ⁽⁴⁸⁾. Ce corps se produit également en même temps que du trichlorure en chauffant à plusieurs reprises du molybdène avec du chlorure mercurique ou en faisant passer sur du molybdène chauffé un courant de gaz carbonique mélangé à un peu de chlore. On en obtient aussi dans la préparation du pentachlorure.

Le bichlorure de molybdène est amorphe, jaune, inaltérable à l'air et difficile à volatiliser. Chauffé à l'air, il donne des fumées blanches, se transforme en oxyde noir, puis en anhydride molybdique. Il est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent et le laissent déposer par évaporation sous forme d'une masse amorphe. Les hydracides, l'acide sulfurique concentré le dissolvent également; l'acide azotique le dissout très peu. L'ammoniaque à chaud le dissout un peu et le transforme en une poudre riche en azote. La potasse et la soude étendues le dissolvent avec une couleur jaune; les alcalis concentrés le décomposent à l'ébullition en donnant un oxyde hydraté. La dissolution jaune, obtenue par les alcalis étendus abandonnée à l'air laisse déposer l'hydrate $\text{Mo}^3\text{Cl}^4(\text{OH})^2$ de chloromolybdène par suite de la présence du gaz carbonique. Les acides faibles tels que l'acide acétique précipitent ce même hydrate. Les acides forts donnent dans ces conditions les sels de chloromolybdène. Les acides bromhydrique ou iodhydrique réagissant, sur le bichlorure, peuvent remplacer deux atomes de chlore par deux de brome ou bien deux d'iode. Tous ces composés contiennent 4 atomes de chlore non précipitables par l'azotate d'argent, ce qui indique pour ce composé la formule $(\text{Cl}^4\text{Mo}^3)\text{Cl}^2$ ⁽⁴⁶⁾, formule qui a été vérifiée par l'ébullioscopie (Muthmann et Nagel) ⁽⁴⁷⁾. L'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité avec le bichlorure en dissolution acide, mais le détruit en solution alcaline. Le ferrocyanure de potassium ne donne pas de précipité.

Ber. Chem. Gesell. 15-2510-1882. — ⁽⁴⁶⁾ BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. (1)-77-96-1850; 82-

[PÉCHARD.]

Hydrates de bichlorure de molybdène $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$

— Ce sont des écailles minces, jaunes, obtenues par la dissolution du bichlorure dans l'acide chlorhydrique très étendu. La dissolution, abandonnée à elle-même, laisse déposer l'hydrate (Blomstrand) ⁽⁴⁶⁾.

— $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — La dissolution de bichlorure dans l'acide chlorhydrique étendu, évaporée au bain-marie, laisse déposer de fines aiguilles ou de beaux prismes de cet hydrate, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions aqueuses laissent facilement déposer l'hydrate à $3\text{H}^2\text{O}$. Par cristallisation dans l'eau chaude on obtient un troisième hydrate à $4,5\text{H}^2\text{O}$ en aiguilles peu solubles (Liechti et Kempe) ⁽⁴⁸⁾.

Trichlorure de molybdène MoCl^3 . — Il se produit quand on chauffe légèrement le pentachlorure soit dans l'hydrogène (Blomstrand) ⁽⁴⁶⁾, soit avec le métal. On chauffe à 250° le pentachlorure, dans le tube même où on l'a préparé, pendant qu'on fait passer un courant d'hydrogène sec; le pentachlorure qui reste peut être enlevé par sublimation. On peut encore l'obtenir en chauffant le pentachlorure à 250° dans un courant de gaz carbonique ne contenant pas d'air; il se produit des vapeurs abondantes qui forment un amas cristallin dans les parties froides du tube. Cet amas chauffé avec précaution donne le chlorure bien pur par une sorte de distillation fractionnée.

Le trichlorure de molybdène a l'aspect du phosphore rouge. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Chauffé à l'air, il donne d'abondantes fumées blanches, puis brunes, et enfin d'un beau bleu foncé, et il reste un résidu de bichlorure impur. Il est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; à l'ébullition l'eau le décompose et donne une dissolution brune de laquelle la soude précipite en hydrate brun. Les alcalis le décomposent avec production de sesquioxyde; l'ammoniaque agit peu à froid, mais à chaud, donne une combinaison contenant de l'azote.

L'acide chlorhydrique ne le dissout pas, même à l'ébullition; l'acide azotique l'attaque rapidement, surtout à chaud. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur bleue qui devient verte quand on chauffe cette dissolution ou quand on l'étend d'eau (Liechti et Kempe) ⁽⁴⁸⁾.

Hydrate de trichlorure de molybdène. — Le liquide brun que l'on obtient en dissolvant l'hydrate molybdique dans l'acide chlorhydrique laisse déposer une masse amorphe d'hydrate soluble en grande partie dans l'eau. Cet hydrate desséché dans le vide, laisse une poudre noire d'oxychlorure insoluble dans l'eau.

Tétrachlorure de molybdène MoCl^4 . — Berzélius a préparé ce composé par l'action du chlore sur le molybdène à une température peu élevée. Blomstrand ⁽⁴⁹⁾ l'obtenait en chauffant dans un courant de

425-1861. — ⁽⁴⁷⁾ MUTHMANN et NAGEL. Ber. Chem. Gesell. **31**-2009 et 1836-1898. — ⁽⁴⁸⁾ LIECHTI et KEMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. **469**-534-1875. — ⁽⁴⁹⁾ BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. **71**-457-1857. — ⁽⁵⁰⁾ DEBRAY. C. R. **46**-1008-1858. — ⁽⁵¹⁾ LIECHTI et KEMPE. An. Chem.

chlore, soit le mélange de MoO^3 avec du charbon, soit le sulfure MoS^2 . Plus tard, Debray⁽⁵⁰⁾ le prépara par l'action du chlore sur le molybdène, mais lui attribua la formule MoCl^5 en déterminant sa composition et sa densité. Ce n'est qu'en 1875 que Liechti et Kempe⁽⁵¹⁾ établirent l'existence des deux chlorures MoCl^4 et MoCl^5 . Il est donc difficile de savoir auquel de ces deux chlorures se rapportent les travaux anciens.

Le tétrachlorure s'obtient en chauffant le trichlorure au rouge sombre dans un courant de gaz carbonique sec. $2\text{MoCl}^3 = \text{MoCl}^4 + \text{MoCl}^5$. Les vapeurs de tétrachlorure sont entraînées par le courant de gaz et recueillies dans un large tube de verre. Poudre cristallisée d'une façon confuse, s'altérant facilement à l'air; dans l'acide carbonique sec, elle ne se conserve pas, aussi n'est-elle pas volatile dans ce gaz sans décomposition. Ce chlorure semble se décomposer spontanément en MoCl^4 et MoCl^5 . Chauffé à l'air, il donne les composés MoO^2Cl^3 et MoO^3 . 2HCl , et il se dégage du chlore et de l'acide chlorhydrique. Au contact d'une petite quantité d'eau, il fait entendre un sifflement et donne une dissolution bleue instable. L'alcool et l'éther agissent de même. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration d'un bleu verdâtre qui devient jaune brun quand on l'étend d'eau. Berzélius décrit comme hydrate de tétrachlorure la matière amorphe, facilement oxydable à l'air et soluble dans l'eau qu'il obtient en évaporant la dissolution de l'hydrate de bioxyde de molybdène dans l'acide chlorhydrique.

PENTACHLORURE DE MOLYBDÈNE $\text{MoCl}^5 = 275,25$ (Mo : 35,13; Cl : 64,86).

Ce chlorure est celui que l'on obtient le plus facilement. C'est Debray⁽⁸⁾ qui a établi sa composition. Pour le préparer, on chauffe du molybdène bien exempt d'oxydes dans des nacelles contenues dans un tube de verre; on fait passer dans ce tube un courant de chlore bien exempt d'oxygène, en chauffant très légèrement, car le pentachlorure peut se dissocier⁽⁵¹⁾. Il se produit une incandescence et il se dégage une vapeur rouge qui se condense dans les parties froides sous forme de paillettes cristallines. A la fin de l'opération, on enlève l'excès de chlore par un courant de gaz carbonique, ou mieux, on scelle aux deux extrémités la portion du tube qui renferme le chlorure et on le conserve ainsi dans une atmosphère de chlore.

Il est avantageux de remplacer le métal de réduction par de la fonte de molybdène préparée au four électrique (Moissan).

On peut encore l'obtenir par l'action du molybdène sur le pentachlorure de phosphore (Ehrenfeld)⁽⁵²⁾.

Le pentachlorure de molybdène se présente en cristaux noirs; ils ont quelquefois une couleur d'un vert mousse quand ils renferment de l'oxychlorure MoO^2Cl^3 . Il fond à 194° et bout à 268° , en donnant des vapeurs rouges. DV à 350° : 9,40 à 9,55 (DV théorique : 9,47). Il donne avec l'eau une dissolution rouge sans dégagement de gaz, et avec l'acide

Pharm. Lieb. 169-351-1875. — ⁽⁵²⁾ EHRENFELD. J. Am. Chem. Soc. 3-81-1899. — ⁽⁵³⁾ NORDENSKJÖLD. Ber. Chem. Gesell. 34-1572-1901. — ⁽⁵³⁾ BLONSTRAND. J. prakt. Chem.

chlorhydrique une solution verte, et la dissolution contient du tétrachlorure hydraté, de l'acide molybdique et de l'acide chlorhydrique⁽⁴¹⁾ ou bien de l'oxychlorure MoCl^3 et de l'acide chlorhydrique^(52 a). Par oxydation à l'air de cette solution aqueuse, il se forme de l'acide molybdique qui déplace peu à peu l'acide chlorhydrique pour donner de l'oxyde bleu. Ce déplacement peut être total si l'on chasse l'acide chlorhydrique par évaporation (Guichard). Les alcalis donnent avec la dissolution du pentachlorure de l'hydrate de bioxyde et un molybdate. Il est soluble dans l'alcool et l'éther avec une coloration verte. A l'air, il s'oxyde un peu en donnant de petites quantités d'oxychlorures. L'acide azotique le dissout sans coloration et l'acide sulfurique avec une coloration bleu verdâtre.

Bibromure de molybdène ou *bromure de bromomolybdène* $(\text{Br}^1\text{Mo}^3)\text{Br}^2$ ⁽⁵³⁾. — Cette formule⁽⁴⁷⁾ a été fixée par l'ébullioscopie. Ce composé s'obtient en chauffant le tribromure MoBr^3 . Blomstrand⁽⁵²⁾ le prépare en chauffant fortement du molybdène dans la vapeur de brome. Le bibromure non volatil se trouve mélangé à du molybdène métallique que l'on sépare par lévigation. On l'obtient encore mieux en faisant passer sur du molybdène chauffé un courant de gaz carbonique entraînant des vapeurs de brome (Atterberg)⁽⁵⁴⁾.

Le bromure Mo^3Br^6 est une masse jaune rougeâtre, stable sous l'action de la chaleur, insoluble dans l'eau et les acides ainsi que dans l'eau régale. Les alcalis étendus et bouillants le dissolvent avec formation d'hydrate de bromomolybdène; les alcalis concentrés le décomposent.

Tribromure de molybdène MoBr^3 . — On obtient ce tribromure en faisant passer de la vapeur de brome sur du molybdène chauffé modérément ou sur un mélange d'oxyde MoO^3 et de charbon. Il se produit de petites quantités d'oxybromure; ensuite se sublime le tribromure sous forme d'aiguilles vert noir, enchevêtrées et bouchant facilement le tube. En même temps il se produit du tétrabromure qui est beaucoup plus volatil et que l'on peut séparer. Le tribromure est insoluble dans l'eau, dans les acides et les alcalis étendus. Les alcalis concentrés le décomposent et donnent l'hydrate $\text{Mo}^3\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ de couleur rouille (Blomstrand)⁽⁵²⁾. Chauffé, le tribromure est difficile à sublimer, car il se décompose en partie en bibromure et brome.

Tétabromure de molybdène MoBr^4 . — Il se produit dans la préparation du tribromure. Il est formé d'aiguilles noires, fusibles, se décomposant en partie par sublimation en bibromure et brome. Il est déliquescant et se dissout dans l'eau en donnant une dissolution jaune brun d'où les alcalis précipitent l'hydrate $\text{Mo}^3\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵²⁾ (Blomstrand).

Fluobromure de molybdène $\text{Mo}^3\text{Br}^4\text{F}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu par l'acide fluorhydrique et l'hydrate de bromomolybdène sous forme d'une poudre jaune insoluble.

77-89-1859; 82-437-1861. — ⁽⁵⁴⁾ ATTERBERG. Jahresb. 25-260-1872. — ⁽⁵⁵⁾ BERZÉLIUS.

Chlorobromures de molybdène $\text{Mo}^3\text{Cl}^4\text{Br}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce bromure de chloromolybdène s'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur le chlorure de chloromolybdène. Ce sont des écailles minces, insolubles dans l'eau et les acides étendus (Blomstrand) ⁽⁴⁶⁾.

— $\text{Mo}^3\text{Cl}^4\text{Br}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu comme le précédent par évaporation rapide; il est peu soluble dans l'eau qui le détruit peu à peu, soluble dans l'alcool et l'éther. La décomposition, par l'eau, donne l'hydrate $\text{Mo}^3\text{Cl}^4\text{BrOH} + 2\text{H}^2\text{O}$.

Au bromomolybdène (Mo^3Br^4) peut également correspondre un chlorure de formule : $\text{Mo}^3\text{Br}^4\text{Cl}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate $\text{Mo}^3\text{Br}^4(\text{OH})^2$. C'est une poudre jaune, lourde, qui se détruit lentement par ébullition avec l'eau.

Iodures de molybdène. — L'iode n'agit pas sur le molybdène; en dissolvant le sesquioxyde et le bioxyde de molybdène dans l'acide iodhydrique, Berzélius ⁽⁵⁵⁾ a obtenu des dissolutions rouges qui, par évaporation, laissent un résidu cristallisé. Ces combinaisons n'ont pas encore été étudiées. Guichard a décrit un biodure anhydre. Par l'action en tube scellé à 100° de l'acide iodhydrique liquéfié sur le pentachlorure on obtient des cristaux noirs qui ont probablement pour formule MoI^4 (Guichard) ⁽⁵⁷⁾.

Biodure de molybdène MoI^4 . — Guichard prépare cet iodure en faisant passer un courant d'acide iodhydrique gazeux sur le pentachlorure, vers le rouge sombre. C'est une poudre brune amorphe, de densité 4,3, oxydable à chaud et lentement décomposée par l'eau bouillante ⁽⁵⁶⁾.

Chloriodures et bromiodures de molybdène $\text{Mo}^3\text{Cl}^4\text{I}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par l'action de l'acide iodhydrique sur le chlorure ou l'hydrate correspondant à chaud; on a ainsi un précipité d'écailles cristallisées (Blomstrand) ⁽⁴⁶⁾.

— $\text{Mo}^3\text{Cl}^4\text{I}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare comme le précédent; par l'évaporation on obtient des prismes donnant avec l'eau chaude un précipité ne contenant plus d'iode (Blomstrand) ⁽⁴⁶⁾.

Par l'action de l'acide iodhydrique sur l'hydrate de bromomolybdène, on obtient un iodobromure combiné à l'hydrate : $\text{Mo}^3\text{Br}^4\text{I}^2 + \text{Mo}^3\text{Br}^4(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Mo}^3\text{Br}^4\text{I}(\text{OH}) + 4\text{H}^2\text{O}$.

Oxydes de molybdène. — Le molybdène donne avec l'oxygène toute une série de composés parmi lesquels les plus importants sont l'anhydride molybdique MoO_3 , le bioxyde MoO_2 et le sesquioxyde. Ces oxydes ont la propriété de se combiner entre eux pour donner un oxyde salin bleu connu sous le nom de bleu de molybdène. Le trioxyde est connu sous forme anhydre et hydrathée. Le bioxyde anhydre est facile à obtenir. Le

bioxyde hydraté n'est pas complètement étudié. Le sesquioxyde n'est connu que sous forme d'hydrate.

La potasse concentrée réagit sur le chlorure de chloromolybdène ou le bromure analogue et donne un précipité noir qui était considéré par Blomstrand comme l'hydrate de protoxyde de molybdène⁽⁵⁸⁾. Muthmann et Nagel ont montré qu'il se forme réellement du sesquioxyde⁽⁴⁷⁾.

Berlin⁽⁶⁷⁾ et Muthmann⁽⁶⁸⁾ pensaient obtenir un corps ayant pour formule Mo^5O^{12} en calcinant du molybdate d'ammoniaque. Buff⁽¹²⁶⁾ croyait obtenir l'oxyde Mo^3O^8 par électrolyse de l'acide molybdique fondu; mais Guichard⁽⁶⁴⁾ a montré que tous ces corps étaient du bioxyde impur.

On a encore décrit les composés Mo^5O^{11} , oxyde à éclat métallique obtenu en chauffant l'acide molybdique avec l'iode de potassium et l'oxyde Mo^5O^{14} qui serait la formule de l'Ilsemannite⁽¹²⁸⁾, mais tous ces oxydes ainsi que l'oxyde Mo^3O^8 ont une existence des plus douteuses.

Nous citerons aussi un oxyde intermédiaire $\text{Mo}^5\text{O}^7 = 2\text{Mo}^3\text{O}^5, \text{MoO}$ qui a été décrit par von der Pfordten. Ce degré d'oxydation s'obtient par une réduction aussi complète que possible, au moyen du zinc, d'une solution chlorhydrique ou sulfurique d'un molybdate alcalin. La dissolution devient jaune, verte, rouge puis rouge brun. Cette dernière coloration, qui correspond à la réduction la plus avancée, est difficile à obtenir. Il convient d'employer une dissolution d'acide chlorhydrique à 27 pour 100. Cet oxyde se transforme à l'air et donne Mo^3O^5 ⁽⁷²⁾. Le permanganate de potassium le transforme en acide molybdique.

SESQUIOXYDE DE MOLYBDÈNE

Cet oxyde a été décrit par Berzélius comme étant le protoxyde⁽⁵⁹⁾; Blomstrand⁽⁶⁰⁾ et Rammelsberg⁽⁶¹⁾ ont fait connaître sa véritable composition.

D'après Svanberg et Struve, l'anhydride molybdique chauffé dans un courant d'hydrogène à haute température donne du sesquioxyde⁽⁶²⁾. D'après Muthmann l'oxyde obtenu est MoO^2 ⁽⁶¹⁾ ou d'abord l'oxyde violet Mo^5O^{12} ⁽⁶⁵⁾.

Des recherches récentes de Guichard⁽⁶⁴⁾ montrent que, à 470° la réduction conduit au bioxyde sans s'arrêter à des oxydes inférieurs; au-dessus de 470° le bioxyde se transforme en métal sans donner le sesquioxyde. Par oxydation du molybdène par la vapeur d'eau, on ne peut obtenir le sesquioxyde et de même par un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, on n'obtient pas d'autres oxydes que le bioxyde et le trioxyde. Si l'on dessèche l'hydrate dans le vide, on obtient une masse noire, insoluble dans les acides, dont la composition ne correspond pas à la formule Mo^3O^5 . Cet oxyde ne semble donc pas exister à l'état anhydre et n'est connu qu'à l'état d'hydrate⁽⁶⁴⁾.

An. Ch. Ph. (7)-23-565-1901. — (58) BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. (1)-77-91-1859. — (59) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 6-569-1826. — (60) BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. 71-456-1857. — (61) RAMMELBERG. J. prakt. Chem. (1)-97-174-1866. — (62) SVANBERG et STRUVE. J. prakt. Chem. 44-257-1848. — (63) MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 238-108-1887. —

Dans la déshydratation de l'hydrate, ce dernier prend feu dans le vide au rouge naissant et produit une vive déflagration. Par digestion de l'anhydride molybdique fondu ou sublimé avec de l'acide chlorhydrique et du zinc, on obtient une masse noire, devenant d'un jaune laiton au soleil, soluble dans l'acide sulfurique concentré et plus oxydable à l'air que l'hydrate; ce corps se transforme en oxyde bleu, insoluble dans l'eau quand on le chauffe à l'air à une faible température.

L'hydrate fut obtenu par Berzélius⁽⁵⁹⁾ en dissolvant un molybdate alcalin dans une petite quantité d'eau, versant dans la liqueur de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se redissolve et ajoutant du zinc distillé; la liqueur devient bleue, brune puis noire et contient du chlorure de zinc et du chlorure de molybdène. On verse dans la liqueur la quantité d'ammoniaque nécessaire pour précipiter seulement l'oxyde de molybdène qu'on lave à l'eau ammoniacale, puis à l'eau distillée. On enlève les dernières traces d'oxyde de zinc en lavant le précipité avec de l'acide chlorhydrique très étendu (Blomstrand)⁽⁶⁰⁾. L'oxyde bien lavé est desséché entre du papier à filtrer puis dans le vide sec. Le précipité d'abord noir, devient de plus en plus clair en s'oxydant dans les lavages. On peut également l'obtenir exempt de zinc en versant sur du mercure une dissolution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique ajoutant de l'amalgame de sodium peu riche en métal alcalin et précipitant par l'ammoniaque le sesquioxyde de molybdène. On peut également obtenir cet hydrate par électrolyse d'une dissolution de molybdate d'ammoniaque en solution neutre, faiblement alcaline ou acide^(65 et 66). Blomstrand⁽⁶⁰⁾ a obtenu le même hydrate par l'action de la potasse sur le trichlorure de molybdène. L'acide molybdique en solution chlorhydrique est également transformé en sel de sesquioxyde par le cuivre (Rammelsberg)⁽⁶⁴⁾. Les analyses de ce corps sont peu concordantes, la réduction de l'acide molybdique conduit à une perte de 16 à 17,61 pour 100 d'oxygène^(65 et 67).

L'hydrate est un précipité noir amorphe qui, par oxydation lente à l'air, devient rouge brun. Il perd de l'eau dans le vide et devient pyrophorique. Difficilement soluble dans les acides en donnant des solutions noires et opaques; insoluble dans la potasse et le carbonate de potassium, mais soluble dans un excès de carbonate d'ammonium. Il réagit lentement sur l'azotate d'argent avec séparation d'argent métallique (Isambert)⁽⁶⁸⁾.

SELS DE SESQUIOXYDE DE MOLYBDÈNE. — Les sels produits par la dissolution de l'hydrate dans les acides sont d'un gris foncé ou noirs: leurs dissolutions sont noires ou de couleur pourpre. Ils sont peu altérables à l'air, de sorte que l'on peut évaporer leurs dissolutions. L'hydrogène sulfuré en précipite lentement un sulfure brun; les alcalis et les carbonates

⁽⁶⁴⁾ GUICHARD. *Ann. Ch. Ph.* (7)-23-504-1901. — ⁽⁶⁵⁾ SMITH. *Ber. Chem. Gesell.* 13-751-1880. — ⁽⁶⁶⁾ SMITH et HOSKINSON. *Am. Chem. J.* 7-90-1885. — ⁽⁶⁷⁾ KOBELL. *J. prakt. Chem.* (1)-41-158-1847. — ⁽⁶⁸⁾ ISAMBERT. *C. R.* 80-1087-1875. — ⁽⁶⁹⁾ GOOCH et PULMANN. *Z. anorg. Chem.*

alcalins, sauf le carbonate d'ammonium, en précipitent l'hydrate de sesquioxyde. Le chlorure, l'iodure, le fluorure, l'azotate et le sulfate sont solubles. Un sulfate basique et un tartrate double de potassium sont peu solubles. Les autres sels tels que le phosphate, l'arséniate, l'oxalate, le ferro et ferricyanure sont insolubles et sont obtenus à l'état de précipités par double décomposition.

En réduisant un molybdate en solution chlorhydrique par du zinc ou de l'acide iodhydrique (Gooch et Pulmann) ⁽⁶⁹⁾, on obtient du sesquioxyde de molybdène en solution chlorhydrique qui peut être décolorée par le permanganate de potassium, d'où un procédé de dosage de l'acide molybdique (Pisani) (Rammelsberg) ⁽⁷⁰⁻⁷¹⁾.

BIOXYDE DE MOLYBDÈNE $\text{Mo O}_2 = 128$ (No : 75; O : 25)

Cet oxyde se produit dans un grand nombre de circonstances, telles que l'oxydation du molybdène ou du sesquioxyde; la réduction de l'acide molybdique ou du molybdate mercurieux par l'hydrogène ⁽⁷⁰⁾ ou par un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique ⁽⁷²⁾ donne également le bioxyde. Svanberg et Struve ⁽⁷⁴⁾, en réduisant pendant plusieurs heures au rouge vif du trimolybdate de sodium ou de potassium par l'hydrogène et lavant à l'eau pour enlever le molybdate neutre formé, Ullick ⁽⁷⁵⁾ en fondant 3 p. de trimolybdate de sodium avec 1 p. de zinc et lavant successivement à la potasse et à l'acide chlorhydrique, ont obtenu le bioxyde sous forme d'une poudre brune brillante. Le produit, ainsi préparé pouvait contenir du molybdate de zinc (Muthmann) ⁽⁷⁶⁾. On peut encore obtenir ce bioxyde par la calcination du molybdate d'ammoniaque. En chauffant à fusion dans un creuset de porcelaine pendant quelques secondes un mélange de 8 gr. de molybdate d'ammoniaque, 14 gr. de carbonate de potassium et 7 gr. d'anhydride borique, et épuisant à l'eau, on obtient le bioxyde ⁽⁷⁴⁾. C'est par un procédé analogue que Berzélius ⁽⁷⁷⁾ obtenait cet oxyde en chauffant rapidement un mélange de molybdate de sodium sec et de chlorure d'ammonium et lavant à l'eau bouillante la masse refroidie. Le bioxyde obtenu par ces derniers procédés (emploi de sels ammoniacaux) contient toujours de l'azote ⁽⁷⁸⁻⁷⁹⁾.

On obtient encore le bioxyde de molybdène en calcinant un mélange d'anhydride molybdique et de molybdate d'ammoniaque. Après calcination, on débarrasse le produit de l'excès d'anhydride molybdique par des lavages à l'ammoniaque. Berlin ⁽⁸⁰⁾ obtenait ainsi le composé Mo^5O_8 . Uhrlaub ⁽⁸¹⁾ ayant montré que cet oxyde contenait de l'azote, Muthmann ⁽⁸²⁾ fit suivre les lavages ammoniacaux par des lavages à l'acide chlorhydrique

29-355-1902. — ⁽⁷⁰⁾ PISANI. C. R. 59-301-1864. — ⁽⁷¹⁾ RAMMELSBURG. Z. anal. Chem. 5-205-1866. — ⁽⁷²⁾ VON DER PFORDTEN. Ber. Chem. Gesell. 15-1925-1882. — ⁽⁷³⁾ DEBRAT. C. R. 45-1020-1857. — ⁽⁷⁴⁾ SVANBERG et STRUVE. J. prakt. Chem. 14-301-1838. — ⁽⁷⁵⁾ ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-227-1867. — ⁽⁷⁶⁾ MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 238-114-1887. — ⁽⁷⁷⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie 4-384-1847. — ⁽⁷⁸⁾ UHRLAUB. Jahrb. 10-197-1857. — ⁽⁷⁹⁾ TUTTLE. Jahrb. 10-194-1857. — ⁽⁸⁰⁾ BERLIN. J. prakt. Chem. (1)-49-444-

et attribua au corps ainsi obtenu la formule Mo^5O^{12} . En lavant le produit de la calcination par de la soude et de l'acide chlorhydrique pour le purifier complètement, on arrive, d'après Guichard, à préparer du bioxyde cristallisé et pur ⁽⁶⁴⁾.

L'électrolyse de l'acide molybdique fondu donne un produit auquel Buff ⁽¹⁰⁷⁾ attribuait la formule Mo^3O^8 et qui est en réalité le bioxyde cristallisé et pur (Guichard) ⁽⁶⁴⁾.

Le bioxyde de molybdène cristallise en prismes quadratiques d'un bleu violet à reflets de cuivre quand il est préparé à partir du molybdate d'ammoniaque (Bucholz). $D = 5,666$; il conduit l'électricité et est insoluble dans l'eau et dans la potasse bouillante.

La potasse fondue l'oxyde lentement à l'abri de l'air avec dégagement d'hydrogène.

L'acide chlorhydrique bouillant ne le dissout pas; l'acide azotique l'oxyde rapidement et le transforme en acide molybdique. Le chlore le transforme en oxychlorure. Le bioxyde de molybdène réduit les solutions ammoniacales des sels d'argent, mais pas les solutions des sels de cuivre et de mercure (Smith et Skinn) ⁽⁶⁵⁾.

HYDRATE DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE

Il a été obtenu par Berzélius ⁽⁷⁷⁾ en faisant digérer une solution acide d'acide molybdique avec du molybdène en poudre jusqu'à ce que la liqueur bleu foncé ait pris une couleur rouge et précipitant par l'ammoniaque.

Berzélius l'obtenait également en précipitant par l'ammoniaque une dissolution de pentachlorure de molybdène. Muthmann ⁽⁶⁵⁾ en faisant digérer du molybdène métallique avec de l'acide sulfurique, a obtenu seulement un oxyde bleu, mais qui par les alcalis laisse l'hydrate et un molybdate qui se dissout. On peut encore préparer facilement cet hydrate : 1° en électrolysant une dissolution sulfurique ou oxalique d'un molybdate et précipitant par l'ammoniaque la liqueur rouge pourpre ainsi obtenue ; 2° en chauffant avec de l'iodure de potassium une dissolution chlorhydrique d'un molybdate alcalin; la liqueur devient bleue puis d'un beau rouge avec mise en liberté d'iode qui se volatilise. On précipite de cette liqueur l'hydrate (Pécharde) ⁽⁶⁵⁾ au moyen de l'ammoniaque.

L'hydrate de bioxyde de molybdène possède la couleur rouille de l'hydrate ferrique et peut être confondu avec ce dernier. Le sulfocyanate de potassium donne avec les sels correspondants la même coloration pourpre qu'avec les sels ferriques ⁽⁶⁶⁾. Cet hydrate est soluble dans l'eau, mais s'en sépare en présence des sels. Sa dissolution présente tous les caractères des colloïdes. Ce fait est important dans la préparation de l'hy-

1850. — ⁽⁶¹⁾ UHRLAUB. An. Ph. Chem. Pogg. 101-605-1857. — ⁽⁶²⁾ MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 238-117-1887. — ⁽⁶³⁾ SMITH et SKINN. Z. anorg. Chem. 7-47-1894. — ⁽⁶⁴⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 127-290-1866. — ⁽⁶⁵⁾ PÉCHARDE. C. R. 118-804-1894. —

drate; il faut laver d'abord le précipité avec du chlorure d'ammonium puis avec de l'alcool qui n'en dissout que très peu⁽⁸⁷⁾. Les lavages à l'eau pure donnent rapidement une dissolution rose qui est acide au tournesol et se coagule par addition de chlorure d'ammonium. Évaporée à l'air, la solution rose se prend d'abord en gelée et donne finalement un hydrate brun foncé et insoluble dans l'eau, tandis que le précipité obtenu en coagulant la dissolution est soluble. L'hydrate molybdique est insoluble dans la potasse, peu soluble dans le carbonate de potassium, plus facilement dans le bicarbonate. Le carbonate d'ammonium le dissout facilement et le laisse déposer sans altération à l'ébullition. L'hydrate humide se recouvre rapidement à l'air d'une couche d'oxyde bleu.

Un hydrate $2\text{MoO}^3 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$ serait précipité en vert olive par l'action de la potasse concentrée sur le sel $\text{Mo}^3\text{S}^3\text{O}^4\text{AzH}^4\text{H}$ (Krüss)⁽⁸⁸⁾.

D'après les recherches de Peter Klason⁽⁸⁹⁾, les solutions rouges de molybdène obtenues par réduction de l'acide molybdique correspondraient au degré d'oxydation Mo^2O^5 et l'hydrate rouge précipité par les alcalis serait un hydrate $\text{M}^2\text{O}^5\text{5H}^2\text{O}$ qui n'a pu être obtenu complètement pur. Dans l'acide carbonique, à chaud, cet hydrate laisserait l'oxyde anhydre Mo^2O^5 .

SELS DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE. — L'oxyde anhydre est insoluble dans les acides, mais on peut dissoudre l'hydrate ou encore mieux attaquer le molybdène par l'acide dont on veut préparer le sel et ajouter par petites portions de l'acide azotique jusqu'à ce que la couleur bleu foncé disparaisse pour faire place à la coloration rouge. Les sels ainsi obtenus sont noirs quand ils sont anhydres; hydratés, ils sont rouge brun. En solution très acide ils sont verts. Il ont une saveur âcre, légèrement acide et à arrière-goût métallique. Les dissolutions chauffées à l'air s'oxydent et bleuissent. L'hydrogène sulfuré donne un précipité brun de sulfure. Les alcalis les précipitent à l'état d'hydrate; les carbonates alcalins les précipitent également, mais le précipité se redissout dans un excès. Le chlorure, le sulfate, le fluosilicate sont des corps amorphes et solubles dans l'eau. On connaît le fluorure cristallisé; le fluorure double de potassium est peu soluble: le borate, l'arséniate, le ferrocyanure sont des précipités insolubles. Les sels donnent avec les molybdates l'oxyde bleu, avec les tungstates une liqueur rouge.

ANHYDRIDE MOLYBDIQUE $\text{MoO}^3 = 144$ (Mo: 66,66; O: 53,33)

C'est le composé le plus important du molybdène. Il se forme, dans l'oxydation du molybdène, des oxydes ou des sulfures de molybdène à l'air ou par l'acide azotique. Il se produit en lames minces par calcination du sel ammoniacal à l'air⁽⁹⁰⁾ ou en calcinant ce sel dans un creuset de platine traversé par un courant d'oxygène (Muthmann)⁽⁹¹⁾. Lorsqu'on

⁽⁸⁶⁾ SKEY. B. Soc. Chem. 10-50-1868. — ⁽⁸⁷⁾ MUTHMANN. Ber. Chem. Gesell. 20-989-1887. — ⁽⁸⁸⁾ KRÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 225-20-1884. — ⁽⁸⁹⁾ KLASON. Ber. Chem. Gesell.

essaie de l'obtenir en traitant un molybdate par un acide, on obtient toujours un molybdate très acide, peu soluble. On le produit encore par calcination du molybdate de mercure $\text{MoO}^4\text{Hg} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. C'est à partir des composés naturels, molybdénite et molybdate de plomb que l'on prépare cet oxyde qui sert de point de départ à la production de tous les composés du molybdène.

Préparation à partir de la molybdénite. — Le grillage du sulfure de molybdène permet de préparer l'anhydride molybdique. C'est ainsi que Berzélius et Wöhler⁽⁹²⁾ ont préparé de l'anhydride molybdique impur. Brunner⁽⁹³⁾ est arrivé le premier à préparer d'assez grandes quantités d'anhydride molybdique par ce procédé : le sulfure de molybdène mélangé à du sable est chauffé dans des capsules plates en fer. On dissout dans l'ammoniaque l'acide formé et on recommence l'opération sur le résidu insoluble. La matière dissoute est débarrassée du cuivre par le sulfure d'ammonium, on filtre et on fait cristalliser le sel ammoniacal. Svanberg et Struve⁽⁹⁴⁾ ont employé le procédé suivant qui donne un corps très pur. Le sulfure, réduit en poudre fine, est grillé et l'anhydride molybdique formé est dissous dans l'ammoniaque; pour éliminer les impuretés (alumine, acide phosphorique, oxyde de cuivre, etc.), on ajoute à la dissolution un excès de carbonate de potassium et on évapore à sec. La matière reprise par l'eau abandonne de l'alumine; il reste une dissolution de sulfate, de molybdate, de carbonate et de phosphate de potassium que l'on évapore de nouveau à sec; le résidu est calciné dans un creuset avec le double de son poids de soufre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de soufre. Le mélange, lavé à l'eau chaude, laisse du sulfure de molybdène pur qu'il suffit d'oxyder soit par l'acide azotique, soit par grillage.

Préparation à partir du molybdate de plomb. — On purifie d'abord le minerai par l'acide chlorhydrique étendu, puis on fait digérer avec l'acide concentré qui sépare du chlorure de plomb; on enlève encore du plomb par l'acide sulfurique et la matière oxydée par un peu d'acide azotique est évaporée à sec. On reprend par l'ammoniaque qui précipite de l'alumine, de l'oxyde de fer et du plomb; on achève la purification par le sulfure d'ammonium et on fait cristalliser le molybdate que l'on calcine à l'air pour avoir l'anhydride⁽⁹⁵⁾. Le procédé d'Elbers⁽⁹⁶⁾ permet d'opérer sur une grande quantité de minerai : ce dernier, finement pulvérisé, est attaqué par l'acide sulfurique concentré dans une capsule de fer ou de porcelaine jusqu'à ce que la matière se dissolve. La dissolution refroidie est additionnée d'eau qui précipite le sulfate de plomb; le liquide filtré est évaporé pour chasser l'acide sulfurique et l'anhydride molybdique se dépose sous forme d'un précipité blanc. On peut encore

34-148-1901. — ⁽⁹⁰⁾ ULLIK. An. Ch. Pharm. Lieb. 144-205-1867. — ⁽⁹¹⁾ MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 238-117-1887. — ⁽⁹²⁾ WÖHLER. Jahrb. 9-574-1856. — ⁽⁹³⁾ BRUNNER. Jahrb. 11-156-1858. — ⁽⁹⁴⁾ SVANBERG et STRUVE. J. prakt. Chem. 44-257-1848. — ⁽⁹⁵⁾ ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-205-1867. — ⁽⁹⁶⁾ ELBERS. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-215-

attaquer le minerai par l'acide azotique⁽⁹⁷⁾. Christl⁽⁹⁸⁾ retire également l'acide molybdique en fondant dans un creuset de fer le minerai pulvérisé avec son poids de carbonate de sodium. Le plomb se sépare à l'état d'oxyde et on obtient du molybdate de sodium qu'on dissout dans l'eau et qu'on évapore à sec en présence d'acide azotique. L'oxyde de plomb peut, dans cette opération, attaquer le creuset; on effectue cette fusion dans un creuset de Hesse et on ajoute du tartre calciné pour que le plomb se sépare à l'état métallique. On peut également chauffer le molybdate de sodium formé avec du chlorure d'ammonium et oxyder le bioxyde recueilli après des lavages à l'eau (Delffs)⁽⁹⁷⁾.

D'autres méthodes ont été également employées qui seront indiquées rapidement : attaque par un courant de chlore d'un mélange de minerai en poudre et de noir de fumée; en reprenant par un alcali, on obtient un molybate que l'on décompose par l'acide azotique⁽⁹⁹⁻¹⁰⁰⁾. Fusion du minerai avec du foie de soufre (Wittstein)⁽¹⁰¹⁾. Attaque du minerai par un mélange de soufre et de potasse ou d'ammoniaque (Möhler)⁽¹⁰²⁾. Un très bon procédé pour retirer l'anhydride molybdique (Debray)⁽¹⁰³⁾ consiste à laver le minerai pulvérisé avec de l'acide chlorhydrique étendu; la matière lavée est mise en suspension dans de l'ammoniac et on fait passer dans la liqueur légèrement chauffée un courant d'hydrogène sulfuré, en ayant soin d'agiter la masse. La liqueur devient rouge pourpre; on la filtre et on soumet le résidu au même traitement. La dissolution de sulfomolybdate d'ammonium ainsi obtenu est alors décomposée par l'acide chlorhydrique qui dépose tout le molybdène à l'état de sulfure brun. Le précipité bien lavé et séché à basse température est alors calciné violemment dans un double creuset dont l'intervalle est garni de poussière de charbon. Cette calcination, qui a l'avantage de volatiliser les sulfures étrangers, transforme en bisulfure le trisulfure de molybdène. Ce sulfure est transformé par l'acide nitrique en anhydride molybdique que l'on sature par de l'ammoniac; on fait cristalliser plusieurs fois le molybdate et on le calcine à l'air.

Propriétés. — L'anhydride molybdique est une poudre blanche, analogue au talc, et jaune citron à chaud; il fond au rouge en un liquide brun et se prend par refroidissement en une masse cristalline radiée; il se sublime déjà à la température de fusion et les vapeurs se condensent en prismes orthorhombiques (Nordenskiöld)⁽¹⁰⁴⁾ très allongés. Sa densité est 4,5⁽¹⁰⁵⁾, celle du corps fondu est, à 21°, 4,59⁽¹⁰⁶⁻¹⁰⁷⁾. À l'état fondu, il peut être électrolysé⁽¹⁰⁸⁾ et donne le bioxyde cristallisé (Guichard)^(108a). Il se dissout dans 570 parties d'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude. Sa dissolution rougit le tournesol et brunit le curcuma (Müller)⁽¹⁰⁹⁾.

1852. — ⁽⁹⁷⁾ DELFFS. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-450-1832. — ⁽⁹⁸⁾ Christl. Polyt. J. Dingler **124**-598-1851. — ⁽⁹⁹⁾ BUCHNER et MAHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **83**-320-1853. — ⁽¹⁰⁰⁾ WICK. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-45-1861. — ⁽¹⁰¹⁾ WITTSTEIN. Jahresh. **5**-571-1852. — ⁽¹⁰²⁾ WICK. An. Chem. Pharm. Lieb. **95**-374-1855. — ⁽¹⁰³⁾ DEBRAY. C. R. **46**-1098-1858. — ⁽¹⁰⁴⁾ NORDENSKIÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-160-1864. — ⁽¹⁰⁶⁾ EGGERTS. J. prakt. Chem. **79**-498-

L'anhydride molybdique se dissout dans les acides, mais après calcination il n'est plus soluble que dans le tartre bouillant ou le bisulfate de potassium fondu. Fraîchement préparé, il se dissout facilement même dans les acides borique, chromique et oxalique. Ces dissolutions ne sont pas des sels correspondant à l'oxyde MoO_3 , mais constituent des acides complexes très nombreux et très intéressants. Les alcalis dissolvent l'anhydride molybdique même calciné et donnent des molybdates. L'hydrogène réduit l'anhydride molybdique à l'état de bioxyde puis de métal, sans donner d'autre oxyde (Guichard). L'hydrogène sulfuré le transforme à chaud en sulfure MoS_2 . L'ammoniac donne des combinaisons contenant de l'azote. L'acide chlorhydrique gazeux le transforme en chlorhydrate $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$. Chauffé avec des chlorures métalliques, il donne MoO_3Cl ⁽¹¹⁰⁾. Les oxydes azoteux et azotique, le gaz sulfureux l'amènent à l'état de MoO_3 ; selon Blair et Whitfield, et Ehrenfeld, il se formerait, par réduction au moyen du zinc et de l'aluminium, les composés Mo^2O_3 ⁽¹¹¹⁾ ou de Mo^3O_3 ⁽¹¹²⁾.

Hydrates d'acide molybdique ⁽¹¹³⁻¹¹⁴⁾ $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Le seul hydrate vraiment bien défini est $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Corps jaune qui se dépose spontanément du réactif molybdique sous forme de cristaux clinorhombiques (Vivier)⁽¹¹³⁾. L'eau en dissout 0^{sr},5 par litre et cette dissolution rougit le tournesol. Ces cristaux s'effleurissent à l'air et dans le vide perdent H_2O . Cet hydrate se volatilise dans l'air et l'acide chlorhydrique gazeux. L'acide azotique concentré le transforme en anhydride MoO_3 .

— $5\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $9\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Cet hydrate correspondrait à la composition de l'acide obtenu par voie humide et desséché sur l'acide sulfurique.

— $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Vivier)⁽¹¹⁶⁾. — Il se prépare comme l'hydrate précédent. Ullik⁽¹¹⁷⁾ l'obtint une seule fois en petits cristaux en mélangeant le molybdate de magnésium $\text{MgMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec de l'acide azotique et abandonnant cette dissolution à elle-même.

Acide molybdique colloïdal. — Graham⁽¹¹⁸⁾ a obtenu l'acide molybdique soluble en dialysant une solution chlorhydrique de molybdate de sodium. Il obtenait une solution jaune astringente et acide au papier de tournesol. Concentrée, la dissolution laisse un résidu gommeux qui, chauffé au rouge, ne contient plus d'eau. La matière gommeuse desséchée pendant cinq semaines sur l'acide sulfurique conserve encore $7\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹¹⁹⁾ et est soluble dans l'eau; sa solubilité dépend de sa dessiccation. Son poids moléculaire est compris entre 608 et 651 (cryoscopie) correspon-

1860. — ⁽¹⁰⁸⁾ SCHAFARIK. Sitz. Akad. Wien. (2) — 47-256-1865. — ⁽¹⁰⁷⁾ CARNELLEY. J. Chem. Soc. 33-275-1878. — ⁽¹⁰⁹⁾ BLACKRODE. An. Ph. Chem. Wiedm. 3-161-1878. ^(108 a) GUICHARD. An. Ch. Ph. (7) — 23-517-1901. — ⁽¹⁰⁰⁾ MÜLLER. Jahresb. 13-159-1860. — ⁽¹¹⁰⁾ SCHULTZE. J. prakt. Chem. 2-21-441-1880. — ⁽¹¹¹⁾ EHRENFELD. J. Am. Chem. Soc. 3-81-1895. — ⁽¹¹²⁾ BLAIR et WHITFIELD. J. Am. Ch. Soc. 17-747-1896. — ⁽¹¹³⁾ MILLINGK. Handb. Geinlin-Kraut (2) — 2-170-1882. — ⁽¹¹⁴⁾ PARMENTIER. C. R. 95-839-1882. — ⁽¹¹⁵⁾ DE SCHULTEN. B. Soc. Min. 26-6-1905. — ⁽¹¹⁶⁾ VIVIER. C. R. 106-601-1888. — ⁽¹¹⁷⁾ ULLIK. Jahresb. 23-565-1870. — ⁽¹¹⁸⁾ GRAHAM. C. R. 59-174-1864. —

dant à la formule $(\text{MoO}^3)^4$. Il se produit encore de l'acide molybdique soluble dans la décomposition par l'acide sulfurique ⁽¹²⁰⁾ du molybdate de baryum obtenu en précipitant par le chlorure de baryum un molybdate de sodium ou d'ammonium. La dissolution séparée du sulfate de baryum est incolore, d'une saveur acide; desséchée sur l'acide sulfurique, elle laisse une masse amorphe, toujours colorée en bleu ou en vert. Récemment préparé, ce résidu est soluble dans l'eau; après une dessiccation prolongée à froid, il contient encore 6,62 pour 100 d'eau et a pour formule $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{H}^2$. Par dessiccation à 100°, 120°, 170°, on obtient des hydrates de composition $\text{Mo}^4\text{O}^{12}\text{H}^2$, $\text{Mo}^6\text{O}^{22}\text{H}^2$, etc., et, à 250°, l'anhydride molybdique. Quand on fait bouillir la dissolution soit seule, soit avec de l'acide sulfurique, on obtient des précipités blancs que Ullik ⁽¹⁰¹⁾ considère comme des hydrates d'acide molybdique.

Fonction acide de l'acide molybdique. — L'oxyde MoO^3 se comporte comme un anhydride, il se dissout en effet dans les alcalis pour donner des sels qui dérivent de l'acide normal MoO^4H^2 ; ces molybdates neutres ont une faible stabilité et tendent à former des polymolybdates $(\text{MoO}^4\text{R}^2, x\text{MoO}^3)$ ou molybdates acides. Les bimolybdates s'obtiennent par fusion de l'anhydride molybdique avec les azotates alcalins, les tétramolybdates par l'action de l'anhydride molybdique sur les carbonates alcalins dissous et par concentration, leurs dissolutions donnent des trimolybdates. Par l'action des acides forts, on obtient des molybdates encore plus acides. Un ou plusieurs atomes d'oxygène peuvent être remplacés par du soufre, du chlore et du brome dans les mono, bi et trimolybdates. Weinland et Knöll ont obtenu ^(120a) un acide trichloromolybdique et des séries de molybdates chlorés et bromés. L'anhydride molybdique peut encore entrer dans la constitution d'un grand nombre d'acides complexes dont le plus important est l'acide phosphomolybdique.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MOLYBDATES MÉTALLIQUES. — Les molybdates solubles sont précipités à l'état de molybdates acides par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique. Les acides sulfurique, acétique, oxalique, tartrique, ne donnent point cette réaction. L'hydrogène sulfuré les colore en jaune, puis en vert et en bleu, et donne finalement un précipité brun de sulfure soluble dans le sulfure d'ammonium, pour donner des sulfosels qui ont la propriété de dissoudre des sulfures, tels que CuS ⁽¹²⁶⁾, FeS , HgS , CoS ⁽¹²⁷⁾. Les solutions de molybdates prennent une teinte rouge avec le sulfure d'ammonium. Les réducteurs donnent des colorations vertes, rouges, bleues ou brunes suivant le degré d'acidité de la liqueur, et l'intensité de la réduction. L'influence de l'acidité sur la coloration produite a été examinée par Guichard ^(121a). Une réaction très sensible des molybdates est l'action du zinc sur un mélange de ces sels et de sulfoeyanate de potassium. On obtient une coloration rouge pourpre, soluble dans l'éther. Le chlorure stanneux donne une réaction analo-

⁽¹¹⁹⁾ SABANEJEFF. Chem. Centr. Bl. (1)-10-1801. — ⁽¹²⁰⁾ ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 144.

gue⁽²³⁸⁾ qui est sensible au 1/500 000. Le tanin, en liqueur acétique, donne une couleur rouge, bleue ou jaune⁽²³⁹⁾. Les alcaloïdes donnent également des colorations⁽²⁴⁰⁾; les phénols donnent des colorations rouges (Blomstrand)⁽⁴⁶⁾.

On a étudié des spectres d'absorption des molybdates⁽²⁴¹⁾ et des sulfomolybdates⁽²⁴²⁾. Le spectre d'étincelle est difficile à obtenir⁽²⁴³⁾. Les molybdates alcalins modifient beaucoup le pouvoir rotatoire des substances organiques actives^(244, 245, 248, 249). Ils donnent, avec l'hydroxylamine⁽²⁵⁰⁾ et avec la phénylhydrazine⁽²⁵¹⁾, des réactions colorées intenses et caractéristiques.

Pour le dosage de l'anhydride molybdique, on amène ce composé, soit à l'état de bioxyde^(241 et 246) ou de métal par réduction, soit à l'état de sulfure MoS_2 ou sous forme de chlorhydrine (Pécharde)⁽¹⁴⁹⁾ $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ ou encore, à l'état de molybdate de plomb. On peut encore employer des méthodes par liqueurs titrées; par exemple, précipitation par l'azotate de plomb avec le tanin comme indicateur⁽²⁴⁷⁾ ou réduction par le zinc et titrage au permanganate de potassium, etc.

Application. — La principale application du molybdate d'ammonium, dans le laboratoire, est la séparation de l'acide phosphorique. On prépare à cet effet le réactif molybdique de la manière suivante : on sature de l'anhydride molybdique par de l'ammoniaque étendue : une partie d'ammoniaque de densité 0,9 et 2 parties d'eau. On ajoute de l'azotate d'ammonium et un grand excès d'acide azotique étendu au 1/5. Le précipité formé d'abord, disparaît et la liqueur, ainsi obtenue, se conserve bien⁽²⁴⁷⁾.

La dissolution à analyser doit être concentrée et peut contenir de l'acide sulfurique et de l'acide azotique libres. On ajoute, à cette dissolution du phosphate, un excès de réactif molybdique, tel que pour une partie d'acide phosphorique, il y ait 40 parties d'anhydride molybdique et on abandonne ce mélange à 40° pendant 12 à 24 heures. On constate, par une prise d'essai, que l'on a mis assez de réactif molybdique et on filtre le précipité qu'on lave avec un mélange de 100 parties de réactif molybdique, 20 parties d'acide azotique ($d = 1,2$) et 80 parties d'eau. On peut encore laver le précipité avec un mélange de réactif molybdique et d'azotate d'ammonium⁽²⁴⁸⁾ à 15 pour 100. On dissout dans l'ammoniaque le phosphomolybdate recueilli et on ajoute à cette dissolution les portions du sel qui, restées après les parois du vase, sont dissoutes dans l'ammoniaque. Dans ce liquide, on dosera l'acide phosphorique à l'aide du réactif magnésien.

Cette méthode de séparation donne des résultats excellents (Fresenius)⁽²⁵⁰⁾, même en présence du fer ou de l'alumine, à condition que, dans la liqueur, il n'y ait ni acide arsénique, ni silice, qui précipiteraient en même temps que l'acide phosphorique à l'état de sels complexes d'ammonium. La précipitation est incomplète en présence de l'acide

529-1867; 153-373-1870. — ⁽¹²¹⁾ PÉCHARD, C. R. 112-628-1891. — ^(121 a) GUICHARD, An. Ch.

oxalique, de l'acide tartrique et des acides organiques analogues. La liqueur à analyser ne doit pas contenir trop d'acide chlorhydrique et de sels ammoniacaux, sauf l'azotate d'ammonium qui peut contrebalancer l'action nuisible d'un excès de sulfates ou d'azotates (Richter)⁽¹²⁶⁾. La liqueur ne doit pas surtout contenir de sels ammoniacaux organiques, tels que : oxalate, citrate, tartrate, etc. (127).

ACIDE PERMOLYBDIQUE ⁽¹²¹⁾ MoO^4H ou *ozomolybdique* $\text{MoO}^5\text{H}^2 + \Lambda\text{q}$ ⁽¹²²⁾.

Les molybdates, en liqueur acide, sont jaunés par l'eau oxygénée ⁽¹²⁵⁾. La coloration jaune n'est pas absorbée par l'éther ⁽¹²⁴⁾ et paraît être plus stable en présence d'acide sulfurique. Cette dissolution jaune n'est pas décolorée à l'ébullition (Denigès) ⁽¹²⁵⁾. L'hydrate jaune $\text{MoO}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ se dissout facilement dans l'eau oxygénée et, par concentration, laisse un résidu amorphe jaune ou rouge ne se dissolvant plus. Le même corps a été obtenu en faisant digérer de l'acide molybdique avec de l'eau oxygénée à 25 pour 100 et évaporant la dissolution. La dissolution de cet acide décompose les hypochlorites et l'oxyde d'argent avec dégagement d'oxygène; avec les hydracides, les halogènes sont mis en liberté. La constitution de cet acide et de ses sels n'est pas encore fixée; on peut le regarder soit comme l'acide permolybdique MoO^4H (Péchar) ⁽¹²¹⁾, soit comme MoO^5H^2 acide ozomolybdique (Muthmann et Nagel) ⁽¹²²⁾, soit comme une combinaison de l'acide molybdique et de l'eau oxygénée $2\text{MoO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$.

MOLYBDATE DE MOLYBDÈNE OU OXYDE BLEU

Historique. — Bucholz, le premier, observe la formation d'une liqueur bleue dans la réduction, par voie humide, de l'acide molybdique.

Berzélius ⁽¹²⁷⁾ a indiqué la préparation de l'oxyde bleu par double décomposition entre le bimolybdate d'ammonium et le chlorure de molybdène. Le précipité était lavé au chlorure d'ammonium dans lequel il est peu soluble, puis à l'eau pure; mais les lavages étaient incomplets et cependant Berzélius remarqua que ce corps devait être un sel, car les alcalis le dédoublent en molybdate et en bioxyde. Il attribua, à ce corps, la formule $\text{MoO}^2 \cdot 4\text{MoO}^3$. Rammelsberg ⁽¹²⁸⁾, en mélangeant deux dissolutions chlorhydriques de bioxyde et de trioxyde de molybdène, obtint un précipité bleu qui, lavé à AzH^4Cl , puis à l'alcool, et séché, correspondrait à la formule $\text{Mo}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Muthmann lui donne la formule $\text{MoO}^2 \cdot 2\text{MoO}^3$. La facile oxydation de sa dissolution utilisée comme liqueur réductrice ⁽¹²⁹⁾ permet de l'analyser ⁽¹²⁹⁾ et d'avoir une idée de la composition de l'oxyde. La réduction d'une disso-

Ph. (7)-23-517-1901. — ⁽¹²²⁾ MUTHMANN et NAGEL. Ber. Chem. Gesell. 34-1856-1898. — ⁽¹²⁵⁾ WERTNER. J. prakt. Chem. 83-195-1861. — ⁽¹²⁴⁾ BÄRWALD. Chem. Centr. Bl. 424-1885. — ⁽¹²⁶⁾ RICHTER. C. R. 440-1007-1890. — ⁽¹²⁷⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 440-275-1859. — ⁽¹²⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 6-580-1826. — ⁽¹²⁹⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 127-281-1866. — ⁽¹²⁹⁾ MASCHKE. Z. anal. Zeit. 42-584-1875. — ⁽¹³⁰⁾ MUTHMANN. An. Chem. Pharm.

lution chlorhydrique de molybdate d'ammoniaque par l'iodure de potassium ou par électrolyse ⁽¹³¹⁾ donne également cet oxyde bleu. Par l'électrolyse d'une dissolution chlorhydrique d'acide molybdique, Marchetti ⁽¹³²⁾ a obtenu un hydrate cristallin et ayant pour formule $\text{MoO}^2 \cdot 2\text{MoO}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

Berzélius ⁽¹²⁷⁾ pensait avoir obtenu un autre molybdate de molybdène de formule $\text{MoO}^2 \cdot 2\text{MoO}^3$ par l'action de l'ammoniaque sur le pentachlorure; mais il avait évidemment des mélanges, car cette réaction donne en définitive l'oxyde bleu (Guichard).

L'oxyde bleu a été, en 1900, étudié complètement par ⁽¹³³⁾ Guichard, qui a fixé sa composition et ses propriétés. Pour lui, l'oxyde bleu est un oxyde salin hydraté de formule $\text{Mo}^5\text{O}^{11} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{MoO}^2 \cdot 4\text{MoO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

En 1901, P. Klason considère les oxydes bleus comme des composés complexes renfermant l'oxyde Mo^4O^5 ⁽¹³⁴⁾. Il a obtenu les deux composés bleus : $\text{Mo}^2\text{O}^5 \cdot 24\text{MoO}^3 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$ insoluble, et $\text{Mo}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{MoO}^3 \cdot 21\text{H}^2\text{O}$ soluble. Ces oxydes n'ont pas été préparés à l'abri de l'air et sont probablement constitués par l'oxyde bleu, décrit plus loin, et un excès d'acide molybdique (Guichard).

En décomposant le sulfate $\text{Mo}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{SO}^3$ par le molybdate de baryum, on obtient l'oxyde bleu foncé $\text{Mo}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ (Bailhache) (1901) ⁽¹³⁷⁾. Avec un molybdate acide, on obtient $(\text{Mo}^2\text{O}^5)^3(\text{Mo}^7\text{O}^{21})^2 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$. De ces faits, Bailhache déduit l'existence de toute une série de composés bleus qui seraient des molybdates contenant le radical Mo^2O^5 (Molybdyle). Ces composés n'ont pas été caractérisés par des propriétés différentes; le premier a sensiblement la même composition centésimale que l'oxyde de Guichard, le second peut renfermer de l'acide molybdique non combiné (Guichard) ⁽¹³⁸⁾.

Préparation. — Pour avoir ce composé bien pur, on fait réagir à froid le molybdène, ou la fonte de molybdène sur l'acide molybdique en suspension dans l'eau. La solution bleue est filtrée après quelques jours et mise à digérer avec du molybdène qui réduit les dernières traces d'acide molybdique dissous. On peut encore dialyser le composé bleu obtenu par l'action du molybdate d'ammonium dissous dans l'acide chlorhydrique sur une dissolution chlorhydrique de bioxyde. On lave le précipité à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau privée d'air. Lorsque tout le chlorure alcalin est éliminé, on évapore la solution bleue dans le vide.

Il est encore préférable d'opérer de la manière suivante : On précipite à froid, du molybdate d'ammoniaque dissous dans l'acide chlorhydrique, par une solution rouge de tétrachlorure hydraté, prise en excès. Le précipité bleu, filtré, est lavé avec de l'eau bouillie, acidulée par l'acide chlorhydrique, puis à l'eau bouillie seule. On opère dans une atmosphère de gaz carbonique et l'on sèche dans le vide (Guichard) ⁽¹³³⁾.

L'oxyde, ainsi préparé, en évitant tout excès d'acide molybdique et l'influence oxydante de l'air a pour composition $\text{MoO}^2 \cdot 4\text{MoO}^3$. Cette formule est celle qu'avait indiquée Berzélius. Il renferme $6\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹³⁵⁾.

Lieb. 238-108-1887. — ⁽¹³¹⁾ PÉCHARD. C. R. 144-1481-1892. — ⁽¹³²⁾ MARCHETTI. Z. AN. F. Chem. 19-391-1890. — ⁽¹³³⁾ GUICHARD. Thèse de Paris 30-1900. An. Ch. Ph. (7)-23-520

Propriétés. — Le molybdate de molybdène est une poudre d'un bleu foncé de densité 5,6. Il est formé de petits fragments vitreux, très brillants, qui lui donnent l'apparence de cristaux. Il présente les propriétés des colloïdes; il est très soluble dans l'eau lentement à froid, rapidement à 50°; un grand nombre de sels le précipitent de sa dissolution concentrée; les sulfates de sodium et de magnésium n'ont aucune action; il est soluble dans l'alcool. On ne peut le déshydrater par la chaleur, car, même dans le vide, il se transforme en bioxyde et en anhydride molybdique. Il ne s'altère que lentement à l'air à la température ordinaire; à chaud, il se transforme en anhydride molybdique; sa dissolution s'oxyde lentement à la température ordinaire. L'acide chlorhydrique gazeux le dédouble vers le rouge et volatilise l'anhydride molybdique à l'état de chlorhydrine⁽¹⁵²⁾. Les alcalis le décomposent en bioxyde et molybdate; ces deux réactions confirment bien sa constitution indiquée par Berzélius⁽¹⁵⁷⁾. L'oxyde bleu se comporte en toutes circonstances comme un véritable oxyde salin Guichard⁽¹⁵⁵⁾. L'acide chlorhydrique étendu diminue la solubilité de l'oxyde bleu. L'acide plus concentré le décompose en donnant le tétrachlorure et l'acide molybdique. Il se produit un équilibre entre l'acide molybdique, le tétrachlorure et l'acide chlorhydrique, de sorte que l'acide chlorhydrique concentré dissout l'oxyde bleu avec une couleur verte qui devient bleue si l'on étend d'eau, et la dissolution laisse déposer l'oxyde⁽¹⁵⁵⁾. L'acide sulfurique donne des résultats analogues. L'acide azotique agit d'abord de même, puis oxyde le composé bleu.

On a fait des essais pour utiliser le bleu de molybdène en teinture⁽³⁸⁴⁻³⁸⁶⁾.

Oxyfluorures de molybdène MoOF^3 — Cet oxyfluorure est connu surtout à l'état de fluorure double, obtenu en dissolvant soit MoCl_5 , soit l'hydrate de bioxyde de molybdène dans le fluorhydrate de potassium.

— MoO^2F^2 . — Il se produit⁽¹⁵⁹⁾ en chauffant de l'anhydride molybdique avec des fluorures (cryolithe, fluorure de plomb, etc.) dans un courant de gaz carbonique ou d'oxygène. On obtient ainsi un sublimé blanc bleuâtre, non cristallisé, et se volatilisant à une douce chaleur (Schultze).

Chauffé à l'air, il se détruit et donne de l'acide fluorhydrique et de l'anhydride molybdique.

Cet oxyfluorure se combine avec les fluorures métalliques pour donner des fluoxymolybdates qui sont des sels très bien cristallisés et très importants au point de vue des analogies avec les fluoxytungstates, les fluoxystannates, les fluoxytitanates et les fluoxyzirconates. Le fluor peut donc remplacer l'oxygène dans les molybdates neutres et les polymolybdates pour donner ces composés intéressants (Delafontaine)⁽¹⁴⁰⁻¹⁴¹⁾.

1901. — ⁽¹⁵⁴⁾ SCHULTZE. J. prakt. Chem. (2)-**21**-440-1880. — ⁽¹⁵⁵⁾ HÖFER. Z. für Min. 566-1871. — ⁽¹⁵⁶⁾ KLASON. Ber. Chem. Gesell. **34**-158-1901. — ⁽¹⁵⁷⁾ BAILLACHE. C. R. **133**-1210-1901. — ⁽¹⁵⁸⁾ GUICHARD. C. R. **134**-175-1902. — ⁽¹⁵⁹⁾ SCHULTZE. J. prakt. Chem. (2)-**21**-442-1880. — ⁽¹⁴⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-**29**-569-1825. — ⁽¹⁴¹⁾ DELAFONTAINE. Ch. Sc. ph. nat. **30**-255-1867. — ⁽¹⁴²⁾ PUTTBACH. An. Chem. Pharm. Lieb. **201**-123-1880. — ⁽¹⁴³⁾ BLONSTRAND. J. prakt. Chem. **71**-462-1857. — ⁽¹⁴⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-519-1848. — ⁽¹⁴⁵⁾ MICHAELIS. ahresb. **24**-249-1871. — ⁽¹⁴⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **102**-116-1857. — ⁽¹⁴⁷⁾ SCHULTZE.

OXYCHLORURES DE MOLYBDÈNE

Il existe de nombreux oxychlorures de molybdène dont les plus importants correspondent au type MoX^6 , X pouvant être remplacé par Cl ou par $1/2 \text{ O}$. Les composés suivants correspondent à des types inférieurs :

— $\text{Mo}^3\text{O}^3\text{Cl}^2$. — Il s'obtient dans la préparation de MoOCl^4 . C'est un sublimé brun clair facilement volatil (Putzbach) ⁽¹⁴²⁾.

— $\text{Mo}^3\text{O}^5\text{Cl}^7$. — On réduit ⁽¹⁴³⁾ par l'hydrogène MoOCl^4 légèrement chauffé; on reprend par l'eau et on obtient des aiguilles d'un brun rouge, très volatiles sans fondre, peu solubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans l'acide azotique et les alcalis.

— $\text{Mo}^4\text{O}^5\text{Cl}^{10}$ ou $\text{Mo}^2\text{O}^5\text{Cl}^5$. — Oxychlorure brun qui se produit en général dans l'action du chlorure de molybdène sur des combinaisons oxygénées. Pour l'obtenir, on fait passer un courant de chlore sur Mo^3O^5 ; on laisse de côté les premières portions qui se subliment et on purifie le corps ainsi obtenu par sublimation dans un courant d'hydrogène. Sublimé lentement, cet oxychlorure se présente sous forme de cristaux d'un rouge brun, fusibles, facilement volatils en donnant une vapeur brune. Ce composé se dissout dans l'eau et donne une liqueur d'abord incolore, mais devenant verte, puis bleue (Blomstrand) ⁽¹⁴³⁾.

Oxychlorures correspondant au type MoX^6 . — MoO^2Cl^2 . — Cet oxychlorure se produit quand on chauffe le chlorure de molybdène à l'air; à froid, le chlorure s'oxyde lentement. On l'obtient plus facilement en chauffant le bioxyde de molybdène dans un courant de chlore ou en chauffant, dans un courant de ce gaz, un mélange d'anhydride molybdique et de charbon. Il se produit, dans cette réaction, d'autres oxychlorures ⁽¹⁴⁵⁾. Par ce dernier procédé ⁽¹⁴⁶⁾, on a pu en préparer d'assez grandes quantités. On peut encore l'obtenir en chauffant l'anhydride molybdique avec le trichlorure de phosphore; il se produit, en même temps, un oxyde bleu ^(145 à 147). Cet oxychlorure ne se forme pas quand on chauffe avec du sel marin une solution sulfurique concentrée d'anhydride molybdique ⁽¹⁴¹⁾. Cet oxychlorure est un corps blanc jaunâtre, amorphe, fusible en vase clos; il se sublime à basse température à la pression ordinaire en feuillets minces ou en cristaux ressemblant à de la mousse et qui, par le repos, se transforment en tables quadratiques minces. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool et donne du bioxyde quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène à une température peu élevée ou dans un courant d'oxyde de carbone au rouge (Putzbach) ⁽¹⁴²⁾.

— $\text{Mo}^5\text{O}^5\text{Cl}^6$. — Oxychlorure rouge qui se produit quand on chauffe l'oxychlorure suivant à une température un peu plus élevée que celle de sa formation. Il se produit en même temps les oxychlorures MoOCl^4 et MoO^2Cl^2 . Ce dédoublement s'effectue suivant la formule : $6\text{Mo}^5\text{O}^5\text{Cl}^6$

J. prakt. Chem. (2) **21**-441-1880. — ⁽¹⁴⁸⁾ DEBRAY. C. R. **46**-1101-1858. — ⁽¹⁴⁹⁾ PÉCHARD. C. R.

$= \text{Mo}^5\text{O}^3\text{Cl}^6 + 5\text{MoOCl}^4 + 4\text{MoO}^2\text{Cl}^2$. On obtient ainsi des aiguilles d'un rouge clair, stables à l'air, insolubles dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique froid, soluble dans l'acide azotique et l'acide sulfurique chaud en donnant une solution incolore.

— $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^6$. — Cet oxychlorure violet, obtenu par Blomstrand⁽¹⁴²⁾ dans la préparation de l'oxychlorure MoOCl^4 , se produit également⁽¹⁴²⁾ quand on sublime MoOCl^4 dans un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique en même temps que de petites quantités de $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^6$. Cet oxychlorure est formé de prismes violet foncé, se sublimant difficilement sans fondre, déliquescents et solubles dans l'eau; de sa dissolution se sépare un précipité blanc⁽¹⁴³⁾. Chauffé à l'air, il donne de l'oxychlorure MoO^2Cl^2 et du chlore : $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^6 + \text{O} = 2\text{MoO}^2\text{Cl}^2 + 2\text{Cl}$ ⁽¹⁴³⁾.

— MoOCl^4 . — Cet oxychlorure vert, obtenu d'abord par Blomstrand⁽¹⁴³⁾ qui lui donne la formule $\text{Mo}^2\text{O}^6\text{Cl}^{12}$ se prépare facilement au moyen de la réaction suivante⁽¹⁴²⁾ : $2\text{MoCl}^3 + 2\text{MoO}^2\text{Cl}^2 + 2\text{Cl} = 4\text{MoOCl}^4$; à cet effet, on prend les poids de molybdène et de bioxyde correspondant à cette formule et on fait passer sur ce mélange un courant de chlore. Le produit se forme quand on voit apparaître des vapeurs d'un bleu rouge; on purifie le corps par plusieurs sublimations.

Cet oxychlorure se présente en écailles cristallines vert foncé, avec éclat métallique. La lumière du soleil semble le détruire; il fond et se vaporise au-dessous de 100°. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur en donnant une dissolution verte qui, additionnée d'eau, devient bleue et laisse déposer un précipité bleu. Chauffé, il donne l'oxychlorure $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^6$ et vaporisé dans l'hydrogène, l'oxychlorure $\text{Mo}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$. Au rouge sombre, dans un courant d'hydrogène, il donne du molybdène et les composés MoO^2Cl^2 et MoCl^3 ⁽¹⁴³⁾.

Chlorhydrine molybdique $\text{MoO}^5 \cdot 2\text{HCl}$ ou $\text{MoO} \begin{matrix} \ll \text{Cl}^2 \\ (\text{OH})^2 \end{matrix}$. —

L'acide chlorhydrique gazeux passant sur de l'anhydride molybdique ou un molybdate ou un composé oxygéné quelconque, donne un amas de fines aiguilles blanches, très volatiles de la chlorhydrine molybdique. Ce corps est très soluble dans l'eau et sa dissolution évaporée laisse un résidu d'anhydride molybdique amorphe (Debray)⁽¹⁴⁶⁾. Cette facilité de production de ce corps permet de doser aisément le molybdène contenu dans un molybdate quelconque. On fait passer sur le composé chauffé à 360°, un courant d'acide chlorhydrique et l'on recueille la chlorhydrine dans de l'eau; le tube où se fait l'opération est lavé à l'acide azotique pour recueillir les composés qui s'y sont formés; le liquide recueilli est évaporé à sec et son poids donne l'anhydride molybdique (Pécharde)⁽¹⁴⁸⁾. La méthode est assez sensible pour avoir donné une bonne détermination du poids atomique du métal⁽⁴⁵⁾.

La chlorhydrine molybdique est également très soluble dans l'éther⁽¹⁴⁹⁾

avec lequel elle donne une combinaison formée de gros cristaux s'effleurissant à l'air. Ces cristaux s'altèrent rapidement en dégageant de l'éther et de l'acide chlorhydrique et laissant un résidu d'anhydride molybdique; on peut très facilement obtenir cette combinaison étherée en versant, dans un molybdate, de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité, d'abord formé, disparaisse. En agitant cette dissolution avec de l'éther, ce dissolvant rassemble toute la chlorhydrine molybdique que l'on peut obtenir à l'état de combinaison étherée par évaporation. La tonométrie des solutions étherées ou cétoniques de ce composé lui assigne la formule $\text{MoO}(\text{OH})^2\text{Cl}^2$ (van den Berghe) ⁽¹⁵⁰⁾.

Hydrates de chloromolybdène $\text{Mo}^3\text{Cl}^4(\text{OH})^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁹⁾. — Le chlorure de chloromolybdène $\text{Mo}^3\text{Cl}^4\text{Cl}^2$, dissous dans la potasse, donne par l'addition d'acide acétique un précipité amorphe, jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il est légèrement soluble dans les acides et soluble dans la potasse. C'est la base contenue dans les sels de chloromolybdène (Blomstrand) ⁽⁴⁹⁾.

- $\text{Mo}^3\text{Cl}^4(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Petits cristaux jaunes, qui se produisent quand on fait passer un courant de gaz carbonique dans une dissolution alcaline de l'hydrate précédent.

Oxybromure de molybdène MoO^2Br^2 . — On peut obtenir ce composé en chauffant le bioxyde de molybdène dans la vapeur de brome ou encore en fondant de l'anhydride molybdique avec de l'acide borique ou de l'acide phosphorique et en chauffant avec du bromure de potassium ce produit pulvérisé ⁽⁵⁵⁾. L'anhydride molybdique décompose un grand nombre de bromures en présence de l'oxygène et donne cet oxybromure (Schultze) ⁽¹⁵¹⁾. Ce corps se présente en écailles cristallines ou en cristaux tabulaires, assez nets, jaune rouge quand on le sublime dans un tube chauffé. Il est déliquescent, soluble dans l'eau en chauffant légèrement; sa dissolution est incolore.

Oxyiodure de molybdène MoO^2I . — Il se produit en dissolvant un molybdate dans l'acide chlorhydrique et chauffant cette dissolution avec de l'iodure de potassium de façon à éliminer l'iode formé. La réaction se fait quantitativement selon la formule :



et peut servir au titrage du molybdène. Après le départ de l'iode, on obtient une liqueur d'un rouge foncé qui donne, avec l'ammoniaque, un précipité d'hydrate de bioxyde de molybdène (Berlin) ⁽⁶⁰⁾.

Acide iodomolybdique $\text{MoO}^2\text{IIF}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{OH})^2.10.0\text{MoO}^2.\text{OH} + \text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁵²⁻¹⁵³⁾. — Il se produit par l'action d'une solution étendue d'acide sulfurique sur un mélange convenable de molybdate et d'iodate de baryum, en chauffant légèrement. Masse amorphe, peu soluble dans l'eau. Chrétien ⁽¹⁵⁴⁾ a repris l'étude de ce composé et l'a préparé en dissolvant 2 mo-

prakt. Chem. (2)-281-454-1885. — ⁽¹⁵²⁾ BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. (2)-40-505-1889. —

[PÉCHARD.]

lécules d'hydrate jaune d'acide molybdique dans une molécule d'acide iodique en solution étendue. On obtient un liquide jaune, sirupeux, duquel on peut retirer de l'acide iodomolybdique cristallisé en ajoutant à cette dissolution chaude le tiers de son volume d'acide azotique et évaporant lentement au bain de sable. On obtient ainsi des prismes microscopiques qui forment un amas blanc qu'on lave à la trompe et qu'on dessèche dans le vide au-dessus de la potasse qui absorbe les dernières traces d'acide azotique. Cet acide a pour formule $\text{I}^{\circ}\text{O}^3, 2\text{MoO}^3 + 2\text{H}^{\circ}\text{O}$. Il est extrêmement soluble dans l'eau et ne cristallise pas par évaporation: il est insoluble à froid dans l'acide azotique, mais soluble à chaud. Il est soluble dans l'alcool. Cet acide donne des sels peu solubles que l'on obtient en le faisant agir sur les azotates métalliques (Chrétien ⁽¹⁵⁴⁾).

Acides molybdoperiodiques. — Ces acides ⁽¹⁵⁵⁾, isolés par Blomstrand ⁽¹⁵⁵⁾, montrent l'analogie des acides periodique et phosphorique dans ces combinaisons. Leur composition peut être représentée par la formule générale $\text{IO}^{\circ}\text{H}^{\circ}(\text{MoO}^3)^x$, x pouvant être égal à 1, 4 ou 6.

Acide hexamolybdoperiodique $\text{IO}^{\circ}\text{H}^{\circ}(\text{MoO}^3)^6$. — Il s'obtient par l'action de l'acide periodique sur du molybdate de baryum et de l'acide sulfurique étendu, les proportions de ces corps correspondant à la formule indiquée. La dissolution évaporée laisse déposer un résidu transparent, soluble dans l'eau. Cet acide donne des sels dans lesquels il est pentabasique, de sorte que sa formule peut s'écrire ⁽¹⁵⁶⁾: $(\text{OH})^2 = \text{IO} = (\text{OMoO}^3)^6 \equiv (\text{OH})^2$. Blomstrand a étudié les sels correspondant à cet acide et aux acides $\text{IO}^{\circ}\text{H}^{\circ}.\text{MoO}^3$ et $\text{IO}^{\circ}\text{H}^{\circ}(\text{MoO}^3)^4$: ces deux derniers n'ont pas été isolés.

BISULFURE DE MOLYBDÈNE $\text{MoS} = 160,12$ (Mo: 59,95; S: 40,04)

Il s'obtient en chauffant le trisulfure à l'abri de l'air. Il se produit également par l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur l'anhydride molybdique; mais il est difficile d'obtenir une transformation complète ⁽¹⁵⁶⁾. On peut encore l'obtenir en chauffant du soufre et du molybdate de potassium et purifiant le sulfure par des lavages à l'eau et à l'acide chlorhydrique. De Schulten ⁽¹⁵⁷⁾ a obtenu ce composé avec la forme cristalline de la molybdénite, en fondant du molybdate de sodium avec du soufre et ajoutant peu à peu de l'anhydride molybdique. En faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur le pentachlorure de molybdène, on obtient un sulfure toujours mélangé de chlorure.

On prépare facilement du bisulfure cristallisé en chauffant au four Perrot un mélange de carbonate de potassium, de soufre et de bioxyde de molybdène. Le produit, repris par l'eau, laisse du sulfure cristal-

⁽¹⁵³⁾ ROSENHEIM et LIENNECHT. *An. Chem. Pharm. Liel.* **308**-40-1899. — ⁽¹⁵⁴⁾ CHRÉTIEN. *C. R.* **123**-178-1896. — ⁽¹⁵⁵⁾ BLOMSTRAND. *Z. anorg. Chem.* **1**-10-1892. — ⁽¹⁵⁶⁾ SVANBERG et STRUVE. *J. prakt. Chem.* **44**-257-1848. — ⁽¹⁵⁷⁾ DE SCHULTEN. *B. Soc. Min.* **12**-545-1889. — ⁽¹⁵⁸⁾ ARCKOWSKY.

lisé⁽¹⁵³⁾. En remplaçant le bioxyde par le molybdate d'ammoniaque, on obtient du sulfure gris bleu, très bien cristallisé et identique à la molybdénite⁽¹⁵⁹⁾. En chauffant, dans les mêmes conditions, le molybdate d'ammoniaque avec du soufre, on obtient le bisulfure amorphe avec un rendement plus élevé (Guichard).

La molybdénite ressemble au graphite; c'est un corps gras au toucher et laissant une trace verte sur le papier; il cristallise dans le système hexagonal, mais les cristaux sont souvent mal définis; sa densité varie de 4,4 à 4,9, celle de la molybdénite artificielle est 5,06⁽¹⁵⁷⁾ ou 4,80⁽¹⁵⁹⁾. Il s'oxyde facilement à l'air en donnant de l'acide sulfureux et de l'anhydride molybdique.

L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide azotique le transforme en anhydride molybdique sans le dissoudre. Le chlore, et plus difficilement le brome, l'attaquent en donnant des chlorures et bromures. Les alcalis ne le détruisent pas. L'hydrogène le décompose à haute température et le ramène à l'état de métal⁽¹⁶⁰⁾. Le bisulfure, chauffé au four à vent, devient brillant, mais ne présente ni fusion ni décomposition; au four électrique il perd du soufre et donne du sesquisulfure, puis du molybdène (Guichard)⁽¹⁵⁹⁾.

Sesquisulfure de molybdène Mo^2S^3 . — Du bisulfure cristallisé ou amorphe et aggloméré en petits cylindres, est chauffé quelques minutes au four électrique⁽¹⁵⁹⁾. Il se produit un culot métallique formé par un mélange de molybdène et de sesquisulfure.

Par des lavages à l'eau régale, on enlève le molybdène et on obtient le sesquisulfure sous forme d'aiguilles d'un gris d'acier, ayant plusieurs millimètres de longueur, de densité 5,9. Ce sulfure brûle à l'air en donnant d'abord du bioxyde, puis de l'anhydride molybdique. Le chlorate et l'azotate de potassium, l'acide azotique concentré l'oxydent également. Chauffé dans un courant de vapeur de soufre, il se transforme en bisulfure. Il est ramené par l'hydrogène à l'état de métal; maintenu quelque temps dans l'arc électrique, il est décomposé et donne du molybdène plus ou moins carburé (Guichard)⁽¹⁵⁹⁾.

Trisulfure de molybdène MoS^3 . — On sature un molybdate alcalin avec de l'hydrogène sulfuré, ou bien on le chauffe avec une dissolution de sulfure d'ammonium en excès; on produit ainsi une dissolution rouge de sulfomolybdate que l'on décompose par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus et chauds. On obtient un précipité gélatineux, brun plus ou moins foncé, devenant noir par dessiccation. Chauffé à l'abri de l'air, il perd du soufre et se transforme en MoS^2 . Ce sulfure est difficilement soluble dans la potasse et facilement dans le sulfure de potassium⁽¹⁶⁰⁾. Dans un courant d'hydrogène, il donne, à haute température, du molybdène (Van der Pfordten)⁽¹⁶⁰⁾. On a obtenu ce sulfure à l'état colloïdal (Winnsinger)⁽¹⁶²⁾.

Z. anorg. Chem. 8-215-1895. — ⁽¹⁵⁹⁾ GUICHARD. An. Ch. Ph. (7)-23-557-1901. — ⁽¹⁶⁰⁾ VAN DER

Tétrasulfure de molybdène MoS^4 . — On obtient ce sulfure en décomposant par un acide un persulfomolybdate. On sature à 15° par l'hydrogène sulfuré une dissolution de bimolybdate de potassium, et on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'il commence à se séparer des cristaux rouges qui se déposent rapidement par refroidissement. En même temps se déposent les sulfures MoS^2 , MoS^3 et des sulfomolybdates gélatineux : on lave la masse à l'eau glacée, puis à l'eau froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus en brun, mais en rouge par l'acide chlorhydrique. On dissout le précipité avec de l'eau à 50° - 40° , et on précipite la dissolution par l'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé à l'eau, à l'alcool et au sulfure de carbone, puis séché à 60° . Il contient alors 6 pour 100 d'eau, mais séché à 140° , il a pour formule MoS^4 ; on peut encore obtenir ce composé en dissolvant du trisulfure de molybdène dans le sulfure de potassium; on obtient une poudre couleur cannelle, s'oxydant un peu à l'air et se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune rougeâtre, et dans le sulfure de potassium avec une couleur rouge (Krüss) ^(163 et 164).

Aux sulfures de molybdènes correspondent des sels bien définis (sulfomolybdates). On a préparé les deux acides MoS^6H et MoS^6H^2 .

Acide hexasulfomolybdique MoS^6H . — Il s'obtient sous forme d'aiguilles noires en décomposant par l'acide chlorhydrique l'hexasulfomolybdate d'ammonium MoS^6AzH^4 (Hoffmann) ⁽¹⁶⁵⁾.

Acide persulfomolybdique MoS^5H^2 . — On l'obtient en précipitant, par l'acide acétique étendu, une dissolution du sel MoS^5KH . On lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, et on dessèche dans le vide. Poudre d'un brun rouge, insoluble dans l'eau, qui se dédouble par l'acide chlorhydrique en MoS^4 et H^2S . L'acide sulfurique le dissout avec une couleur jaune rouge. Chauffé à 140° , à l'abri de l'air, il donne MoS^4 , et, à l'air, il brûle en donnant MoO^3 et SO^2 . La potasse le détruit à l'ébullition. Il est soluble dans le sulfhydrate et le sulfure de potassium en donnant les sels MoS^5KH et MoS^5K^2 ⁽¹⁶⁵⁾. Berzélius décrit un grand nombre de persulfomolybdates qui, d'après Krüss ⁽¹⁶⁵⁾, seraient des mélanges.

Sulfate de bromomolybdène $\text{Mo}^3\text{Br}^4.\text{SO}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate de bromomolybdène ⁽⁶⁵⁾ est attaqué à chaud par l'acide sulfurique, et donne une poudre jaune de sulfate, insoluble dans l'eau, soluble dans un grand excès d'acide sulfurique concentré.

Sulfates de molybdène $\text{MoO}^3.\text{MoO}^3.2\text{SO}^2$ (Bailhache) ⁽¹⁶⁶⁾. — La dissolution de l'acide molybdique dans l'acide sulfurique concentré peut être réduite facilement par l'hydrogène sulfuré; il se produit un précipité noirâtre que l'on sépare facilement du soufre qui, mis en liberté,

PFORDTEN. Ber. Chem. Gesell. 17-751-1885. — ⁽¹⁶¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 7-424-1826. — ⁽¹⁶²⁾ WINNINGER. B. Ac. Belg. (3)-15-400-1888. — ⁽¹⁶³⁾ KRÜSS. An. Chem. Pharm.

vient à la surface. Ce précipité se dissout dans l'eau, lentement à froid, et plus rapidement à chaud. La dissolution brune ainsi obtenue se colore en vert, puis en bleu; les molybdates la colorent également en bleu. Ce composé chauffé donne de l'anhydride molybdique et les anhydrides sulfureux et sulfurique. L'hydrogène le ramène à l'état de bioxyde; chauffé avec un chlorure ou un bromure alcalin, il donne du bioxyde avec dégagement de MoO^2Cl^2 ou MoO^2Br^2 .

— La réduction de l'acide sulfomolybdique par l'alcool (Péchar) ⁽¹⁶⁷⁾ donne, immédiatement à froid, une liqueur bleue qui, neutralisée par un alcali, ne se décompose pas, comme le précédent, en molybdate, sulfate et bioxyde, mais donne des sels complexes bleus.

La dissolution bleue non neutralisée laisse déposer, après quelques jours, un corps cristallisé bleu, et répondant à la formule : $7\text{MoO}^3.2\text{MoO}^3.7\text{SO}^3\text{Aq}$. Ce corps, très soluble dans l'eau, donne, avec les alcalis, des sels, et constitue donc un acide complexe dans lequel l'acide sulfurique ne précipite pas par les sels de baryum.

Sulfate molybdique $\text{Mo}^3(\text{SO}^4)^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Sel noir, obtenu par d'Anderson ⁽¹⁶⁸⁾, en dissolvant l'hydrate dans l'acide sulfurique, qui n'a pu être reproduit par Schultz et Sallack ⁽¹⁶⁹⁾.

Acide sulfomolybdique $\text{MoO}^3.\text{SO}^3$ ou $\text{MoO}^3.\text{SO}^4$. — Ce composé se forme quand on dissout de l'anhydride molybdique dans de l'acide sulfurique concentré et chaud (Schultze et Sallack) ⁽¹⁶⁹⁾. On obtient des cristaux incolores qu'on lave à l'alcool et à l'éther. Ces cristaux sont déliquescents, très solubles dans l'eau (Muthmann) ^(169a-170) et, chauffés, dégagent de l'anhydride sulfurique.

Acides molybdosulfureux. — L'acide sulfureux passant à refus dans une dissolution de molybdate acide de potassium, de sodium ou d'ammonium, donne un sel blanc contenant un acide complexe de l'acide sulfureux et de l'acide molybdique. Ces sels ont pour formule : $5\text{M}^2\text{O}.2\text{SO}^3.8\text{MoO}^3$ ⁽¹⁷⁰⁾ ou $4\text{M}^2\text{O}.3\text{SO}^3.10\text{MoO}^3$ ⁽¹⁷¹⁾. L'acide molybdosulfureux n'a pu être isolé, car sa dissolution bleuit rapidement et contient de l'acide sulfurique et du bioxyde de molybdène. Les sels sont plus stables, mais cependant bleuissent légèrement à la longue, soit à l'état sec, soit en dissolution.

Sélénium et tellure de molybdène. — Lorsqu'on fait passer dans une dissolution d'un molybdate un courant d'hydrogène sélénié ou telluré, on obtient une dissolution brun foncé d'un sel correspondant aux sulfomolybdates. Les acides en précipitent un sélénium ou un tellure brun; ces corps ne sont pas des composés définis ⁽¹⁷²⁾.

Lieb. **225-40-1884**. — ⁽¹⁶⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **7-261-1826**. — ⁽¹⁶⁵⁾ HOFFMANN. Z. anorg. Chem. **12-55-1896**. — ⁽¹⁶⁸⁾ BAILLACHE. C. R. **132-475-1901**. — ⁽¹⁶⁷⁾ PÉCHAR. C. R. **132-628-1901**. — ⁽¹⁶⁹⁾ ANDERSON. Berzelius J. **22-161-1847**. — ⁽¹⁶⁹⁾ SCHULTZE et SALLACK. Ber. Chem. Gesell. **4-14-1871**. — ^(169a) MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb.

Acide molybdosélénieux $\delta\text{MoO}^3 \cdot \text{SeO}^3 + \text{Aq}$. — En décomposant le molybdosélénite de baryum par la quantité correspondante d'acide sulfurique, on obtient une dissolution jaune incristallisable. La dissolution de cet acide peut encore dissoudre de l'acide molybdique, ce qui fait admettre l'existence d'autres acides analogues (Péchar) ⁽¹⁷²⁾.

AZOTURES DE MOLYBDÈNE

Si l'on fait passer de l'ammoniac sec sur du chlorure de molybdène provenant de l'action du chlore sur le métal, il y a réaction à basse température et il se dégage du chlorure d'ammonium ⁽¹⁷⁴⁾. En chauffant, il se produit une masse grise, boursouflée qui, broyée dans l'eau, laisse en dissolution du chlorure d'ammonium et du chlorure de molybdène; il reste une poudre grise qui, chauffée à l'air, dégage de l'ammoniaque et brûle spontanément en donnant de l'anhydride molybdique. Ce corps gris dégage de l'azote au contact des hypochlorites et, avec de la potasse fondue, ou chauffé dans un courant d'hydrogène, donne de l'ammoniac. Sa composition dépend de la température à laquelle il a été préparé; à basse température, sa formule serait : $\text{Mo}^3\text{Az}^{10}\text{H}^4$ ou $4\text{MoAz}^2 + \text{Mo}(\text{AzH}^2)^2$; au rouge sombre : $\text{Mo}^5\text{Az}^{10}\text{H}^4$ ou $4\text{Mo}^3\text{Az}^2 + \text{Mo}(\text{AzH}^2)^2$; au rouge vif : Mo^3Az^2 . L'existence de ces composés semble douteuse. La réduction de l'anhydride molybdique par l'ammoniac à chaud donne des combinaisons du molybdène avec Az, H et O. A plus haute température, les combinaisons ne contiennent plus que Az et O et, enfin, au rouge blanc, on obtient le métal ⁽¹⁷⁵⁾. Ces combinaisons complexes ne dégagent pas d'ammoniaque au contact de la potasse fondue.

Wöhler ⁽¹⁷⁶⁾, par sublimation des chlorures de molybdène avec du chlorure d'ammonium a obtenu des substances noires, d'aspect métallique, contenant de l'hydrogène et de l'azote et dégagant de l'ammoniac avec la potasse en fusion.

Molybdamide $\text{MoO}^3(\text{AzH}^2)^2$. — Corps noir obtenu par l'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure MoO^3Cl^2 . Au contact de l'eau, ce corps abandonne facilement de l'ammoniaque, et donne un composé ayant pour formule : $\text{MoO}^3 \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{OH}$ ⁽¹⁷⁷⁾.

Phosphure de molybdène. — En chauffant fortement dans un creuset de charbon un mélange d'anhydride molybdique et d'acide phosphorique contenant un peu de chaux, on obtient une masse métallique

238-126. — ⁽¹⁷⁰⁾ ROSENHEIM. Z. anorg. Chem. 7-176-1894; 15-180-1897. — ⁽¹⁷¹⁾ PÉCHARD. C. R. 116-1441-1895. — ⁽¹⁷²⁾ PÉCHARD. C. R. 117-104-1895. — ⁽¹⁷³⁾ UELSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-125-1860. — ⁽¹⁷⁴⁾ UHRLAUB. An. Ph. Chem. Pogg. 101-605-1857. — ⁽¹⁷⁵⁾ TUTTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. 101-285-1857. — ⁽¹⁷⁶⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-258-1858. — ⁽¹⁷⁷⁾ SMITH et FLECK. Z. anorg. Chem. 7-551-

grise⁽¹⁷⁸⁾ présentant des cavités tapissées de petits cristaux; cette masse est purifiée par des lavages avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de la soude. Ce phosphure, de formule Mo^3P , a pour densité 6,17, et est difficilement fusible. Il conduit l'électricité. Il s'oxyde à l'air sans flamme quand on le chauffe. L'acide azotique chaud le transforme en acide phosphorique et en acide molybdique. L'azotate de potassium fondu l'oxyde avec flamme. Chauffé dans le chlore, il se transforme avec dégagement de lumière en chlorure de molybdène et chlorure de phosphore.

Chlorures de molybdène et de phosphore. — En chauffant du pentachlorure de phosphore avec du tétrachlorure ou de l'oxychlorure de molybdène, on obtient des cristaux bleuâtres, solubles dans l'eau avec une coloration brune, et ayant pour formule $\text{MoCl}^4 \cdot 2\text{PCl}^3$. Ce corps, chauffé, abandonne du pentachlorure de phosphore et donne la combinaison $\text{MoCl}^3 \cdot \text{PCl}^3$ constituée par une masse à éclat métallique, donnant, avec l'eau, une dissolution noirâtre (Cronander)⁽¹⁷²⁾.

Acides phosphomolybdiques. — Berzélius⁽¹⁸⁰⁾ a observé, le premier, que l'acide molybdique se dissolvait dans l'acide phosphorique chaud en donnant une liqueur jaune, laissant par évaporation une masse visqueuse ne présentant pas trace de cristallisation, et facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. On sait depuis longtemps⁽¹⁸¹⁾ que l'acide phosphorique précipite les molybdates en liqueur acide, et en présence de sels ammoniacaux; le précipité contenait de l'ammoniaque et de petites quantités d'acide phosphorique que Gmelin considérait comme impuretés. Svanberg et Struve⁽¹⁸²⁾, en dissolvant de l'anhydride molybdique dans l'acide phosphorique obtinrent une dissolution jaune, incristallisable, mais donnant par l'ammoniaque, en liqueur acide, un précipité jaune qui contenait, d'après leurs analyses, des quantités constantes d'acide phosphorique. Cette dissolution était un réactif sensible de l'acide phosphorique, et le produit jaune était le sel ammoniacal d'un acide molybdique modifié. Sonnenschein⁽¹⁸³⁾, en calcinant ce sel ammoniacal, obtint un corps permettant de reconnaître la présence d'ammoniaque, d'amines ou d'alcaloïdes. Il montra également l'emploi de cette réaction pour doser l'acide phosphorique. Les acides pyro et métaphosphorique ne donnent point cette réaction⁽¹⁸⁴⁾ mais réagissent seulement après leur transformation en acide orthophosphorique⁽¹⁸⁵⁾. Eggertz⁽¹⁸⁶⁾ reprit l'analyse de ce sel et lui trouva une composition constante, et constata que sa production était empêchée par l'acide tartrique. Le citrate et l'oxalate d'ammonium gênent également la précipitation de ce sel⁽¹⁸⁷⁾. Lipowitz⁽¹⁸⁸⁾, reprenant l'analyse de ce composé, montre que sa composition est constante, mais

1804. — (178) WÖHLER et RAUTENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-574-1859. — (179) CRO-
NANDER. B. Soc. Ch. (2)-**19**-500-1875. — (180) BERZÉLIUS. Traité de chimie **4**-587-1847.
— (181) GMELIN. Handbuch **2**-501-1844. — (182) SVANBERG et STRUVE. J. prakt. Chem. **44**-
257-1848. — (183) SONNENSCHN. An. Ch. Ph. (3)-**37**-58-1855. — (184) ROSE. An. Ph. Chem.
Pogg. **76**-26-1849. — (185) STRUVE. J. prakt. Chem. **54**-288-1851. — (186) EGGERTZ. B. Soc.
Ch. **2**-328-1860. — (187) KÖNIG. B. Soc. Ch. **17**-208-1872. — (188) LIPOWITZ. B. Soc. Ch.

qu'il est souvent souillé par des molybdates acides insolubles. Debray⁽¹⁸⁹⁾ isola de ce sel l'acide phosphomolybdique en brûlant son ammoniacque par l'eau régale, et il en fit une étude intéressante au point de vue de la constitution et des applications de cet acide, auquel il donna la formule $P^2O^5 \cdot 20MoO^3 + 25H^2O$. Cet acide donne des sels jaunes; les sels de potassium, d'ammonium, rubidium, cæsium, thallium et des bases organiques sont insolubles.

Les phosphomolybdates jaunes, mélangés avec un excès d'alcali, se transforment en molybdates neutres et en d'autres phosphomolybdates blancs, solubles en solution alcaline, et plus riches en acide phosphorique. Ces sels blancs sont décomposés par les acides avec formation d'acide phosphorique et de phosphomolybdates jaunes, de sorte qu'on ne connaît pas l'acide correspondant aux sels blancs dans lesquels le rapport de P^2O^5 à MoO^3 est 1,5.

La composition de l'acide phosphomolybdique a été contestée depuis le travail de Debray, qui avait trouvé comme rapport P^2O^5 et MoO^3 : 1,20. D'après certains auteurs⁽¹⁹⁰⁾ le rapport serait 1/22, et pour d'autres^(191 à 195) 1/24. Malgré ces divergences, l'existence de ces composés ne peut plus être mise en doute.

En dehors des sels bien définis, dans lesquels le rapport de P^2O^5 à MoO^3 est 1,20 ou 1,5, on a décrit de nombreuses combinaisons⁽¹⁹⁶⁾ dans lesquels ce rapport est égal à 1/16 et 1/22 ou se rapproche de ces nombres. On a même trouvé des nombres supérieurs à 1/24^(196 à 204).

Ces incertitudes sur la composition des nombreux phosphomolybdates tiennent à la grande difficulté que présente leur analyse.

ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE P^2O^5 , 20 MoO^3 ou 22 MoO^3 , ou 24 MoO^3 .

Debray obtient cet acide en préparant du phosphomolybdate d'ammonium bien pur, et le décomposant par l'eau régale en excès. En chauffant doucement, l'ammoniacque est détruite, et on obtient une liqueur jaune qui, par évaporation spontanée, donne de beaux cristaux de cet acide. On peut encore très facilement obtenir cet acide en dissolvant l'hydrate jaune $MoO^3 \cdot 2H^2O$, finement pulvérisé dans une dissolution chaude d'acide phosphorique et en faisant cristalliser.

L'acide phosphomolybdique peut former, avec l'eau, plusieurs hydrates suivant qu'il cristallise dans l'eau régale, dans l'acide azotique ou dans l'eau. Les formules de ces hydrates sont $20MoO^3 \cdot 2PO^4H^2 + 21H^2O$ (prismes clinorhombiques), ou $38H^2O$ (prismes rhomboïdaux), ou $48H^2O$ (octaèdres) (Debray)⁽¹⁸⁹⁾.

Les quantités d'eau varient suivant les auteurs : 27, 46, 59 (Gibbs)⁽¹⁹⁵⁾ ou 29, 58 (Finkener)⁽²⁰³⁾. On peut donner à cet acide la formule développée :



L'acide phosphomolybdique est très soluble dans l'eau. Chauffé à 140°, il perd son eau de cristallisation sans se décomposer. L'acide octaédrique se dissout dans un peu d'éther en s'échauffant fortement; cette propriété permet d'enlever l'acide à sa solution aqueuse, et la dissolution étherée obtenue, laisse déposer des octaèdres par évaporation (Drechsel) ⁽¹⁰⁹⁾. La solubilité de l'acide dans l'éther dépend de la température, comme l'indique le tableau suivant :

Température	0°	8°.	19°.	27°.	32°.
Poids dans 100 d'éther	80,6	84,7	96,7	105,9	107,9

Une solution étherée saturée ne se mélange pas à de nouvelles quantités d'éther, de sorte que si l'on chauffe une dissolution saturée à basse température, le liquide se sépare en deux couches, et la couche supérieure est de l'éther pur (Parmentier) ⁽¹¹⁰⁾.

Acide phospholutéomolybdique $P^3O^5.18MoO^3.3H^2O + Aq.$ — Il s'obtient ⁽¹¹¹⁾ par le sel correspondant de potassium et l'acide sulfurique, puis épuisement à l'éther. On le fait cristalliser par évaporation en prismes transparents d'un rouge orangé.

Acides hypophosphomolybdiques. — L'acide hypophosphoreux peut réduire à chaud l'anhydride molybdique à l'état d'oxyde Mo^3O^3 ⁽¹¹²⁾. On a pu, en opérant à froid ⁽¹¹³⁾, obtenir les deux acides : $Mo^5O^8(PO^3H^2)^7.3H^2O$ et $Mo^5O^{12}(PO^3H^2)^8.H^2O$ qui, avec les chlorures métalliques, donnent les sels correspondants; on a préparé le sel de baryum : $BaO.Mo^7O^{30}3(PO^3H^2)12H^2O$. Le sel ammoniacal correspondant est formé de lamelles d'un bleu verdâtre.

Chlorure de molybdène et oxychlorure de phosphore $MoCl^5.POCl^3$. — En chauffant à 170°, en tube scellé, 3 molécules de pentachlorure de phosphore avec une molécule d'anhydride molybdique, on obtient un liquide rouge brun mélangé à des grandes aiguilles d'un vert noirâtre qui correspondent à la formule $MoCl^5.POCl^3$. Ces cristaux fondent à 125°-127°, et se décomposent vers 170° en pentachlorure de molybdène et oxychlorure de phosphore. Ce corps est soluble dans le sulfure de carbone et se détruit rapidement à l'air (Blomstrand) ⁽¹⁰⁷⁾.

Phosphate de bromomolybdène $Mo^3Br^4(PO^3H^2)^3$. — On l'obtient en mélangeant l'hydrate correspondant avec de l'acide phosphorique. Poudre jaune, décomposée par l'eau ⁽¹¹⁵⁾.

ACIDES ARSÉNIOMOLYBDIQUES

L'acide arsénique forme avec l'acide molybdique des acides complexes analogues à ceux que donne l'acide phosphorique ⁽¹¹⁴⁾; le molybdate d'ammonium, en solution azotique, donne, avec l'ammoniaque, un préci-

Gesell. 10-1776-1877. — ⁽¹⁰¹⁾ FINKNER. Ber. Chem. Gesell. 11-1658-1878. — ⁽¹⁰²⁾ VON DER FRONDTEN. Ber. Chem. Gesell. 15-1929-1882. — ⁽¹⁰³⁾ HUNDSHAGEN. Z. anal. Chem. 28-141-

pité jaune d'arséniomolybdate d'ammonium, duquel on peut retirer deux acides dans lesquels le rapport de As^2O^5 à MoO^3 est $1/20$ ou $1/6$ ^(215 et 216). Ce dernier rapport a été contesté et trouvé égal à $1/7$ ⁽²¹⁷⁾. En décomposant par l'acide sulfurique du molybdate de baryum, en suspension dans une dissolution d'acide arsénique, on a obtenu des acides présentant le rapport $1/18$ ou $1/19$ ⁽²¹⁸⁾ et $1/16$ ⁽²¹⁹⁾. Enfin, en faisant bouillir de l'acide arsénique avec des molybdates alcalins, on a obtenu le rapport $1/2$ ⁽²²⁰⁾.

En faisant bouillir avec de l'eau régale l'arséniomolybdate d'ammonium préparé comme le phosphomolybdate, on obtient une dissolution jaune qui contient les deux acides $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 20\text{MoO}^3 + 27\text{H}^2\text{O}$ (jaune) et $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^3 + 16\text{H}^2\text{O}$ (blanc) ⁽²¹⁶⁾. Pour séparer ces acides, on évapore à sec la dissolution obtenue précédemment et on reprend la masse desséchée par une petite quantité d'eau qui dissout les deux acides complexes et laisse un résidu d'anhydride molybdique. La dissolution, additionnée d'une petite quantité d'acide nitrique, est évaporée dans le vide, et de la solution sirupeuse se déposent des cristaux jaunes et blancs que l'on peut trier. L'acide jaune est cristallisé en prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau et tout à fait analogues à l'acide phosphomolybdique.

On a attribué à l'acide blanc des formules différentes de celle indiquée plus haut : $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 7\text{MoO}^3 \cdot 14\text{H}^2\text{O}$ ⁽²¹⁷⁾ ou $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^3 + 18$ ⁽²¹⁹⁾ ou $16\text{H}^2\text{O}$ ⁽²²⁰⁾. Cet acide cristallise en prismes orthorhombiques incolores et transparents qui deviennent opaques quand ils cristallisent dans de l'acide azotique. Cet acide est très soluble dans l'eau et est très stable en présence des acides. Il peut être neutralisé par les alcalis et donner des précipités gélatineux blancs, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans un excès d'alcali ou dans les acides. La dissolution, dans les acides, les transforme en des sels moins basiques et que l'on peut obtenir cristallisés.

Acides arséniomolybdiques jaune ou rouge $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 19\text{MoO}^3 + 39\text{H}^2\text{O}$ (jaune) et $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{MoO}^3 + 50$ ou $28\text{H}^2\text{O}$ (rouge). — Ces deux acides obtenus, en même temps, au moyen des sels correspondants se présentent en cristaux jaunes ou rouges ⁽¹⁹²⁾ et semblent être deux composés isomères; l'acide rouge, par cristallisation ou abandonné dans

1889. — ⁽¹⁹⁴⁾ PEMBERTON. Ber. Chem. Gesell. **15**-2655-1882. — ⁽¹⁹⁸⁾ GIBUS. Am. Chem. J. **3**-517-1881. — ⁽¹⁹⁶⁾ LIPOWITZ. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-135-1860. — ⁽¹⁹⁷⁾ SELIGSON. J. prakt. Chem. **67**-470-1856. — ⁽¹⁹⁸⁾ NÜTZINGER. Jahresh. **8**-374-1855. — ⁽¹⁹⁹⁾ EGGERTZ. J. prakt. Chem. **79**-496-1860. — ⁽²⁰⁰⁾ FRÉSENUS. Z. anal. Chem. **3**-446-1864. — ⁽²⁰¹⁾ KENN. Z. anal. Chem. **10**-305-1871; Jahresh. **34**-1160-1881. — ⁽²⁰²⁾ RICHTERS. Z. anal. Chem. **10**-471-1871. — ⁽²⁰³⁾ STUNKEF, WETZKE et WAGNER. Z. anal. Chem. **21**-553-1882. — ⁽²⁰⁴⁾ HEHNER. Z. anal. Chem. **21**-568-1882. — ⁽²⁰⁵⁾ FINKNER. Ber. Chem. Gesell. **11**-1658-1878. — ⁽²⁰⁶⁾ KEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. **20**-1811-1887. — ⁽²⁰⁷⁾ BLOMSTRAND. Z. anorg. Chem. **1**-14-1892. — ⁽²⁰⁸⁾ MICHAELIS. Z. anorg. Chem. **3**-260-1895. — ⁽²⁰⁹⁾ DRECHSEL. Ber. Chem. Gesell. **20**-1452-1887. — ⁽²¹⁰⁾ PARMENTIER. C. R. **104**-686-1887. — ⁽²¹¹⁾ KEHRMANN et BÖHM. Z. anorg. Chem. **7**-406-1894. — ⁽²¹²⁾ EBAUGH et SMITH. J. Am. Soc. **21**-584-1899. —

un endroit sec se change, en effet, en acide jaune. L'acide rouge est extrêmement soluble dans l'eau : 1 cc de solution saturée contient 2^{gr},46 d'acide et la dissolution a pour densité à 18° 2,45. Ces acides donnent des sels cristallisés.

Acide arsénosomolybdique. — L'anhydride arsénieux peut se dissoudre dans les molybdates acides pour donner des sels dans lesquels le rapport de As^2O^3 à MoO^3 est 5,12. On n'a pas isolé l'acide correspondant (Gibbs)⁽²²¹⁾.

Acides antimoniomolybdiques. — Les sels correspondants s'obtiennent par l'ébullition de l'oxychlorure d'antimoine avec le molybdate d'ammonium ordinaire; on obtient ainsi un sel ammoniacal insoluble dans l'eau froide, dans lequel le rapport de Sb^2O^3 à MoO^3 est 3,17⁽²²²⁾. En faisant bouillir le molybdate d'ammonium avec de l'acide antimonique, le sel ammoniacal obtenu est cristallisé et soluble dans l'eau. Dans ce sel le rapport de Sb^2O^3 à MoO^3 est 4/7⁽²²²⁾.

Acide molybdovanadique $\text{Va}^2\text{O}^5.8\text{MoO}^3.5\text{H}^2\text{O}$ ⁽²²³⁾. — On le prépare en décomposant le sel ammoniacal par l'eau régale à l'ébullition. On obtient un précipité rouge, formé de fines aiguilles orangées. Les sels correspondants se préparent en dissolvant l'acide vanadique dans les molybdates ou en chauffant de l'anhydride molybdique avec les vanadates⁽²²⁴⁾.

Borure de molybdène Mo^3B^2 . — On l'a obtenu en chauffant au four électrique un mélange de bore et de molybdène. Il forme une masse cristalline, cassante, de densité 7,105 et attaquable par l'eau régale⁽²²⁵⁾.

CARBURES DE MOLYBDÈNE

— MoC ⁽²²⁶⁾. — On chauffe au four électrique 25 grammes de fonte de molybdène grossièrement pulvérisée, 25 grammes d'aluminium en petits fragments et 0^{gr},2 de coke de pétrole. L'opération se fait avec un courant de 500 ampères et 100 volts et dure 3 minutes. Le culot métallique est traité successivement par un mélange de potasse et de soude, par l'acide

⁽²¹⁵⁾ MAURO. Z. anorg. Chem. 2-25-1892. — ⁽²¹⁶⁾ SONNENSCHN. J. prakt. Chem. 53-345-1851. — ⁽²¹⁷⁾ STRUVE. J. prakt. Chem. 58-493-1853. — ⁽²¹⁸⁾ DEBRAY. C. R. 78-1408-1874. — ⁽²¹⁹⁾ SEYBERTH. Ber. Chem. Gesell. 7-591-1874. — ⁽²²⁰⁾ PUFABL. Ber. Chem. Gesell. 17-217-1884. — ⁽²²¹⁾ DITTE. C. R. 102-1021-1886. — ⁽²²²⁾ FRIEDHEIM. Z. anorg. Chem. 2-314-1892. — ⁽²²³⁾ GIBBS. Am. Chem. J. 3-402-1881-1882. — ⁽²²⁴⁾ GIBBS. Am. Chem. J. 7-592-1885. — ⁽²²⁵⁾ GIBBS. Am. Chem. J. 4-377-1882-1885. — ⁽²²⁶⁾ GIBBS. Am. Chem. J. 5-361-1885-1884. — ⁽²²⁷⁾ TUCKER et MOODY. Am. Ch. Soc. 84-14-1902. — ⁽²²⁸⁾ MOISSAN et HOFFMANN.

sulfurique et l'acide chlorhydrique. On obtient une poudre grise formée de petits prismes brillants, de densité 8,4, qui raye le quartz. Ce carbure est attaqué à froid par le fluor, et au rouge par le chlore. Il brûle dans le chlorate ou l'azotate de potassium fondus. Il est à peine altéré par une solution bouillante d'acide chlorhydrique, mais il est décomposé à froid par l'acide azotique (Moissan et Hoffmann).

— Mo^3C ⁽²²⁷⁾. — Le molybdène, préparé au four électrique, peut comme le fer donner une fonte grise et une fonte blanche. On a préparé un carbure ⁽²²⁷⁾ cristallisé en chauffant au four électrique 250 grammes de bioxyde de molybdène avec 50 grammes de charbon. On chauffe 8 à 10 minutes avec un courant de 50 volts et 800 ampères. L'excès de charbon se retrouve dans la masse sous forme de graphite. On obtient un culot blanc brillant, à cassure cristalline, s'écrasant facilement sur l'enclume, et donnant des prismes allongés de densité 8,9 et correspondant à la formule Mo^3C . Ce carbure n'est pas décomposable par l'eau (Moissan).

Acide oxalomolybdique $(\text{MoO}^3.\text{C}^2\text{O}^4)\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Berzélius a constaté que l'anhydride molybdique peut se dissoudre dans l'acide oxalique ⁽²²⁸⁾. Pour obtenir cet acide, on dissout l'anhydride molybdique et mieux l'hydrate jaune dans l'acide oxalique; par évaporation, on obtient un liquide sirupeux duquel l'acide azotique étendu précipite des cristaux clinorhombiques incolores. Les cristaux secs se conservent même à la lumière, mais à l'humidité ils bleussent. Un papier imprégné d'une dissolution de cet acide et séché dans l'obscurité bleuit à la lumière et peut servir de papier photographique (Pécharde) ⁽²²⁹⁾.

Des combinaisons analogues de l'acide molybdique avec les acides citrique, lactique, malique, mucique ont été obtenues, ainsi qu'un certain nombre de sels correspondants (Henderson Orr et Withead) ⁽²³⁰⁾.

Siliciure de molybdène Mo^3Si^2 . — En fondant au four électrique (50 volts, 1000 amp.) dans un creuset d'écharbon du silicium cristallisé avec le mélange d'anhydride molybdique et de bioxyde de molybdène obtenu en chauffant du molybdate d'ammonium, on recueille une masse métallique que l'on emploie comme anode pour électrolyser de l'acide chlorhydrique concentré qui met en liberté le siliciure (Vigoureux) ⁽²³⁰⁾. On peut encore obtenir ce corps par la fusion du silicium et du molybdène (Warren) ⁽²³¹⁾. Ce siliciure brûle à 300° avec incandescence dans le chlore, en donnant du tétrachlorure de silicium et du pentachlorure de molybdène.

ACIDE SILICOMOLYBDIQUE

Les recherches de Marignac sur les silicotungstates permettent de prévoir l'existence de combinaisons analogues du molybdène. Parmen-

C. R. 138-1558-1904. — ⁽²²⁷⁾ MOISSAN. C. R. 120-1320-1895. — ⁽²²⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 6-548-1826. — ⁽²²⁹⁾ PÉCHARDE. C. R. 108-1052-1889. — ⁽²³⁰⁾ VIGOUROUX. C. R. 129-

tier a isolé un acide complexe $\text{SiO}^2.12\text{MoO}^3 + 26\text{H}^2\text{O}$. Pour cela on prépare par double décomposition entre le nitrate mercurieux et le silicomolybdate d'ammonium un sel mercurieux, caséux; ce sel, insoluble, qui, mis en suspension dans l'eau, est traité par de l'acide chlorhydrique étendu que l'on ajoute par petites portions jusqu'à décomposition complète. Il faut éviter un excès d'acide, car le sel mercurieux, qu'il est difficile de débarrasser complètement du nitrate, donnerait de l'eau régale qui décomposerait l'acide silicomolybdique.

La dissolution jaune, ainsi obtenue, est évaporée à l'air libre en élevant faiblement sa température (50°); une température plus élevée détruirait l'acide. On obtient ainsi des cristaux jaunâtres, translucides, appartenant au système cubique. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et solubles dans l'éther; sa solubilité dans l'eau et l'éther présente les mêmes caractères que celle de l'acide phosphomolybdique octaédrique. On peut se servir de cette propriété pour préparer l'acide en épuisant à l'éther un mélange de silicomolybdate de sodium et d'acide sulfurique.

Les cristaux de l'acide, chauffés à 45° , fondent, se décomposent au-dessous de 100° , et, à température élevée, dégagent de l'anhydride molybdique, et il reste de la silice. Les acides dissolvent, puis décomposent cet acide avec mise en liberté de silice. Les alcalis, l'ammoniaque le décomposent également, de sorte qu'on ne peut obtenir les sels correspondants qu'en liqueur acide. Les sels correspondants d'ammonium, des amines et des alcaloïdes sont insolubles : les silicomolybdates de cæsium et de rubidium le sont peu; les autres sont très solubles, sauf les sels de thallium et le sel mercurieux (Asch)⁽²⁵¹⁾.

ACIDES TITANOMOLYBDIQUE ET ZIRCONOMOLYBDIQUE

L'acide titanique et la zircone donnent des composés analogues à l'acide silicomolybdique, et ces trois acides peuvent être obtenus par le même procédé : de l'acide fluosilicique ou son sel ammoniacal, ajouté à chaud à du molybdate d'ammonium, donne un liquide jaune, qui, par addition d'acide chlorhydrique, précipite du silicomolybdate d'ammonium; la liqueur contient du fluoxymolybdate d'ammonium. En employant du fluotitanate ou fluozirconate d'ammonium, on obtient une réaction analogue. Les sels ammoniacaux obtenus ressemblent au silicomolybdate : ils sont jaunes et peu solubles dans l'eau.

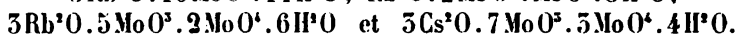
Pour obtenir les acides, on décompose le sel mercurieux par de l'acide chlorhydrique ou, mieux, on agite avec de l'éther une solution chlorhydrique du sel ammoniacal. On obtient une dissolution éthérée, jaune, lourde, qui, évaporée, donne l'acide $\text{TiO}^2.12\text{MoO}^3 + 22\text{H}^2\text{O}$ en octaèdres

1238-1899. — ⁽²⁵¹⁾ WARREN. Chem. N. 78-253-1898. — ⁽²⁵²⁾ HENDERSON ORR et WITEREAD. Am. Chem. Soc. 75-542-1899. — ⁽²⁵³⁾ PARMENTIER. C. R. 94-213-1882. — ⁽²⁵⁴⁾ ASCH. Z. anorg. Chem. 28-273-1901. — ⁽²⁵⁵⁾ PÉCHARD. C. R. 117-788-1895. — ⁽²⁵⁶⁾ DEBRAY. C. R.

jaunes, fondant à 60°. On prépare de même l'acide zirconomolybdique analogue.

Silicomolybdates de cæsium et de rubidium. — L'acide silicomolybdique est un excellent réactif des sels de rubidium et de cæsium, car ces deux silicomolybdates sont beaucoup moins solubles que les silicomolybdates alcalins et on peut également séparer ces deux sels, celui de cæsium étant complètement insoluble dans les acides et celui de rubidium un peu soluble⁽²⁵³⁾.

Trimolybdate de rubidium $\text{Rb}^3\text{Mo}^3\text{O}^{10} + 2\text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu en faisant fondre le carbonate de rubidium avec un excès d'anhydride molybdique. La masse, reprise par l'eau bouillante, donne une dissolution qui laisse déposer de petits prismes brillants, hexagonaux, solubles dans l'eau froide et très solubles à chaud⁽²⁵¹⁾. On a également préparé les ozomolybdates de rubidium et de cæsium⁽²⁵⁷⁾ :

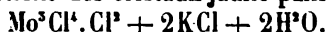


Fluoxymolybdate de rubidium $(^{260}) \text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot \text{RbF} + 2\text{H}^2\text{O}$. — L'eau mère, résultant de la préparation du trimolybdate, est additionnée d'un excès d'acide fluorhydrique. Par refroidissement, il se produit de fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et pouvant recristalliser.

L'analyse de ce sel a été faite sommairement et correspond à la formule indiquée.

Les chlorures $\text{MoOCl}^3 \cdot 2\text{RbCl}$ et $\text{MoOCl}^3 \cdot 2\text{CsCl}$ sont des octaédres verts (Nordenskiöld)⁽²⁷⁹⁾.

Chlorure, bromure et iodure de chloromolybdène et de potassium $(^{46})$. — Le chlorure de chloromolybdène $(\text{Cl}^4\text{Mo}^3)\text{Cl}^2$ dissous dans la potasse est neutralisé par de l'acide chlorhydrique et soumis à l'évaporation; on obtient des cristaux jaune paille ayant pour formule :



Ces cristaux sont dissociés par l'eau⁽⁴⁶⁾. Par une préparation analogue, à partir du bromure $\text{Cl}^4\text{Mo}^3 \cdot \text{Br}^2$, on obtient le composé cristallisé jaune $\text{Cl}^4\text{Mo}^3 \cdot \text{Br}^2 + 2\text{KBr} + 2\text{H}^2\text{O}$. De même au moyen du chloriodure $\text{Mo}^3\text{Cl}^4\text{I}^2$ dissous dans la potasse et neutralisé par l'acide iodhydrique, on obtient des cristaux d'un rouge sombre du composé :



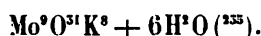
Molybdate neutre de potassium MoO^4K^2 . — Il s'obtient par le procédé suivant, qui paraît être le meilleur⁽²⁵⁸⁾ : on ajoute à une dissolution de potasse dans l'alcool, à 95°, du trimolybdate par petites portions. Le tout est placé dans un flacon fermé, qu'on agite fréquemment. Le sel neutre se sépare en une couche huileuse qu'on sépare et lave à

l'alcool. La dissolution évaporée donne des prismes à 4 pans, terminés par des facettes. Ces cristaux contiendraient $\frac{1}{4}\text{H}^2\text{O}$ ⁽²³⁵⁾; on n'a pu reproduire cet hydrate. On peut encore obtenir ce sel en fondant poids équimoléculaires d'anhydride molybdique et de carbonate de potassium ⁽²³³⁾. En reprenant par l'eau cette masse fondue et faisant cristalliser sur l'acide sulfurique, on obtient le sel anhydre en petits cristaux. Dans ces mêmes conditions, Delafontaine ⁽²³³⁾ obtient le sel $\text{MoO}^4\text{K}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. On peut dans ces préparations, par voie sèche, remplacer l'anhydride molybdique par le molybdate d'ammonium.

Le molybdate neutre fond facilement en un liquide clair, légèrement jaunâtre, qui cristallise par refroidissement; au-dessous de 100° , il semble subir une transformation et se transforme en une poudre blanche. Ce sel est déliquescent; il absorbe à l'air du gaz carbonique et se transforme en d'autres molybdates. La dissolution de ce sel est nettement alcaline.

Bimolybdate de potassium $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{K}^2$. — Il s'obtient en fondant dans des proportions voulues du carbonate de potassium et de l'anhydride molybdique. En reprenant par une petite quantité d'eau chaude la masse ainsi obtenue, on a, par refroidissement, de gros cristaux qui se décomposent spontanément dans l'eau mère et qu'on ne peut faire recristalliser. Ce sel n'a pu être analysé ⁽²³⁴⁾ à cause de son instabilité; on admet sa formule, d'après sa préparation.

Molybdate ordinaire de potassium $\text{Mo}^2\text{O}^6\text{K}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — C'est le sel que l'on prépare le plus facilement. On lui a attribué également la formule :



On l'obtient en traitant l'anhydride molybdique par du carbonate de potassium en excès et en évaporant à sec. En reprenant le résidu farineux obtenu par la quantité d'eau chaude nécessaire pour le dissoudre, on obtient, par refroidissement, de beaux prismes clinorhombiques, isomorphes du molybdate ordinaire d'ammonium ⁽²³⁴⁾. On le prépare également, en versant de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique concentré, dans une dissolution d'acide molybdique dans le carbonate de potassium; le précipité formé d'abord se redissout et de la liqueur opaline ainsi obtenue dépose lentement le sel en rhomboédres groupés en étoiles ou en prismes hexagonaux. On ne peut purifier ce sel par cristallisation, car l'eau le décompose en trimolybdate et en molybdate neutre. Chauffé, il se déshydrate et, à plus haute température, fond en donnant par refroidissement une masse cristalline peu soluble dans l'eau.

Trimolybdate de potassium $\text{Mo}^3\text{O}^{10}\text{K}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se produit fréquemment dans la décomposition par l'eau d'autres molyb-

Chem. 2-36-1865; 6-86-1867. — ⁽²³⁵⁾ SCHINDLER. Z. anal. Chem. 27-157-1888. — ⁽²³⁶⁾ LÉVY. C. R. 103-1195-1886. — ⁽²³⁷⁾ VAN DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 222-157-1884. — ⁽²³⁸⁾ KATTS. An. Chem. Pharm. Lieb. 225-38-1884. — ⁽²³⁹⁾ THALÈNE. An. Ch. Ph. (4)-18-

dates, par exemple, le molybdate ordinaire. Pour le préparer ⁽²⁵²⁾, on fond une molécule de carbonate de potassium avec 2 molécules d'anhydride molybdique et on fait bouillir avec de l'eau la masse fondue. Le liquide se prend en masse de cristaux du sel; on peut également saturer par l'acide molybdique une dissolution bouillante de potasse et laisser reposer ⁽²⁵³⁾. Le trimolybdate cristallise en aiguilles soyeuses, anhydres à 100° et moins solubles que le molybdate correspondant de sodium. Si, dans la préparation précédente, on ajoute à la dissolution du trimolybdate de l'acide azotique, il se sépare un molybdate acide ayant pour formule : $\text{Mo}^4\text{O}^{15}\text{K}^3$ ou $\text{Mo}^5\text{O}^{16}\text{K}^3$ ⁽²⁵⁴⁾; ce sel est une poudre blanche, à grains fins, et qui, fondue, peut perdre de l'anhydride molybdique. L'existence de ce sel a été mise en doute (Ullik) ⁽²⁵²⁾.

Octomolybdate $\text{Mo}^4\text{O}^{13}\text{K}^2 + 6,5\text{H}^2\text{O}$. — On mélange de l'anhydride molybdique à du trimolybdate, jusqu'à ce qu'il commence à se faire un précipité; on chauffe alors la dissolution et on laisse reposer. On obtient ainsi des cristaux très brillants, décomposés par l'eau pure ⁽²⁵⁵⁾.

Permolybdate de potassium $\text{Mo}^4\text{K} + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽²¹⁵⁾. — Si l'on mélange de l'eau oxygénée à une dissolution de trimolybdate de potassium, on obtient une liqueur jaune qui, évaporée au bain-marie, dépose de petits cristaux jaunes. Ces cristaux, chauffés dans le vide, perdent de l'eau, puis de l'oxygène, deviennent blancs, et laissent $\text{Mo}^3\text{O}^7\text{K}^2$. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, peu dans l'alcool. Par ébullition avec de la potasse, ils dégagent de l'oxygène, avec l'iodure de potassium de l'iode, et du chlore avec l'acide chlorhydrique. La constitution et la composition de ce sel ne sont pas encore fixées définitivement. On lui donne également la formule : $6\text{K}^2\text{O} \cdot 16\text{MoO}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}^2 + 13\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁵⁶⁾ combinaison d'un molybdate avec l'eau oxygénée ou $\text{K}^2\text{O} \cdot 2\text{MoO}^3 \cdot \text{MoO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁵⁷⁾ ozotrimolybdate de potassium. On a encore obtenu le sel suroxygéné $\text{K}^2\text{O}^2 \cdot \text{MoO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$ qui s'obtient en mélangeant un excès d'eau oxygénée au bimolybdate de potassium, additionné de potasse; sel rouge brique qui perd de l'oxygène à l'air et détone quand on le pulvérise ⁽²⁶¹⁾.

Fluoxymolybdates de potassium. — Les oxyfluorures MoOF^3 et MoO^2F^3 peuvent se combiner aux fluorures alcalins pour donner des sels doubles cristallisés :

— $\text{MoOF}^3 \cdot 2\text{KF} + \text{H}^2\text{O}$. — En faisant réagir le pentachlorure de molybdène ou l'hydrate de bioxyde sur une dissolution concentrée et chaude

202-1869. — ⁽²¹⁴⁾ GERNEZ. C. R. 105-803-1887; 108-942-1889; 109-151-1889; 110-529-1890; 111-1365-1890; 112-226-1891; 113-1031-1891; 114-480-1892; 119-65-1894. — ⁽²⁴⁵⁾ LANDOLT. Monatsh. preuss. Akad. 957-1887. — ⁽²⁴⁶⁾ MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 238-111-1887. — ⁽²⁴⁷⁾ SCHINDLER. Z. anal. Chem. 27-157-1888. — ⁽²⁴⁸⁾ KLASON et KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. 34-3946-1901. — ⁽²⁴⁹⁾ ROSENHEIM et YZIG. Ber. Chem. Gesell. 33-707-1900. — ⁽²⁵⁰⁾ HOPPMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 307-314-1899. — ⁽²⁵¹⁾ SPIEGEL et MAAS. Ber. Chem. Gesell. 36-1-512-1903. — ⁽²⁵²⁾ ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-208-1869. — ⁽²⁵³⁾ DELAFONTAINE. J. prakt. Chem. 95-136-1865. — ⁽²⁵⁴⁾ DELAFONTAINE. An. Ph. Chem. Pogg. 127-293-1866. — ⁽²⁵⁵⁾ PÉCHARD. C. R. 112-720-1891. — ⁽²⁵⁶⁾ BÄRWALD. Chem. Centr. Bl. 424-1885. — ⁽²⁵⁷⁾ MUTHMANN et NAGEL. Ber. Chem. Gesell. 34-1836-1898. —

de fluorhydrate de potassium, on obtient l'oxyfluorure cristallisé et, dans le cas où l'on emploie le bioxyde, une eau mère rouge qui laisse déposer le fluorure MoF^3 (48). On peut également l'obtenir par l'électrolyse du sel $\text{MoO}^2\text{F}^2.2\text{KF.H}^2\text{O}$. Ce sont des lamelles monocliniques, d'un gris bleu, brillantes, solubles dans les acides avec une coloration bleue et se détruisant au contact de l'eau en donnant un précipité brun rouge. Ce sel réduit le permanganate de potassium et l'azotate d'argent ammoniacal.

— $3\text{MoOF}^3.5\text{KF} + \text{H}^2\text{O}$. — En dissolvant le sel précédent dans l'acide fluorhydrique et concentrant, on obtient une liqueur bleue qui laisse déposer des aiguilles bleues, hexagonales, solubles avec décomposition dans l'eau (258). Ces sels correspondent à l'oxyde Mo^3O^3 ; les sels suivants correspondent aux molybdates dans lesquels de l'oxygène est remplacé par du fluor.

— $\text{MoO}^2\text{F}^2.2\text{KF} + \text{H}^2\text{O}$. — Pour le préparer, on dissout l'anhydride molybdique dans l'acide fluorhydrique et on ajoute du fluorure de potassium ou, encore mieux, on dissout le molybdate neutre de potassium (259 et 260) dans un excès d'acide fluorhydrique; on chauffe la liqueur pour la concentrer et, par refroidissement, le sel cristallise en tables tricliniques, minces et transparentes, ressemblant à l'acide borique et isomorphes de la combinaison correspondante du tungstène. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par refroidissement. Il est inaltérable à l'air; chauffé, il perd son eau à 100° , et au rouge, il fond en un liquide pâteux en dégageant de l'acide fluorhydrique et laissant du molybdate neutre de potassium.

— $\text{MoO}^2\text{F}^2.\text{KF} + \text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu en dissolvant le précédent dans l'acide fluorhydrique ou mieux en dissolvant un molybdate acide dans l'acide fluorhydrique et évaporant. Ce sel cristallise en aiguilles prismatiques transparentes, d'un éclat soyeux et s'effleurissant lentement. Chauffées à l'air, elles donnent du fluorure de molybdène et laissent du bimolybdate de potassium. Ces cristaux sont analogues aux composés correspondants du tungstène.

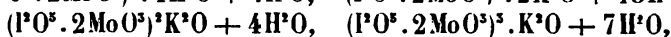
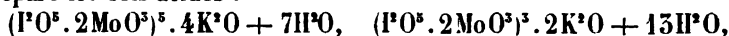
— $\text{MoO}^3\text{F}^2.\text{KF} + \text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en dissolvant à chaud dans l'eau oxygénée le composé $\text{MoO}^3\text{F}^2.2.\text{KF} + \text{H}^2\text{O}$. Par refroidissement, on obtient des écailles jaunes, stables, peu solubles dans l'eau froide, solubles à chaud. A 100° il dégage de l'oxygène, et il réduit le permanganate de potassium avec dégagement d'oxygène (264). On peut même oxyder plus profondément ce sel et obtenir le composé $\text{MoO}^5.2\text{KF.H}^2\text{O}$ (265) qui, par l'acide sulfurique, dégage de l'eau oxygénée et de l'oxygène ozonisé.

— $\text{MoOCl}^3.2\text{KCl}.2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été obtenu en réduisant par l'acide iodhydrique une dissolution chlorhydrique d'acide molybdique (261). Par refroidissement, après que l'iode a été chassé, on ajoute du chlorure de potassium et le sel cristallise en prismes rhombiques verts.

(258) MAURO. Gazzet. ch. ital. 19-170-1892; Z. anorg. Chem. 2-25-1892. — (259) BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-29-369-1825. — (260) DELAFONTAINE. Ar. Sc. ph. nat. 30-240-1867. — (261) MELISSOFF et PISSARJEVSKI. Ber. Chem. Gesell. 31-632-1898. — (262) BERZÉLIUS. Traité de chimie

Iodo et periodomolybdates de potassium $KIO^5 \cdot MoO^5 + 2H^2O$ ou $\begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix} > IO - OMoO^2 - OH + H^2O$ ⁽¹⁵²⁾. — L'acide iodique, dissous dans une solution azotique de molybdate neutre de sodium, puis additionné d'une solution concentrée d'azotate de potassium, donne un précipité blanc formé d'aiguilles microscopiques peu solubles.

En dissolvant ⁽¹⁵⁴⁾ l'hydrate jaune d'acide molybdique dans l'iodate de potassium bouillant, on obtient une liqueur qui laisse déposer, par refroidissement, de petits prismes microscopiques $I^2O^5 \cdot 2MoO^5 \cdot K^2O + H^2O$. Ce sel est peu soluble dans l'eau, il est plus soluble dans l'acide azotique. En faisant réagir l'acide molybdoiodique ⁽¹⁵⁴⁾ sur de l'azotate de potassium soit seul, soit en présence de quantités croissantes d'acide azotique, on a préparé les sels acides :



et $(I^2O^5 \cdot 2MoO^5)^4 K^2O + 5H^2O$.

Tous ces sels se présentent en cristaux microscopiques d'autant plus solubles dans l'eau qu'ils sont plus acides.

Molybdoperiodates de potassium $IO^6 K^5 (MoO^5)^6 + 6H^2O$ ou $IO^6 KH (MoO^5)^6 + 6H^2O$. — Ce sel s'obtient en chauffant 6^{mol} de MoO^5 , 1^{mol} de $IO^6 K$ et un peu moins de 2^{mol} de $CO^2 K^2$; en évaporant la dissolution, on recueille de grands prismes brillants tricliniques et assez solubles dans l'eau ⁽¹⁵⁵⁾.

On a encore préparé les deux sels suivants dont les formules sont incertaines : $18K^2O \cdot I^2O^7 \cdot 52MoO^5 + 50H^2O$ et $7K^2O \cdot 2I^2O^7 \cdot 24MoO^5 + 55H^2O$ en faisant agir l'acide périodique sur des molybdates très acides.

Sulfomolybdates de potassium. — Ces composés correspondant à la série des molybdates ont été étudiés et découverts par Berzélius ⁽²⁴²⁾. Le sel de potassium de Berzélius correspondait au molybdate neutre; mais on a découvert toute une série de sulfosels de potassium différents du sel normal.

Sulfomolybdate de potassium normal $MoS^4 K^2$. — Pour l'obtenir ⁽²⁶³⁾, on chauffe dans un creuset un grand excès de bisulfure MoS^2 avec du carbonate de potassium, du soufre et un peu de charbon en poudre. On porte progressivement le creuset jusqu'au rouge blanc; la masse refroidie est noire, poreuse et donne, avec l'eau, une dissolution rouge foncé; on évapore la dissolution à 40° et il se dépose peu à peu des cristaux que l'on essore. Les cristaux, formés de prismes à 4 ou 8 pans, sont d'un rouge foncé, vert cantharide par réflexion. Ce sel est soluble dans l'eau et sa dissolution aqueuse est précipitée par l'alcool en une poudre rouge cinabre du sulfomolybdate. Il s'altère peu à peu, même en tube scellé, en donnant une matière brune plus ou moins foncée.

4-140-1835. — ⁽²⁶³⁾ NORDENSKIÖLD. Ber. Chem. Gesell. 34-1572-1901. — ⁽²⁶⁴⁾ KARANETSKY. J. Soc. Ph. Ch. R. 34-383-1902. — ⁽²⁶⁵⁾ KRČAS et SOLCREDER. Ber. Chem. Gesell. 19-2729-

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se décompose lentement en sulfure de molybdène et sulfure de potassium⁽²⁶⁸⁾. Ce sel permet d'obtenir, par double décomposition, les sulfomolybdates insolubles des métaux lourds.

Sulfodimolybdate de potassium $\text{Mo}^2\text{S}'\text{K}^2$. — Si l'on mélange, à une dissolution étendue du sulfomolybdate $\text{MoS}'\text{K}^2$, une quantité d'acide insuffisante pour le décomposer, elle change de couleur et devient brune sans formation de précipité. Évaporée, elle se dessèche en une masse brillante, d'un gris noirâtre de sulfodimolybdate⁽²⁶⁹⁾. On peut obtenir ce dernier cristallisé en mélangeant le sulfomolybdate neutre avec de l'acide acétique jusqu'à coloration rouge du tournesol.

Sulfomolybdate basique de potassium $\text{Mo}^2\text{S}^2\text{K}^4$ ou $(\text{KS})^3 \text{Mo} - \text{S} - \text{Mo} \begin{smallmatrix} \diagup (\text{KS})^3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{S}^3$ ⁽²⁶⁹⁾. — Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de 5 p. MoO^4K^2 avec 10 cc d'eau et 50 cc de lessive de potasse ($d = 1,46$) on obtient le sulfomolybdate neutre⁽²⁶⁹⁾. Mais si, dans cette préparation, on emploie plus de potasse (60 cc $d = 1,55$), le sel basique se sépare de suite dès que l'on fait arriver le courant d'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi des tables microscopiques, solubles dans l'eau avec une couleur d'un jaune orangé et insolubles dans l'alcool et l'éther.

Le sulfomolybdate neutre peut, en cristallisant avec de l'azotate de potassium, donner une combinaison ressemblant beaucoup au sulfomolybdate et ayant la propriété de brûler comme de la poudre noire, quand on la chauffe.

Sulfoxymolybdates de potassium. — Dans ces composés une partie seulement de l'oxygène de l'acide molybdique est remplacée par du soufre.

Disulfoxymolybdate de potassium $\text{MoO}^2\text{S}^2\text{K}^2$. — Il s'obtient en projetant du trimolybdate de potassium obtenu par voie sèche et finement pulvérisé, dans du sulfhydrate de potassium faiblement chauffé et ajoutant de l'alcool; il se sépare un liquide huileux, jaune, duquel se déposent peu à peu des aiguilles jaunes qu'on lave à l'alcool, à l'éther, au sulfure de carbone et qu'on dessèche finalement dans un courant d'air sec à 140° . Ce sulfure est hygroscopique, très soluble dans l'eau avec coloration jaune. L'acide acétique brunit cette dissolution et il se sépare lentement le sulfure MoS^2 . L'acide chlorhydrique le décompose immédiatement. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration d'un jaune brun⁽²⁷⁰⁾.

— $\text{Mo}^4\text{S}^2\text{O}^7\text{K}^8$. — Ce sel se produit dans la préparation précédente et se dépose du liquide huileux après le précédent.

Trisulfoxymolybdate de potassium $\text{Mo}^2\text{S}^3\text{O}^7\text{K}^8$. — On l'ob-

1886. — ⁽²⁶⁹⁾ KRCS. An. Chem. Pharm. Lieb. **225**-53-1884. — ⁽²⁷⁰⁾ HOFMANN. Z. anorg.

tient en faisant bouillir le molybdate neutre de potassium avec du sulfhydrate de potassium et ajoutant du chlorure d'ammonium. Par refroidissement, on obtient une poudre d'un jaune citron, soluble dans l'eau et donnant, avec les sels, des métaux lourds des précipités rouges ou bruns ⁽²⁶⁹⁾.

Persulfomolybdates de potassium. — Ces sels n'ont pas d'analogues dans les composés oxygénés, et leur existence n'est pas encore bien certaine.

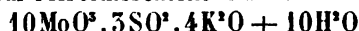
— MoS^5KH . — Dans la préparation du tétrasulfure MoS^4 , on obtient des cristaux mêlés aux sulfures MoS^3 et MoS^2 . Pour isoler ces cristaux, on reprend par de l'eau à 50°-40° et par refroidissement on obtient des paillettes transparentes, d'un rouge rubis. Ce sel est très peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude; cette dissolution n'est pas stable; elle se décompose lentement en donnant du bisulfure de molybdène cristallisé. L'acide acétique précipite, de cette dissolution, l'acide MoS^5H^2 et l'acide chlorhydrique le sulfure MoS^4 ⁽²⁶⁸⁾.

— MoS^5K^2 . — Ce sel a été décrit par Berzélius ⁽²⁶²⁾, mais il paraît être un mélange ⁽²⁶⁹⁾.

Hexasulfomolybdates de potassium $\text{MoS}^6\text{K} + \text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient à l'état de cristaux noirs en mélangeant une solution alcaline de molybdate de potassium avec des polysulfures de potassium ⁽²⁷⁰⁾.

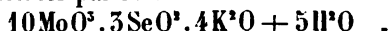
Molybdosulfite et molybdosélénite de potassium ⁽¹⁷¹⁾.

— Une dissolution chaude de bimolybdate de potassium absorbe le gaz sulfureux et donne par refroidissement le sel :



en beaux cristaux prismatiques ambrés, solubles à chaud. Le sel chauffé dégage du gaz sulfureux qu'il n'abandonne totalement qu'à la fusion.

Le molybdate acide de potassium peut également dissoudre à chaud l'acide sélénieux et donner par refroidissement le sel :



cristallisé en tables hexagonales incolores. Ce sel, chauffé, se déshydrate et, à la température de fusion, il laisse dégager de l'acide sélénieux.

Molybdosulfate de potassium. — La solution sulfurique d'anhydride molybdique réduite par l'alcool n'est pas décomposée par les dissolutions alcalines : la potasse en précipite un sel cristallin bleu, soluble dans l'eau et insoluble dans la potasse en excès ⁽¹⁶⁷⁾.

Phosphomolybdates de potassium. — Aux différents acides phosphomolybdiques correspondent les sels de potassium suivants :

— $2\text{PO}^4\text{K}^3 \cdot 20\text{MoO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁶⁹⁾. — Il se prépare en ajoutant de l'acide phosphorique à une dissolution de molybdate de potassium dans l'acide nitrique ; on obtient, en chauffant légèrement, un précipité jaune formé de petits cristaux anhydres. On a encore donné à ce corps les formules

Chem. 12-55-1896. — ⁽²⁷¹⁾ ZENKER. J. prakt. Chem. 58-261-1853. — ⁽²⁷²⁾ DEBRAY. C. R.

$2\text{PO}^4\text{K}^2\text{H} \cdot 24\text{MoO}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ (¹⁹⁵) et $2\text{PO}^4\text{K}^3 \cdot 22\text{MoO}^3 + 2\text{PO}^4\text{K}^2\text{H} \cdot 22\text{MoO}^3 + 21\text{H}^2\text{O}$ (¹⁹⁰).

Les phosphomolybdates blancs de potassium sont :

— $2\text{PO}^4\text{K}^3 \cdot 5\text{MoO}^3 + 17\text{H}^2\text{O}$ (²⁷¹⁻²⁷³). — La solution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique est évaporé à l'état sirupeux après l'addition d'un peu d'acide phosphorique et neutralisée par de la potasse; il se dépose des aiguilles ressemblant à de l'amiant (²⁷¹). On peut encore le préparer en fondant le sel ammoniacal correspondant avec de l'azotate de potassium et faisant cristalliser (²⁷³). Ces cristaux sont stables à l'air; on peut les fondre. Chauffés avec un acide, ils donnent un sel jaune avec mise en liberté d'acide phosphorique.

— $2\text{PO}^4\text{K}^3 \cdot 5\text{MoO}^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O} + 6\text{AzO}^3\text{K}$ (²⁷³). — En faisant bouillir le phosphomolybdate d'ammonium avec un excès de potasse et en neutralisant par l'acide azotique, on obtient ce sel cristallisé.

— $3\text{K}^2\text{O} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{MoO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$ (²⁷³). — Cristaux incolores et très stables, obtenus en fondant du carbonate de potassium avec de l'anhydride molybdique et ajoutant à la dissolution de l'acide phosphorique.

— $5\text{K}^2\text{O} \cdot 2\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 10\text{MoO}^3 + 20\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en dissolvant du trimolybdate dans le moins possible de potasse et ajoutant de l'acide phosphorique (²⁷³).

A ces sels qui sont les plus importants, nous devons ajouter les suivants :

— $\text{K}^2\text{O} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot 15\text{MoO}^3$. — Obtenu en ajoutant un peu de potasse au sel jaune (²⁷³).

— $5\text{K}^2\text{O} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot 17\text{MoO}^3$. — Écailles d'un jaune citron, obtenues par l'action du bicarbonate de potassium sur le phosphotéomolybdate (²¹¹).

— $2\text{K}^2\text{O} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{MoO}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$ et $2\text{K}^2\text{O} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{MoO}^3$. — Ce sont des sels blancs (²⁷⁴).

— $2\text{K}^2\text{O} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{MoO}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Sel impur se produisant par l'action de MoO^3 sur le phosphate monopotassique.

— $\text{K}^2\text{O} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^3 + 13\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu en faisant cristalliser un mélange d'anhydride molybdique et de phosphate monopotassique (²⁷⁴).

Arseniomolybdates de potassium. — Ces sels ont été obtenus comme les sels de potassium correspondant à l'acide phosphorique. On a décrit les sels jaunes : $3\text{K}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 20\text{MoO}^3$ (²¹⁶), $3\text{K}^2 \cdot 0\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{MoO}^3 + 28\text{H}^2\text{O}$ (²¹⁶), $\text{K}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{MoO}^3 + 26\text{H}^2\text{O}$ (²¹⁸) et les sels blancs : $\text{K}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$ et $3\text{K}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^3 + \text{Aq}$ (²¹⁸).

Pyrosulfoarséniosulfomolybdate $\text{As}^2\text{S}^5 \cdot 2\text{MoS}^3 \cdot 2\text{K}^2\text{S} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rouges obtenus en dissolvant du sulfure MoS^3 dans le sulfarséniate de potassium.

Pyrosulfoarséniosulfoxymolybdate $\text{As}^2\text{Mo}^3\text{S}^{10}\text{O}^3\text{K}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles jaunes d'or, préparées en dissolvant MoS^3 dans la potasse et ajoutant à chaud le sulfuré As^2S^5 .

66-706-1868. — (²⁷³) RAMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 10-1776-1877. — (²⁷⁴) FRIEDHEIM et

[PÉCHARD.]

Métasulfarséniosulfoxymolybdate $\text{AsS}^3(\text{MoO}^2\text{S})\text{K} + 2,5\text{H}^2\text{O}$
— Poudre rouge orangé obtenue en chauffant le sulfure As^2S^5 avec de l'anhydride molybdique et du sulfhydrate de potassium ⁽²⁷⁵⁾.

Cyanure de molybdène et de potassium $\text{Mo}(\text{CAz})^6\text{K}^2 2\text{H}^2\text{O}$.
— Cristaux jaunes obtenus par Chilesotti ^(275 a).

Combinaisons du bioxyde et du bisulfure de molybdène avec le cyanure de potassium. — Le bioxyde de molybdène hydraté dissous dans le cyanure de potassium donne, par cristallisation, des aiguilles bleues, $\text{MoO}^2\text{Cy}^2, 2\text{KCy}$ ⁽²⁷⁶⁾. La solution additionnée d'acide concentré donne un précipité brun MoO^2Cy^2 .

Avec le bisulfure de molybdène, on obtient des aiguilles $\text{MoS}^2\text{Cy}^2, 4\text{KCy}$.

Combinaison du bioxyde de molybdène avec le sulfocyanate de potassium. — Le bioxyde donne, avec les sulfocyanates, une coloration rouge qui disparaît par les acides forts. L'acide acétique donne une coloration jaune et la liqueur, par évaporation, donne des prismes jaunes du sel $\text{Mo}^3\text{O}^{10}\text{K}^2 \cdot \text{CAzSK} + \text{H}^2\text{O}$. La dissolution chlorhydrique de ces sels prend une couleur pourpre quand on y ajoute du zinc ou de l'éther ⁽²⁷⁶⁾.

On a signalé l'existence de nombreux composés analogues tels que : $\text{MoO}^2, 4\text{KCy} 10\text{H}^2\text{O}$; $\text{Mo}^3\text{S}^6\text{KCy}, 5\text{H}^2\text{O}$, $\text{MoO}^2\text{SOCy}^2 4\text{KCy}, 4\text{H}^2\text{O}$, etc. ⁽²⁷⁷⁾.

Sulfocyanate de molybdène et de potassium $\text{K}^2\text{Mo}(\text{CAzS})^6 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été préparé par Chilesotti ^(275 a).

Oxalomolybdate de potassium $(\text{MoO}^3\text{C}^2\text{O}^4)\text{K}^2$ ⁽²⁷⁸⁾. — Cristaux incolores, peu solubles et obtenus en saturant l'acide par la potasse.

Oxalomolybdite de potassium $\text{MoO}(\text{OH})^3\text{C}^2\text{O}^3\text{OHK}$ ⁽²⁷⁸⁾. — Cristaux rouges, obtenus en chauffant à l'ébullition le sulfate $\text{Mo}^2\text{O}^3 2\text{SO}^2$ avec de l'acide oxalique. On précipite l'acide sulfurique par de la baryte et on neutralise par le carbonate de potassium. Mélangé avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'ammonium, ce sel donne le composé $\text{MoOCl}^3 \cdot 2\text{AzH}^4\text{Cl}$. L'acide azotique le transforme en oxalomolybdate.

Silicomolybdate de potassium ⁽²³³⁾ $2\text{K}^2\text{O} \cdot \text{SiO}^2 \cdot 12\text{MoO}^2 + 14\text{H}^2\text{O}$. — Il se produit par l'action de l'acide silicomolybdique sur le chlorure de potassium; en faisant évaporer ce mélange on obtient de longues aiguilles d'un beau jaune que l'on peut purifier par cristallisation. On peut également préparer ce sel par l'action de l'acide fluosilicique sur un molybdate de potassium acide.

Titanomolybdate et zirconomolybdate de potassium ⁽²³⁴⁾. — Ces deux sels s'obtiennent en mélangeant des dissolutions chaudes du sel ammoniacal correspondant et de bromure de potassium. Par refroidissement

WIRTZ. Z. anorg. Chem. 4-275-1805; 6-27-1894. — ⁽²⁷⁵⁾ WEINLAND et SOMMER. Z. anorg. Chem. 15-42-1897. — ^(275 a) CHILESOTTI. Gazz. ch. ital. 34-493-1904. — ⁽²⁷⁶⁾ PÉCHARD. C. R. 4 18-204-

dissement, il se dépose des sels jaunes cristallisés en prismes peu solubles dans l'eau froide et plus solubles à chaud. Ces deux sels correspondent aux formules : $2K^2O \cdot TiO^2 \cdot 12MoO^3 + 16H^2O$ et $2K^2O \cdot ZrO^2 \cdot 12MoO^3 + 18H^2O$.

Chlorures de chloromolybdène et d'ammonium $2AzH^4Cl \cdot Mo^3Cl^4 \cdot Cl^2 + 2H^2O$. — On l'obtient en dissolvant le chlorure de chloromolybdène dans l'ammoniaque et neutralisant par l'acide chlorhydrique. Cristaux jaune paille; il est analogue au sel de potassium⁽²⁸⁰⁾.

— $3MoCl^4 \cdot 2AzH^4Cl + 6H^2O$. — On l'a obtenu en évaporant un mélange de tétrachlorure de molybdène et de chlorure d'ammonium au-dessus de l'acide sulfurique. Gros cristaux rouges, octaédriques, se liquéfiant à l'air en donnant une dissolution brune. L'ammoniaque donne dans sa dissolution un précipité brun⁽²⁸¹⁾.

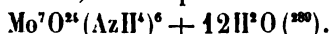
Chlorobromures de molybdène et d'ammonium $2AzH^4Br + Mo^3Cl^4Br^2 + 2H^2O$. — Ce sel a été préparé par Blomstrand⁽²⁸⁰⁾.

Chloriodure de molybdène et d'ammonium $2AzH^4I + Mo^3Cl^4I^2 + 2H^2O$. — Il se prépare comme le sel correspondant de potassium en mélangeant du bromure et de l'iodure de chloromolybdène et de l'ammoniaque, puis neutralisation par l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique. C'est un corps cristallisé.

Molybdate ordinaire d'ammonium $Mo^7O^{24}(AzH^4)^6 + 4H^2O$. — On a donné à ce sel un grand nombre de formules⁽²⁸²⁾ et c'est Delafontaine⁽²⁸²⁻²⁸³⁾ qui, par des analyses précises, a adopté la formule ci-dessus⁽²⁸¹⁾.

On obtient ce sel en concentrant une dissolution d'anhydride molybdique dans l'ammoniaque.

Il se produit de beaux cristaux clinorhombiques^(286 à 289). Ces cristaux sont incolores, mais une trace de matière réductrice les colore en bleu. En évaporant les eaux mères, il se déposerait le sel :



Ce sel est soluble dans l'eau et sa dissolution bouillie pendant longtemps laisse déposer des molybdates plus acides. Il est stable à l'air, mais chauffé, il dégage de l'eau et de l'ammoniaque et laisse de l'anhydride molybdique coloré en bleu. Les acides donnent, dans sa dissolution, des précipités blancs de molybdates très acides qui se redissolvent dans un excès de l'acide. La dissolution azotique, employée pour le dosage de

1894. — (277) VON DER HEIDE et HOFMANN. Z. anorg. Chem. **12**-277-1896. — (278) BAILHACHE. C. R. **133**-1210-1901. — (279) NORDENSKIÖLD. Ber. Chem. Gesell. **34**-1572-1901. — (280) BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. **82**-433-1861. — (281) BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. **71**-458-1857. — (282) DELAFONTAINE. J. prakt. Chem. **95**-136-1865. — (283) KLASON. Ber. Chem. Gesell. **34**-153-1901. — (284) ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. **144**-216-1867. — (285) BERLIN. J. prakt. Chem. (1) **49**-445-1850. — (286) V. RATH. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-101-1860. —

l'acide phosphorique, est incolore à froid; à chaud, elle laisse déposer des molybdates blancs et acides. Abandonnée à elle-même, cette dissolution laisse déposer lentement soit un précipité blanc, soit les hydrates $\text{MoO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{MoO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. En faisant passer dans la dissolution de molybdate un courant d'air ou de vapeur d'eau, il se produit un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque⁽²⁹⁰⁾. C'est à partir de ce sel que l'on peut préparer les autres molybdates d'ammonium⁽²⁹¹⁻²⁹²⁾.

— $\text{Mo}^6\text{O}^{20}(\text{AzH}^4)^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Fines aiguilles obtenues quand on dissout le molybdate ordinaire dans une solution concentrée d'azotate d'ammonium. Le dépôt du sel ne se produit pas quand on y ajoute de l'acide azotique⁽²⁹³⁾.

— $\text{Mo}^4\text{O}^{12}(\text{AzH}^4) + 2\text{H}^2\text{O}^2$ ^(294 et 295). — On dissout le molybdate ordinaire dans l'acide azotique ou chlorhydrique jusqu'à disparition du précipité formé d'abord; on laisse reposer et on obtient de fines aiguilles blanches, presque insolubles dans l'eau, et légèrement solubles à chaud⁽²⁹⁶⁾.

Trimolybdate d'ammonium $\text{Mo}^3\text{O}^{18}(\text{AzH}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux mamelonnés ou croûtes feutrées que l'on obtient en faisant bouillir une dissolution de molybdate ordinaire ou en la laissant reposer longtemps⁽²⁹⁷⁾. On a préparé le même sel anhydre⁽²⁹⁸⁾. Par l'ébullition du trimolybdate de sodium avec du chlorure d'ammonium⁽²⁹⁸⁾, il se produit un sel amorphe ayant pour formule : $\text{Mo}^3\text{O}^{17}(\text{AzH}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$.

— $\text{Mo}^3\text{O}^7(\text{AzH}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le fluoxymolybdate en tables épaisses clinorhombiques^(298 et 299).

Molybdate neutre d'ammonium $\text{MoO}^4(\text{AzH}^4)^2$. — On l'obtient en dissolvant, dans l'ammoniaque, le molybdate ordinaire ou un molybdate acide. On concentre la dissolution en chauffant et le sel se dépose par refroidissement, ou mieux, on ajoute à sa dissolution froide de l'alcool à 45°. Il se produit des prismes microscopiques clinorhombiques⁽²⁹⁸⁾ qui abandonnent à l'air de l'ammoniaque et se transforment rapidement au contact de l'eau en molybdate acide.

Permolybdate d'ammonium. — Quand on verse de l'eau oxygénée^(121 et 122) dans une dissolution chaude de molybdate ordinaire, on obtient une liqueur jaune qui, évaporée au bain-marie, laisse déposer de beaux cristaux prismatiques jaunes du permolybdate $\text{MoO}^4(\text{AzH}^4) + 2\text{H}^2\text{O}$. Ce sel est très soluble dans l'eau et la solution saturée a pour densité 1,486; il est stable à l'air, cependant, quelques années après, il se recouvre de points blancs provenant de sa décomposition partielle. Chauffé, il se décompose en donnant de l'ammoniaque et de l'oxygène et il reste de l'anhydride molybdique. On a également donné à ce même corps la formule $18\text{MoO}^3 \cdot 14\text{AzH}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}^2 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²³⁾.

⁽²⁸⁷⁾ HAUINGER. Edimb. J. of Soc. 1-100-1897. — ⁽²⁸⁸⁾ MARIENAC. Ar. Sc. ph. nat. 50-1867. — ⁽²⁸⁹⁾ RAMMELSBERG. Krystallogr. Chem. 1-365-1881. — ⁽²⁹⁰⁾ HUNDESHAGEN. Z. anal. Chem. 28-166-1889. — ⁽²⁹¹⁾ KERN. Chem. N. 37-98-1878. — ⁽²⁹²⁾ JUNGCK. Jahresh. 29-271-

On a encore décrit les composés suroxygénés suivants :

Heptozoheptamolybdate d'ammonium $5(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 7\text{MoO}^4 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux d'un rouge orangé se produisant par l'action de l'eau oxygénée sur le molybdate d'ammonium.

Diozoheptamolybdate d'ammonium $3(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 2\text{MoO}^4 \cdot 5\text{MoO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux d'un jaune orangé obtenus avec l'eau oxygénée étendue (Muthmann et Nagel) ⁽²⁵⁷⁾.

Molybdate de molybdène-ammonium $\text{AzH}^5 \cdot \text{MoO}^2(\text{MoO}^3)^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en mélangeant une dissolution chlorhydrique de bioxyde de molybdène à du molybdate ordinaire. Il se produit un oxyde bleu et en même temps une masse cristalline brune, peu soluble dans l'eau cette dissolution est instable et décomposable par la chaleur en donnant l'oxyde Mo^3O^6 .

Oxyfluorures de molybdène et d'ammonium $\text{MoOF}^3 \cdot 2\text{AzH}^4\text{F}$. — On dissout l'hydrate de bioxyde de molybdène dans l'acide fluorhydrique et on ajoute, à cette dissolution, de l'ammoniaque jusqu'à coloration jaune rouge et de l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que la dissolution devienne verte et on évapore. On peut encore le préparer en électrolysant le fluoxymolybdate (Mauro) ⁽²⁵⁸⁾ en solution fortement fluorhydrique; on obtient ainsi des cristaux bleu vert, isomorphes des composés correspondants du niobium.

— $3\text{MoOF}^3 \cdot 5\text{AzH}^4\text{F} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide fluorhydrique et évaporant. Petits cristaux hexagonaux bleu ciel.

Fluoxymolybdates d'ammonium. — Ils ont été obtenus par Delafontaine ⁽²⁶⁰⁾; l'étude en a été reprise par Mauro ⁽²⁵⁸⁾; on a préparé les composés suivants :

— $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{F}$. — Ce fluoxymolybdate normal se forme en additionnant d'ammoniaque une dissolution de molybdate ordinaire et traitant la liqueur par de l'acide fluorhydrique. Ce sel cristallise en tables hexagonales et contient H^2O ⁽²⁶⁰⁾, ou bien il cristallise anhydre en tables orthorhombiques ⁽²⁵⁸⁾. Chauffé, il fond, dégage de l'eau, de l'acide fluorhydrique et du fluorure de molybdène et laisse un résidu bleu.

On a encore obtenu les fluoxymolybdates suivants : $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot \text{AzH}^4\text{F}$ ⁽²⁵⁸⁾ monoclinique, $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot \text{AzH}^4\text{F} + \text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁶⁰⁾ rhomboédrique, $3\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot 5\text{AzH}^4\text{F} + \text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁵⁸⁾ hexagonal, $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot 3\text{AzH}^4\text{F}$ prismes orthorhombiques ⁽²⁵⁸⁾, $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot 4\text{AzH}^4\text{F} + \text{MoO}^4(\text{AzH}^4)^2$ ⁽²⁵⁸⁾ octaédrique, $\text{MoO}^3 \cdot 2\text{AzH}^4\text{F}$ précipité cristallin obtenu en mélangeant du fluorure d'ammonium et de l'ammoniaque à l'oxyfluorure MoO^2F^2 ⁽²⁵⁸⁾.

Chloroxymolybdate d'ammonium $(\text{AzH}^4)^2\text{MoOCl}^2$ ou $\text{MoOCl}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{Cl}$. — Octaèdres brillants, verts, solubles dans l'eau ⁽³⁰⁰⁾, obtenus

1876. — ⁽²⁵⁸⁾ FINKNER. Ber. Chem. Gesell. 11-1640-1878. — ⁽²⁶⁰⁾ MAURO. Ber. Chem. Gesell

en dissolvant du molybdate d'ammonium dans de l'acide chlorhydrique concentré et ajoutant un mélange convenable de chlorure et d'iodure d'ammonium. L'iode étant chassé au bain-marie, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser.

Iodomolybdate d'ammonium $AzH^4IO^5 \cdot MoO^5 + H^2O$. — On verse dans une dissolution de molybdate d'ammonium une dissolution azotique d'acide iodique; en ajoutant une dissolution d'azotate d'ammonium, le sel précipite; il est moins soluble que le sel de potassium ⁽¹⁵²⁾.

L'acide iodique donne à froid un précipité dans la dissolution de molybdate d'ammonium dans l'acide azotique; ce précipité, soluble à chaud, donne par refroidissement des cristaux microscopiques, ayant pour formule $(H^2O^2 \cdot 2MoO^5) \cdot 3(AzH^4)^2O + 6H^2O$. La dissolution d'hydrate molybdique jaune dans l'iodate d'ammonium donne un sel peu soluble dans l'eau froide et correspondant à la formule $H^2O^2 \cdot 2MoO^5 \cdot (AzH^4)^2O + H^2O$ ⁽¹⁵¹⁾.

Periodomolybdate d'ammonium $(AzH^4)^2IO^6 (MoO^5)^6 + 6H^2O$ ⁽³⁰¹⁾. — Tables quadratiques transparentes ou rhomboédriques, obtenues par l'action de l'azotate de l'ammonium sur le sel correspondant de sodium. Il est soluble dans l'eau et est dimorphe.

— $(AzH^4)^2H \cdot IO^6 \cdot (MoO^5)^6$ précipité cristallisé qui se produit par addition d'ammoniaque à la dissolution concentrée du sel précédent. En redissolvant le précipité dans l'eau chaude, on obtient de gros cristaux prismatiques par refroidissement.

Sulfomolybdates d'ammonium $MoS^4(AzH^4)^2$. — Ce composé s'obtient en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de molybdate ordinaire additionnée d'ammoniaque, ou encore en dissolvant le trisulfure de molybdène dans le sulfure d'ammonium: il se forme une dissolution rouge sang que l'on évapore jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux. Par refroidissement, on obtient de beaux cristaux rouge sang, verts par réflexion (Krüss) ⁽³⁰²⁾, se détruisant lentement à la température ordinaire, rapidement à 100° ^(303 et 304).

— $MoS^4AzH^4 + H^2O$. — Cristaux noirs, obtenus par le mélange d'une dissolution ammoniacale de molybdate d'ammonium avec du polysulfure d'ammonium (Hofmann) ⁽²⁷⁰⁾.

Sulfoxymolybdates d'ammonium $AzH^4H \cdot Mo^2S^2O^4$. — Il se produit en versant goutte à goutte du sulphydrate d'ammonium dans une dissolution de molybdate d'ammonium. Le précipité jaune rouge obtenu est lavé à l'eau, à l'alcool, puis au sulfure de carbone. Il est anhydre et se détruit par la chaleur. Il est un peu soluble dans l'eau avec une couleur jaune. Avec la soude concentrée il donne $(MoO^3)^215H^2O$ vert olive. L'ammoniaque fournit un précipité brun de formule probable

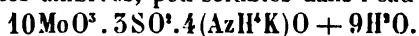
6-58-1873. — ⁽²⁹⁶⁾ ROSENHEIM. Z. anorg. Chem. 15-187-1897. — ⁽²⁹⁶⁾ BERLIN. J. prakt. Chem. (1)-49-445-1850. — ⁽²⁹⁷⁾ KÄMMERER. J. prakt. Chem. (2)-6-558-1872. — ⁽²⁹⁸⁾ JEAN. C. R. 78-1456-1874. — ⁽²⁹⁹⁾ MACRO. Ber. Chem. Gesell. 44-1570-1881. — ⁽³⁰⁰⁾ KLASON. Ber. Chem. Gesell.

MoO³S. Un excès de sulfure d'ammonium le transforme en sulfomolybdate normal⁽³⁰³⁾.

— (AzH⁴O)³MoS². — On fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution glacée de molybdate d'ammonium additionnée d'ammoniaque; il se produit des aiguilles jaunes qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool⁽³⁰⁵⁾. Ce sel exposé à l'air devient rougeâtre et sa dissolution se détruit peu à peu^(302, 306 et 307). Chauffé dans un courant d'hydrogène, il perd de l'eau, de l'ammoniaque et laisse MoS²; on n'obtient pas ainsi l'oxysulfure MoOS⁽³⁰⁶⁾.

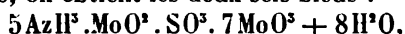
Molybdosulfites et molybdosélénites d'ammonium⁽¹⁷¹⁾.

— Le gaz sulfureux est absorbé par une dissolution de molybdate d'ammonium et donne une liqueur jaune, puis bleue, de laquelle se précipite le sel incolore : 10MoO³.3SO².4(AzH⁴)³O + 6H²O en petits cristaux. Mélangée à du bromure de potassium, une dissolution de ce sel donne de longues aiguilles ambrées, peu solubles dans l'eau du composé :

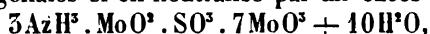


L'acide sélénieux se dissout dans le molybdate d'ammonium chaud et donne de longues houppes d'aiguilles plus solubles à chaud qu'à froid du sel : 10MoO³.3SeO².4(AzH⁴)³O + 4H²O. Les acides donnent, avec ce sel, un sel acide jaunâtre et un molybdate. Dans cette préparation, en employant moins d'acide sélénieux, on obtient une poudre cristalline, blanche, se déposant à chaud du sel : 5MoO³.SeO².2(AzH⁴)³O + 2H²O.

Molybdosulfates d'ammonium. — En neutralisant par l'ammoniaque la dissolution bleue, obtenue en réduisant par l'alcool l'acide molybdosulfurique, on obtient les deux sels bleus :



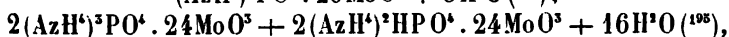
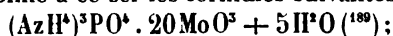
en lamelles hexagonales si on neutralise par un excès d'ammoniaque et



en prismes, si on neutralise exactement. Ces deux sels se déposent en donnant des miroitements dans la dissolution. Ils sont solubles dans l'eau et les alcalis, ne les décomposent pas à froid, mais, à 80°, ils donnent un dépôt brun d'hydrate molybdique et une dissolution de molybdate et de sulfate⁽¹⁶⁷⁾.

PHOSPHOMOLYBDATE D'AMMONIUM

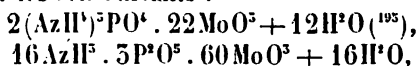
Précipité jaune obtenu quand on chauffe légèrement une dissolution azotique de molybdate d'ammonium avec de l'acide phosphorique ou un phosphate. On a donné à ce sel les formules suivantes :



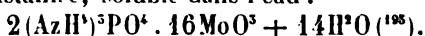
ou encore (AzH⁴)³PO⁴.12MoO³. Cette dernière formule correspondrait à un composé défini, à condition de le dessécher à 130°-150°, et elle

34-148-1901. — ⁽³⁰¹⁾ BLOMSTRAND. Z. anorg. Chem. 1-10-1892. — ⁽³⁰²⁾ KRÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 225-29-1884. — ⁽³⁰³⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie 3-321-1847. — ⁽³⁰⁴⁾ BRAUN.

serait indépendante des proportions d'acides ou d'ammoniaque employées⁽²⁹⁸⁾. Dans le cas où on emploie un excès d'acide chlorhydrique ou azotique, le sel retiendrait 2 molécules de ces acides, que l'on peut éliminer à une douce chaleur. Ce sel est une poudre jaune qui paraît amorphe quand on l'obtient à froid. Obtenu à chaud, il cristallise en octaèdres microscopiques. On peut l'obtenir⁽²⁹⁹⁾ en petits cristaux jaunes, brillants, en mélangeant du pyrophosphate de sodium à la dissolution nitrique de molybdate d'ammonium. Le sel se dépose lentement à mesure que le pyrophosphate se transforme en phosphate. Il se dissout⁽³⁰⁰⁾ dans 10 000 parties d'eau froide ou 6 600 parties d'eau contenant 1 pour 100 d'acide azotique, dans 550 parties d'acide chlorhydrique $d = 1.12$, dans 620 parties d'alcool et dans 5 parties d'acide sulfurique concentré à 100°. Il est complètement insoluble dans des dissolutions de chlorure ou d'azotate d'ammonium. Il est soluble dans les sels de sodium en donnant le phosphomolybdate de sodium, soluble et précipitable par une dissolution d'azotate d'ammonium; il est beaucoup moins soluble dans les sels de potassium. Les sulfates, phosphates et molybdates le dissolvent facilement et donnent des solutions incolores qui reproduisent le sel jaune avec l'acide azotique. Les oxalates et les tartrates empêchent la précipitation de ce sel. Il est soluble dans l'ammoniaque et donne, par concentration, un molybdate et un phosphopentamolybdate blanc. En répétant les dissolutions du sel et les évaporations, on finit par obtenir un phosphate et un molybdate acide. Le grand nombre de formules données à ce sel provient de la difficulté que présente son analyse⁽³⁰⁰⁾. On a encore décrit les sels suivants :



et le sel blanc cristallisé, soluble dans l'eau :



Phospholutéomolybdate d'ammonium $5(\text{AzH}^4)^2\text{OP}^2\text{O}^3 \cdot 18\text{MoO}^3 \cdot 14\text{H}^2\text{O}$. — Gros prismes rouge orangé, obtenus en décomposant le sel de baryum de l'acide duodécimolybdique par l'acide sulfurique et ajoutant du chlorure d'ammonium⁽³¹¹⁾.

Phosphomolybdate d'ammonium blanc $2\text{PO}^4(\text{AzH}^4)^2 \cdot 5\text{MoO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu en dissolvant le sel jaune dans l'ammoniaque et faisant cristalliser; les eaux mères laissent déposer le sel $(\text{AzH}^4)^6\text{Mo}^7\text{O}^{23} + 4\text{H}^2\text{O}$ ^(310 et 189). On peut également le préparer en concentrant des dissolutions de phosphate et de molybdate⁽³¹¹⁾. On obtient ainsi de grands prismes à éclat soyeux ou vitreux, stables à l'air sec, très solubles dans l'eau chaude. Sa dissolution, maintenue à l'ébullition, se détruit légèrement. Avec les acides, il redonne le phosphomolybdate jaune. On peut

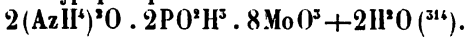
Z. anal. Chem. **6**-89-1867. — ⁽³⁰⁸⁾ KRÜSS et SOLEREDER. Ber. Chem. Gesell. **19**-2729-1886. — ⁽³⁰⁶⁾ DEBRAY. C. R. **46**-1102-1858. — ⁽³⁰⁷⁾ BODENSTAD. J. prakt. Chem. **78**-186-1859. — ⁽³⁰⁹⁾ HUNDESHAGEN. Z. anal. Chem. **28**-141-1889. — ⁽³⁰⁰⁾ STUNCKEL, WELTZKE et WAGNER. Z. anal. Chem. **24**-555-1882. — ⁽³¹⁰⁾ WERNKE. Z. anal. Chem. **14**-12-1875. — ⁽³¹¹⁾ ZENKER. J.

obtenir un sel moins basique en dissolvant l'anhydride molybdique dans le phosphate d'ammonium ⁽³¹²⁾.

— Les acides phosphoreux et hypophosphoreux peuvent donner des sels complexes avec le molybdate d'ammonium; Gibbs a isolé les composés suivants : $3(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 4\text{PO}^3\text{AzH}^4\text{H}^3 \cdot 10\text{MoO}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹³⁾, et $9(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 2\text{PO}^3\text{H}^3 \cdot 3\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 72\text{MoO}^3 + 38\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁵⁾.

Par ébullition de l'acide phosphoreux avec le molybdate d'ammonium, on a obtenu un précipité cristallin, jaune pâle, insoluble dans l'eau froide : $2(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 2\text{PO}^3\text{H}^3 \cdot 12\text{MoO}^3 + \text{Aq}$.

De même l'acide hypophosphoreux donne :

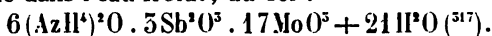


Arséniomolybdates d'ammonium ^(316 et 318). — On a décrit des sels analogues aux phosphomolybdates.

— $5(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 20\text{MoO}^3$ ⁽³¹⁶⁾. Ce sel, auquel on a donné encore les formules suivantes : $10\text{AzH}^4 \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 16\text{MoO}^3$ ⁽³¹⁹⁾, $2(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{MoO}^3 + 17\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁸⁾, correspond au phosphomolybdate jaune et s'obtient de même. On a également les sels blancs : $(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$, que l'on obtient en mélangeant du molybdate d'ammoniaque dissous dans l'acide azotique avec la quantité calculée d'acide arsénique. En concentrant vers 50°-60°, on obtient de gros octaèdres quadratiques incolores ⁽³¹⁶⁾.

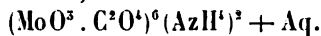
Arsénosomolybdates d'ammonium. — En faisant bouillir de l'anhydride arsénieux avec une dissolution de molybdate d'ammonium, on obtient une solution gommeuse qui, au contact du sulfate de zinc, donne le sel : $5(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 5\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 12\text{MoO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$ en cristaux incolores ⁽³¹⁵⁾. On a également obtenu le sel $5(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{MoO}^3 + 14\text{H}^2\text{O}$, qui a son analogue dans les composés arséniques. C'est un sel très instable ⁽³¹⁶⁾.

Antimoniomolybdates d'ammonium. — Par ébullition de SbOCl avec le molybdate ordinaire d'ammonium, on obtient un précipité blanc, insoluble dans l'eau froide, du sel :



En faisant bouillir de l'acide antimonique avec du molybdate d'ammonium, on obtient des cristaux incolores, solubles, et ayant pour formule : $5(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 4\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot 7\text{MoO}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁷⁾.

Oxalomolybdate d'ammonium. — En saturant l'acide oxalomolybdique par de l'ammoniaque au méthylorange, on obtient, par évaporation, des cristaux blancs, assez solubles dans l'eau du sel :



Ces cristaux, renfermés dans un flacon, bleussent lentement à la lumière ⁽³²⁰⁾. On a obtenu un oxalomolybdite d'ammonium qui, chauffé, se décompose avec incandescence ⁽³²⁰⁾.

prakt. Chem. 58-256-1855. — ⁽³¹²⁾ Gibbs. Am. Chem. J. 3-402-1881-1882. — ⁽³¹³⁾ Gibbs. Am. Chem. J. 7-302-1885. — ⁽³¹⁴⁾ Gibbs. Am. Chem. J. 5-361-1885-1884. — ⁽³¹⁵⁾ Gibbs.

Silicomolybdate d'ammonium. — Ce sel se prépare en attaquant par la silice gélatineuse un molybdate d'ammonium très acide, ou encore en ajoutant à une dissolution azotique de molybdate ordinaire de la silice soluble ou un silicate dissous dans l'acide azotique. La liqueur, d'abord incolore, devient d'un beau jaune si l'on élève sa température à 70°, et, par refroidissement, on voit se déposer des octaèdres microscopiques de ce sel. On peut encore l'obtenir⁽²²⁴⁾ en ajoutant de l'acide fluosilicique à une dissolution chaude de molybdate d'ammonium. Ce sel est soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud. Sa dissolution, chauffée à 160° en tubes scellés, se décolore et donne des silicomolybdates blancs. Les acides étendus et froids le dissolvent, mais, à chaud, le décomposent avec mise en liberté de silice. Aussi ne peut-on pas préparer l'acide en décomposant ce sel par l'eau régale. Le silicomolybdate d'ammonium est insoluble dans les sels ammoniacaux et précipite les alcaloïdes et les amines.

Titanomolybdate et zircomolybdate d'ammonium.

— Du fluotitanate d'ammonium, ajouté à une dissolution chaude de molybdate d'ammonium⁽²²⁴⁾, donne une liqueur jaune qui, additionnée d'acide chlorhydrique, laisse déposer de petits octaèdres jaunes, solubles dans l'eau et insolubles dans les sels ammoniacaux; ce sel a pour formule $2(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{TiO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$.

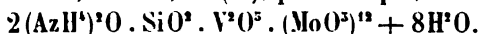
On prépare de la même façon le zircomolybdate, analogue au sel précédent et au silicomolybdate : $2(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{ZrO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$.

Molybdovanadates d'ammonium. — En dissolvant de l'acide vanadique dans le molybdate d'ammonium, on a obtenu les sels :

$6\text{MoO}^3 \cdot \text{V}^2\text{O}^5 \cdot 2(\text{AzH}^4)^2\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽²²⁴⁾, en octaèdres jaune citron :

$4\text{MoO}^3 \cdot 2\text{V}^2\text{O}^5 \cdot 5(\text{AzH}^4)^2\text{O} + 9\text{H}^2\text{O}$ ⁽²²⁴⁾, en aiguilles blanches solubles dans l'eau; $18\text{MoO}^3 \cdot \text{V}^2\text{O}^5 \cdot 8(\text{AzH}^4)^2\text{O} + 15\text{H}^2\text{O}$ ⁽²²⁴⁾, en cristaux tabulaires verts, et $28\text{MoO}^3 \cdot 4\text{V}^2\text{O}^5 \cdot \text{VO}^3 \cdot 11(\text{AzH}^4)^2\text{O} + 20\text{H}^2\text{O}$ ⁽²²⁴⁾.

Silicomolybdovanadates d'ammonium. — Par le mélange des silicomolybdates et molybdovanadates d'ammonium, on a obtenu de nombreux sels dans lesquels le rapport SiO^2 à $\text{V}^2\text{O}^5 = 1$ et le rapport MoO^3 à $\text{SiO}^2 = 9, 10, 11, 12, 15$ ⁽²²⁵⁾, par exemple, le sel :

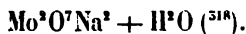


Ces sels sont jaune vert ou rouge brun.

Molybdate neutre de sodium $\text{MoO}^4\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en fondant ensemble les quantités correspondantes de carbonate de sodium et d'anhydride molybdique⁽²¹⁹⁾ et reprenant par l'eau, ou encore par saturation de l'anhydride molybdique ou d'un molybdate acide par une dissolution chaude de carbonate de sodium⁽²¹⁹⁻²²⁰⁾. En évaporant à

l'abri de l'acide carbonique de l'air, on obtient des écailles nacrées⁽³¹⁹⁾, ou des rhomboédres aigus⁽³¹⁸⁾. Il présente quelquefois l'aspect des tables rhomboïdales du tungstate de sodium correspondant⁽³²⁰⁾. On obtient, en faisant cristalliser la dissolution à une température inférieure à 6°, de gros prismes striés analogues au sulfate de sodium et de formule : $\text{Mo}^6\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁹⁻³²¹⁾. Ces cristaux sont efflorescents; ils fondent en chauffant légèrement, et donnent l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$.

Bimolybdate de sodium $\text{Mo}^3\text{O}^7\text{Na}^2$. — Il se forme par fusion de l'anhydride molybdique avec le carbonate de sodium en quantité convenable et reprenant par l'eau. On peut⁽³²⁰⁾ encore le préparer en fondant une molécule d'anhydride molybdique et 2 molécules d'azotate de sodium; en reprenant la masse fondue par de l'eau, on dissout de l'azotate de sodium et on obtient ainsi de petits cristaux soyeux et peu solubles dans l'eau à froid ou à chaud. En faisant cristalliser une dissolution chaude de ce sel, il se dépose des prismes quadratiques, un peu solubles dans l'eau et de composition :



On a également décrit l'hydrate $\text{Mo}^3\text{O}^7\text{Na}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ ⁽³²¹⁾, mais son existence est douteuse.

— $\text{Mo}^7\text{O}^{12}\text{Na}^6 + 22\text{H}^2\text{O}$. — Ce molybdate acide s'obtient en dissolvant de l'anhydride molybdique dans un petit excès de carbonate, ou encore en saturant de l'anhydride molybdique par le carbonate de sodium et ajoutant de l'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité⁽³²²⁾. On l'obtient encore en chauffant l'anhydride molybdique avec une dissolution de borax⁽³²³⁾. Ce sel cristallise en grands prismes à éclat vitreux, fondant dans l'eau de cristallisation et devenant anhydres à 150°. Il s'effleurit à l'air, est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude qui le laisse déposer par refroidissement. Le bimolybdate se décomposant en molybdate neutre et en molybdate $\text{Mo}^7\text{O}^{12}\text{Na}^6$, il en résulte que l'on peut considérer ce dernier comme une combinaison du molybdate neutre et du bimolybdate.

Polymolybdates de sodium. — En faisant passer un courant électrique dans le molybdate de sodium fondu, on obtient à la cathode des aiguilles quadratiques indigo du bronze de molybdène $\text{Na}^2\text{Mo}^8\text{O}^{18}$ ⁽³²⁴⁾.

— $\text{Mo}^3\text{O}^{10}\text{Na}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'obtient en même temps que le précédent en faisant bouillir de l'anhydride molybdique avec une solution saturée de soude. On l'obtient encore en mélangeant un grand excès d'acide acétique à une solution du sel précédent⁽³²⁰⁾, ou encore en décomposant par l'acide azotique une dissolution sodique d'anhydride molybdique tant que le précipité ne disparaît pas. On obtient de fines aiguilles qui perdent $6\text{H}^2\text{O}$ à 100° et solubles dans l'eau.

BERG et STRUVE. J. prakt. Chem. 44-257-1848. — (319) DELAFONTAINE. J. prakt. Chem. 95-140-1865. — (320) ULLIE. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-211-1867. — (321) GENTILE. J. prakt.

— $\text{Mo}^4\text{O}^{13}\text{Na}^2$. — Il se produit dans la préparation du sel précédent et se sépare par évaporation. On peut également obtenir l'hydrate à $51/2\text{H}^2\text{O}$ ⁽³²⁰⁾ qui est soluble, en évaporant rapidement une dissolution dans le carbonate de sodium d'anhydride molybdique en excès. En ajoutant une quantité convenable d'acide chlorhydrique au molybdate neutre, on obtient l'hydrate $\text{Mo}^4\text{O}^{13}\text{Na}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Croûtes cristallines peu solubles à froid, plus solubles dans l'eau bouillante ⁽³²⁰⁻³²³⁾.

— $\text{Mo}^4\text{O}^{13}\text{NaH} + 8\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en concentrant un mélange de 4 molécules de molybdate neutre et 7 molécules d'acide chlorhydrique. On obtient de grands cristaux ⁽³²⁶⁾, à éclat gras, très friables, devenant anhydres à 160° , fondant au rouge et solubles dans l'eau. Ce sel se combine avec la soude pour donner le sel $\text{Mo}^4\text{O}^{13}\text{Na}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽³²⁵⁾.

— $\text{Mo}^5\text{O}^{16}\text{NaH} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Il se produit en dissolvant de l'anhydride molybdique dans une quantité calculée de soude ou du sel $\text{Mo}^5\text{O}^{16}\text{Na}^2$. Aq. Prismes brillants ⁽³²⁶⁾, solubles dans l'eau et cristallisant par évaporation de la dissolution ⁽³²⁵⁾.

— $\text{Mo}^6\text{O}^{23}\text{Na}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Mo}^6\text{O}^{23}\text{NaH} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce dernier s'obtient en faisant bouillir le molybdate neutre avec un excès d'acide azotique concentré ⁽³²⁵⁾. On lave le précipité à l'acide azotique étendu et, quelles que soient les proportions d'acide azotique, on obtient toujours ce même composé. En ajoutant à ce molybdate une quantité calculée de carbonate de sodium, on obtient un corps blanc, insoluble dans l'eau, et qui est l'octomolybdate $\text{Mo}^6\text{O}^{23}\text{Na}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽³²⁵⁾.

— $\text{Mo}^{10}\text{O}^{51}\text{Na}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en chauffant une dissolution chlorhydrique de molybdate neutre : c'est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. En dissolvant de l'anhydride molybdique dans du bi ou trimolybdate de sodium, on obtient de gros cristaux friables, solubles lentement dans l'eau d'un hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$.

— $\text{Mo}^3\text{O}^{12}\text{Na}^2\text{K} + 14\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en saturant, par le carbonate de sodium, le trimolybdate de potassium humecté d'eau, ou en neutralisant du trimolybdate de sodium par du carbonate de potassium. Ce sel cristallise en prismes hexagonaux ⁽³²⁷⁾, transparents, légèrement solubles dans l'eau et fondant au rouge ⁽³²⁰⁾.

— $\text{Na}^4(\text{AzH}^4)^{14}\text{Mo}^{21}\text{O}^{72} + 15\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Na}^6(\text{AzH}^4)^{14}\text{Mo}^{25}\text{O}^{85} + 50\text{H}^2\text{O}$. — Il se produit par l'action de l'ammoniaque sur le molybdate de sodium et addition d'acide azotique ⁽³²²⁾.

— $\text{NaAzH}^4\text{Mo}^3\text{O}^{10} + \text{H}^2\text{O}$. — Précipité blanc caséux ⁽³²⁵⁾ obtenu par l'ébullition d'une solution de borax avec le molybdate d'ammonium ordinaire.

Permolybdate de sodium $\text{MoO}^4\text{Na} + 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²¹⁾. — Il se prépare en chauffant le bimolybdate avec de l'eau oxygénée; sel jaune très soluble

Chem. 95-140-1865. — ⁽³²²⁾ ZENKER, J. prakt. Chem. 58-490-1852. — ⁽³²³⁾ MAURO, Gazzet. ch. ital. 11-214-1884. — ⁽³²⁴⁾ STAVENHAGEN et ENGELS, Ber. Chem. Gesell. 28-2280-1895. — ⁽³²⁵⁾ ULLIK, An. Chem. Pharm. Lieb. 153-372-1870. — ⁽³²⁶⁾ ZEPAROVITCH, Sitz. Akad. Wien. 58-112-1875. — ⁽³²⁷⁾ MARGNAC, Ar. Sc. ph. nat. 23-8-1865. — ⁽³²⁸⁾ KRÜSS, An. Chem.

dans l'eau froide et fondant à 80° dans l'eau de cristallisation; il a été décrit comme le sel $\text{Na}^3\text{O}^3 \cdot \text{MoO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$ que l'on a obtenu sous l'aspect d'une huile jaune se détruisant déjà à -10° ⁽²⁶¹⁾.

Fluoxymolybdate de sodium $\text{MoO}^3\text{F}^2 \cdot 2\text{NaF} + 1/2\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en traitant le molybdate neutre par un léger excès d'acide fluorhydrique et faisant cristalliser. Sel formé de croûtes cristallines qui, chauffées à l'air libre, donnent le molybdate neutre ⁽²⁶¹⁾.

Molybdoiodates de sodium. — Le molybdoiodate $\text{I}^3\text{O}^3 \cdot 2\text{MoO}^3 \cdot \text{Na}^3\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ se prépare très facilement en dissolvant de l'anhydride molybdique dans une dissolution bouillante d'iodate de sodium ⁽¹⁵⁴⁾. Par refroidissement, le sel cristallise en aiguilles très fines groupées en étoiles. Il est très peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'acide azotique.

Molybdoperiodate de sodium $\text{IO}^6\text{Na}^5(\text{MoO}^3)^6 + 17\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁵²⁾. — Il s'obtient en chauffant du periodate disodique avec de l'anhydride molybdique et du carbonate de sodium; la dissolution évaporée donne ce sel cristallisé en rhomboèdres très solubles et on obtient en même temps les sels suivants :

— $\text{IO}^6\text{Na}^5\text{MoO}^3 + 13\text{H}^2\text{O}$. — Sel cristallisé en tables jaunes tricliniques ⁽¹⁵²⁾.

— $\text{IO}^6(\text{AzH}^3)^3\text{NaH}^2\text{MoO}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Sel qui se dépose sous forme de précipité cristallin, quand on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans la dissolution de l'hexamolybdoperiodate de sodium. On obtient ainsi des cristaux tricliniques peu solubles dans l'eau. On a encore préparé ce sel par addition d'azotate d'ammonium à un mélange convenable de periodate disodique, d'anhydride molybdique et de carbonate de sodium.

Sulfomolybdates de sodium MoS^4Na^2 . — On l'obtient en traitant par l'hydrogène sulfuré le molybdate neutre de sodium dissous. La liqueur évaporée donne, après forte concentration, de petits cristaux grenus rouge foncé. On n'a pu le produire en chauffant du bisulfure de molybdène en excès avec du carbonate de sodium ⁽²⁶²⁾.

Sulfodimolybdate de sodium $\text{Mo}^2\text{S}^7\text{Na}^2$. — Il se prépare comme le sel correspondant de potassium, en ajoutant à une dissolution du sel précédent une quantité d'acide insuffisante pour le décomposer. Masse brillante gris noirâtre ⁽²⁶²⁾.

Sulfoxymolybdates de sodium. — Le molybdate $\text{Mo}^5\text{O}^{10}\text{Na}^2$, finement pulvérisé, est dissous dans un excès de sulfhydrate de sodium; en ajoutant de l'alcool, on obtient une huile jaune de laquelle se sépare, après quelques heures, un précipité cristallisé qu'on lave à l'alcool, à l'éther et au sulfure de carbone. C'est un corps déliquescent qui est

Pharm. Lieb. 225-6-1884. — ⁽³²⁹⁾ SONNENSCHN. An. Ch. Ph. (5)-53-241-1858. — ⁽³⁵⁰⁾ ASCH. Z. anorg. Chem. 28-273-1901. — ⁽³⁵¹⁾ DELAFONTAINE. Ar. Sc. ph. nat. 23-5-1865. — ⁽³⁵²⁾ ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-251-1867. — ⁽³⁵³⁾ SMITH et BRADBURG. Ber. Chem.

soluble dans l'eau, avec une couleur jaune, dans l'acide acétique en vert et en bleu foncé dans l'acide sulfurique. Le sulfure d'ammonium le dissout et le transforme en sulfomolybdate. Sa dissolution précipite les sels des métaux lourds ⁽³²⁸⁾.

Pyrodisulfomolybdate de sodium $\text{MoO}^2\text{S}^2\text{O}^4\text{NaII}$. — On le forme par l'action du sulphydrate de sodium sur le molybdate $\text{Mo}^2\text{O}^{10}\text{Na}^6 + 22\text{H}^2\text{O}$ ou par l'action de la soude concentrée sur le sulfoxymolybdate d'ammonium. Sel tout à fait analogue au sel ammoniacal, mais plus soluble que lui ⁽³²⁹⁾.

Molybdosulfite et molybdosélénite de sodium ⁽⁴⁷¹⁾. — Le molybdate ordinaire de sodium saturé de gaz sulfureux donne une dissolution bleue qui laisse déposer par évaporation les deux hydrates : $10\text{MoO}^3 \cdot 3\text{SO}^2 \cdot 4\text{Na}^2\text{O} + 12\text{H}^2\text{O}$ et $+ 16\text{H}^2\text{O}$. L'acide sélénieux se dissout également dans le molybdate acide de sodium et donne par évaporation une solution sirupeuse sursaturée qui, par frottement, donne de fines aiguilles. Ces cristaux repris par l'eau et évaporés donnent des octaèdres du sel : $10\text{MoO}^3 \cdot 3\text{SeO}^2 \cdot 4\text{Na}^2\text{O} + 15\text{H}^2\text{O}$. Ils sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et se décomposent par la chaleur.

Phosphomolybdates de sodium $2\text{PO}^4\text{Na}^3 \cdot 24\text{MoO}^3 + 58\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁹¹⁾ ou $2\text{PO}^4\text{Na}^3 \cdot 20\text{MoO}^3 + \text{Aq}$ ⁽¹⁸⁹⁾. — Ce sel, extrêmement soluble dans l'eau, donne une dissolution jaune d'or qui est très employée comme réactif de l'ammoniaque, de la potasse, des amines et des alcaloïdes ⁽³²⁹⁾; il peut, dans ce but, remplacer l'acide phosphomolybdique. On peut l'obtenir ⁽¹⁸³⁾ en calcinant le phosphomolybdate d'ammonium pour chasser l'ammoniaque. Le produit obtenu est dissous dans le carbonate de sodium et on ajoute à cette liqueur alcaline un excès d'acide, ce qui donne le réactif phosphomolybdique. On peut, si l'on veut avoir le sel, faire bouillir le sel ammoniacal avec une quantité de soude exactement suffisante pour remplacer l'ammoniaque. La liqueur claire ne doit plus alors précipiter par l'acide azotique. On a encore isolé le sel jaune ⁽¹⁹¹⁾ : $2\text{PO}^4\text{Na}^3 \cdot 18\text{MoO}^3 + 25\text{H}^2\text{O}$, extrêmement soluble et dont la dissolution ne précipite pas par l'addition d'azotate d'ammonium; si l'on ajoute un grand excès d'acide azotique, on obtient le sel jaune ordinaire.

Phosphomolybdate de sodium blanc $2\text{PO}^4\text{Na}^3 \cdot 5\text{MoO}^3 + 14\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en calcinant le sel ammoniacal correspondant avec de l'azotate de sodium et faisant cristalliser la masse dissoute dans l'eau. Ce phosphomolybdate donne avec l'azotate de sodium un sel double :



Arséniomolybdates de sodium. — Il existe, comme pour les phosphomolybdates, des sels jaunes et des sels blancs. Le sel jaune s'ob-

Gesell. 24-2932-1891. — ⁽³³⁴⁾ SCHULTZE. Jahresb. 16-217-1863. — ⁽³³⁵⁾ BENZÉLITS. An. Ph. Chem. Pogg. 7-261-1826. — ⁽³³⁶⁾ SVANBERG et STRUVE. Jahresb. 1-408-1847-1848. —

tient comme le phosphomolybdate correspondant et sa formule est : $5\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{MoO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$ ⁽²¹⁸⁾ ou $3\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 20\text{MoO}^3 + \text{Aq}$ ⁽²¹⁶⁾. Ce sel est très soluble dans l'eau et a les mêmes propriétés que le phosphomolybdate.

Le sel blanc $\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$ ⁽²¹⁶⁾ ou $3\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^3 + \text{Aq}$ ⁽²¹⁸⁾ s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau un mélange d'acides arsénique et molybdique et de carbonate de sodium correspondant à la formule. La liqueur filtrée et évaporée devient sirupeuse et laisse déposer de beaux cristaux prismatiques.

Pyrosulfarséniosulfomolybdate de sodium $\text{As}^2\text{S}^5 \cdot 2\text{MoS}^5 \cdot 2\text{Na}^2\text{S} + 14\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en dissolvant le sulfure MoS^5 dans du sulfomolybdate de sodium en présence d'acide salicylique. Cristaux rouge sombre rhomboédriques ⁽²⁷⁵⁾.

Métasulfarséniosulfomolybdate de sodium $\text{NaAsS}^3\text{MoS}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Poudre rouge brique, obtenue en pulvérisant le sel précédent avec de l'eau et de l'acide salicylique ⁽²⁷⁵⁾.

Oxalomolybdate de sodium ⁽²²⁰⁾. — L'acide oxalomolybdique dissous et neutralisé par de la soude au méthylorange donne par évaporation un liquide sirupeux duquel se déposent des cristaux incolores, très solubles dans l'eau du sel : $(\text{MoO}^3 \cdot \text{C}^2\text{O}^4)\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$.

Silicomolybdate de sodium $2\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{SiO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient en saturant une solution chaude de silicate de sodium par de l'anhydride molybdique. Il se sépare de la solution jaune en prismes clinorhombiques qui peuvent servir à préparer les autres silicomolybdates. En ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution, on obtient dans les eaux mères des tables hexagonales jaunes du sel $1,5\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{SiO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$. On a déterminé le poids moléculaire du silicomolybdate de sodium par cryoscopie dans le sulfate de sodium ; le nombre trouvé : 1912 fixe la formule $\text{Na}^4\text{SiMo}^{12}\text{O}^{40}$ et celle de l'acide ⁽³³⁶⁾.

Titanomolybdate et zirconomolybdate de sodium. — Ces deux sels ⁽³³⁴⁾ s'obtiennent en mélangeant du molybdate acide de sodium avec du fluotitanate ou du fluozirconate de sodium. La dissolution jaune obtenue, évaporée, donne un liquide sirupeux se transformant en croûtes cristallines jaunes, très solubles dans l'eau froide.

Molybdate de lithium $\text{MoO}^3\text{Li}^2 + 2/5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient soit en fondant des quantités correspondantes d'anhydride molybdique et de carbonate de lithium, et dissolvant dans l'eau la masse fondue, soit en décomposant du carbonate de lithium en suspension dans l'eau par de l'anhydride molybdique ajouté par petites portions jusqu'à ce que l'ef

⁽³³⁷⁾ BÄRWALD. Chem. Centr. Bl. 424-1885. — ⁽³³⁸⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie 3-564-1847.

fervescence cesse. La dissolution concentrée jusqu'à consistance sirupeuse laisse déposer des cristaux⁽³³¹⁾. On a également décrit l'hydrate $\text{MoO}^4\text{Li}^2 + 8,5\text{H}^2\text{O}$, obtenu en traitant un molybdate acide de lithium par du carbonate de lithium jusqu'à dissolution complète; on obtient ainsi des tétraèdres clinorhombiques⁽³³¹⁾. Nous rappellerons le rôle minéralisateur de ce composé utilisé par Hautefeuille et Perrey pour la reproduction de l'émeraude.

Molybdoiodate de lithium $\text{I}^2\text{O}^7. 2\text{MoO}^3. \text{Li}^2\text{O} + 5,2\text{H}^2\text{O}$. — On chauffe une dissolution d'iodate de lithium et on y ajoute par petites portions de l'hydrate d'acide molybdique finement pulvérisé. La liqueur limpide, évaporée au bain de sable, se prend en une masse de cristaux très petits qui se dessèchent difficilement. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'acide azotique qui le précipite de ses solutions aqueuses. La dissolution de ce sel peut encore dissoudre de grandes quantités d'hydrate d'acide molybdique; mais les dissolutions évaporées ne cristallisent qu'en présence de l'alcool et donnent toujours le même sel⁽³⁵¹⁾.

Molybdoperiodates de lithium. — En chauffant avec de l'eau de l'anhydride periodique, de l'acide molybdique et du carbonate de lithium, on a obtenu les deux sels $\text{IO}^6\text{Li}^3. (\text{MoO}^3)^6 + 15\text{H}^2\text{O}$ en rhomboédres, et $\text{IO}^6\text{Li}^3. (\text{MoO}^3)^6 + 9\text{H}^2\text{O}$ en prismes qui se retirent des eaux mères du sel précédent.

Arséniomolybdates de lithium. — On a décrit deux arséniomolybdates de lithium : $5\text{Li}^2\text{O}. \text{As}^2\text{O}^5. 18\text{MoO}^3 + 54\text{H}^2\text{O}$, cristaux jaunes, analogues au phosphomolybdate de lithium, et $\text{Li}^2\text{O}. \text{As}^2\text{O}^5. 6\text{MoO}^3 + 14\text{H}^2\text{O}$, cristaux blancs⁽³¹⁸⁾.

Molybdate neutre de calcium MoO^4Ca . — On l'obtient en précipitant le molybdate neutre de sodium par le chlorure de calcium⁽³³²⁾. Cette précipitation ne s'effectue que si l'on fait bouillir la dissolution, ou si l'on ajoute de l'alcool au mélange des deux sels. La présence de l'acide acétique empêche la précipitation. Le précipité, desséché et fortement calciné, correspond à la formule du molybdate neutre⁽³³³⁾. Ce sel a été obtenu cristallisé par une méthode qui s'applique aux autres métaux alcalino-terreux : on fait fondre du molybdate neutre de sodium avec du sel marin et du chlorure de calcium. Par refroidissement, on trouve une masse formée de petits cristaux tétraonaux ayant pour formule MoO^4Ca ⁽³³⁴⁾.

Trimolybdate de calcium $\text{Mo}^3\text{O}^{10}\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽³³²⁾. — En dissolvant le molybdate neutre dans l'acide acétique et faisant cristalliser, il se produit une poudre blanche cristalline de trimolybdate.

Tétramolybdate de calcium $\text{Mo}^4\text{O}^{12}\text{Ca} + 9\text{H}^2\text{O}$ ⁽³³²⁾. — Il a été obtenu, soit en dissolution, soit à l'état de masse amorphe hydratée en

— 330) CHYDÉNUS. Jahresh. 16-194-1865. — (340) HERMANN ITZIG. Z. anorg. Chem. 21-17-1899.

faisant bouillir de l'eau tenant en suspension de l'anhydride molybdique et du carbonate de calcium. La dissolution abandonne le sel par évaporation.

Octomolybdate de calcium $(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}^{\text{VI}})^2\text{Ca}^{\text{II}} + 17\text{H}^2\text{O}$. — Se prépare en mélangeant le sel neutre à une quantité convenable d'acide chlorhydrique; la dissolution évaporée laisse ce sel sous forme d'une poudre peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

Molybdoiodate de calcium. — Il se produit dans l'action de l'acide molybdoiodique sur l'azotate de calcium; en évaporant doucement la dissolution, on obtient des petits cristaux réunis en une masse blanche pulvérulente, assez solubles dans l'eau et ayant pour formule: $1^{\circ} 5 \text{MoO}^{\text{VI}} \cdot \text{CaO} + 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁵⁴⁾.

Molybdoperiodates de calcium. — On a préparé les deux sels suivants: ^(152 à 153):

— $[\text{IO}^{\text{V}}(\text{MoO}^{\text{VI}})^6]^2\text{Ca}^{\text{II}} + 26\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par l'action de l'acide correspondant sur le carbonate de calcium. En évaporant, on obtient des cristaux confus.

— $\text{Ca}^{\text{II}}\text{HIO}^{\text{V}}(\text{MoO}^{\text{VI}})^6 + 10\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme en chauffant avec de l'eau une molécule d'acide periodique, 6 molécules d'anhydride molybdique et 2^m^{ol},5 de carbonate de calcium. Avant que tout soit dissous, on filtre et on évapore; il se dépose des prismes minces, brillants, moins solubles que le sel précédent.

Sulfotrimolybdate de calcium $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}^{\text{VI}}\text{Ca} + \text{Aq}$. — On fait bouillir une dissolution de sulfure de calcium avec du trisulfure de molybdène; on filtre la dissolution dans un entonnoir à filtrations chaudes et on laisse refroidir. On obtient ainsi des aiguilles transparentes, brillantes, rouge vermillon, solubles dans l'eau et décomposées par l'acide chlorhydrique avec mise en liberté de trisulfure MoS^{VI} ⁽³³⁵⁾.

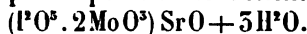
Arséniomolybdates de calcium. — On a décrit deux arséniomolybdates ⁽²¹⁶⁾ correspondant aux séries jaune et blanche: $5\text{CaO} \cdot \text{As}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}} \cdot 18\text{MoO}^{\text{VI}} + 32\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CaO} \cdot \text{As}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}} \cdot 6\text{MoO}^{\text{VI}} + 10\text{H}^2\text{O}$. Ils, ont été préparés par double décomposition comme tous les arséniomolybdates des métaux lourds.

Molybdate neutre de strontium. — Le molybdate neutre $\text{MoO}^{\text{VI}}\text{Sr}$ est analogue au sel de calcium ⁽³³⁴⁾. Il se produit cristallisé par le même procédé. Obtenu par précipitation, c'est un corps blanc, cristallin, soluble dans 9600 parties d'eau à 25° ⁽³³⁵⁾.

Molybdoiodates de strontium ⁽¹⁵⁴⁾. — En faisant bouillir un mélange d'azotate de strontium avec de l'acide molybdoiodique, il se produit par refroidissement un corps solide blanc, qui envahit tout le

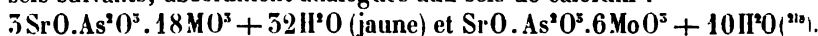
— ⁽³¹¹⁾ HITCHCOCK. J. Am. Soc. 483-1895. — ⁽³³²⁾ DIDIER. C. R. 102-825-1886. — ⁽³³³⁾ RADO-

liquide. C'est une masse spongieuse formée de cristaux microscopiques; par dessiccation, il donne un corps jaunâtre, très dur, ayant pour formule $(\text{P}^{\circ}\text{O}^{\circ} \cdot 2\text{MoO}^{\circ})^{\circ} \cdot 3\text{Sr} + 15\text{H}^{\circ}\text{O}$. Ce sel est très peu soluble dans l'eau; le molybdiodate normal ne peut se préparer par ce procédé, mais on l'obtient par double décomposition entre le sel de lithium très soluble et l'azotate de strontium; par évaporation on obtient le sel :



Molybdoperiodate de strontium et de sodium $\text{NaSr}^{\circ}\text{I}^{\circ}$. $(\text{MoO}^{\circ})^{\circ} + 10\text{H}^{\circ}\text{O}$. — Il s'obtient en ajoutant du chlorure de strontium au sel de sodium. On obtient ainsi une croûte blanche formée de petits prismes enchevêtrés ⁽⁴⁵²⁾.

Arséniomolybdates de strontium. — On a décrit les deux sels suivants, absolument analogues aux sels de calcium :



Molybdate neutre de baryum $\text{MoO}^{\circ}\text{Ba}$. — On l'obtient en précipitant par le chlorure de baryum le molybdate ordinaire d'ammonium additionné d'ammoniaque. Le précipité est une poudre cristalline ⁽³⁵⁶⁾ très peu soluble dans l'eau. En fondant du molybdate de sodium avec du chlorure de sodium et du chlorure de baryum, on le prépare en beaux cristaux ⁽³⁵⁴⁾ insolubles. Le molybdate précipité, calciné, devient bleuâtre parce qu'il renferme toujours un peu d'ammoniaque et il est soluble dans 17 200 parties d'eau.

En mélangeant du molybdate ordinaire d'ammonium avec du chlorure de baryum, on a obtenu aussi un précipité floconneux ⁽³⁵¹⁾ $\text{Mo}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ba}^{\circ} + 6\text{H}^{\circ}\text{O}$ ⁽³⁵⁶⁾.

Trimolybdate de baryum $\text{Mo}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ba} + 5\text{H}^{\circ}\text{O}$ ⁽³⁵⁶⁾. — Il se produit dans le mélange du trimolybdate de sodium et du chlorure de baryum. Précipité floconneux, qui fond en se déshydratant et cristallise par refroidissement.

Molybdate ordinaire de baryum $\text{Mo}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ba}^{\circ} + 9\text{H}^{\circ}\text{O}$. — Il est probablement identique au sel $\text{Mo}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ba}^{\circ}$. Quand on le prépare avec le molybdate d'ammonium, on obtient un sel assez soluble; avec le sel de potassium on obtient un sel peu soluble, se dédoublant immédiatement en un sel anhydre et le sel $\text{Mo}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ba}^{\circ} + 6\text{H}^{\circ}\text{O}$.

Octomolybdate $(\text{Mo}^{\circ}\text{O}^{\circ})^{\circ}\text{BaH}^{\circ} + 17\text{H}^{\circ}\text{O}$. — Ce sel se produit quand on dissout à chaud du carbonate de baryum dans l'acide molybdique soluble, tant que le sel semble se dissoudre. On filtre et par refroidissement se déposent des prismes brillants, insolubles dans l'eau froide et décomposés par l'eau chaude. On peut encore l'obtenir par double

MINSKY. B. Soc. Ch. 23-194-1875. — ⁽³⁵⁴⁾ COSSA. C. R. 98-990-1884. — ⁽³⁵⁵⁾ COSSA. C. R. 102-1515-1886. — ⁽³⁵⁶⁾ STRUCZE. J. prakt. Chem. 61-440-1854. — ⁽³⁵⁷⁾ ULLIK. An. Chem. Pharm.

décomposition entre le chlorure de baryum et le sel : $\text{Mo}^4\text{O}^{13}\text{NaH} + 8\text{H}^2\text{O}$. Il se présente alors sous l'aspect d'un précipité cristallin.

Nonomolybdate de baryum $(\text{Mo}^0\text{O}^{38})\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽³³⁶⁾. — Il se produit quand on traite le molybdate neutre par l'acide nitrique. Ce sont des prismes hexagonaux, insolubles dans l'eau et décomposables difficilement par l'acide sulfurique. L'action de quantités variables d'acide azotique donne des sels cristallisés contenant d'autres proportions de baryte.

Permolybdate de baryum. — Précipité jaune, cristallin, obtenu en mélangeant du permolybdate d'ammonium et du chlorure de baryum. Il a pour formule $(\text{MoO}^4)^2\text{Ba}$ ⁽²²⁹⁾. Ce sel a encore été décrit comme combinaison de l'eau oxygénée $19\text{MoO}^3 \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$ ⁽³³⁷⁾.

Molybdoiodate de baryum. — Il s'obtient par l'action d'un excès d'azotate de baryum sur le molybdoiodate de sodium à l'ébullition. Par refroidissement, la liqueur se prend en une masse spongieuse, formée d'aiguilles extrêmement fines, peu solubles dans l'eau froide et se contractant beaucoup par dessiccation. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide correspondant. Il a pour formule :



Molybdoperiodate de baryum et de sodium Ba^nNa^2 $[\text{IO}^4(\text{MoO}^3)^4]^4 + 28\text{H}^2\text{O}$ ^(152 \& 153). — Si l'on mélange des dissolutions de chlorure de baryum et de molybdoperiodate de sodium concentré tant qu'il se produit un précipité, ce sel se dépose en prismes minces, rhombédriques, très peu solubles dans l'eau.

Sulfomolybdate de baryum $\text{Mo}^2\text{S}^{10}\text{Ba}$. — Il s'obtient en faisant bouillir du sulfure de baryum avec un excès de sulfure MoS^3 . La dissolution bouillante est filtrée à chaud et donne par refroidissement des petits cristaux brillants jaune orangé et les eaux mères renferment du sulfomolybdate neutre incristallisable. Ce sel donne par double décomposition des sulfomolybdates analogues ⁽³³⁸⁾.

Phosphomolybdate de baryum et arséniomolybdate de baryum. — On a décrit un sel contenant de l'acide métaphosphorique et de formule : $\text{BaO} \cdot 3[(\text{PO}^3)^2\text{Ba}] 14\text{MoO}^3 + 55\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁵⁾ et l'arséniomolybdate $\text{Ba}^3\text{As}^2\text{Mo}^7\text{O}^{39}$ qui correspond à l'acide blanc.

Oxalomolybdate et oxalomolybdite de baryum. — L'oxalomolybdate de sodium donne avec les sels de baryum un précipité blanc du sel $(\text{MoO}^2\text{C}^2\text{O}^4)\text{Ba}$ ⁽²²⁹⁾. En faisant bouillir de l'anhydride molybdique et de l'oxalate de baryum en suspension dans l'eau, on obtient un sel cristallisé en fines aiguilles et de formule $(\text{MoO}^5 \cdot \text{C}^2\text{O}^4)\text{Ba} + \frac{3}{2}\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁴⁰⁾.

L'oxalomolybdite d'ammonium donne avec un sel de baryum un précipité cristallin et peu soluble du sel acide $[\text{MoO}(\text{OH})^3\text{C}^2\text{O}^4\text{H}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁷⁶⁾.

Lieb. 144-212-1867. — ⁽³¹⁶⁾ ZAPAROWITCH, Sitz. Akad. Wien. (2)-58-115-1875. — ⁽³⁴⁰⁾ SCHULTZE.

Molybdates de cérium et de didyme. — Le sulfate de cérium précipite incomplètement le molybdate neutre de sodium. Le molybdate $(\text{MoO}^4)^3\text{Ce}^2$ obtenu renferme toujours de l'acide sulfurique⁽³⁴¹⁾. Le molybdate MoO^4Ce , isomorphe de la schéelite, a été préparé par voie sèche⁽³⁴²⁻³⁴³⁻³⁴⁴⁾. On a obtenu de même par voie sèche le molybdate de didyme MoO^4Di ⁽³⁴⁵⁾.

Molybdate de thorium. — Un molybdate alcalin donne avec une dissolution d'azotate de thorium un précipité blanc floconneux, soluble dans l'acide chlorhydrique⁽³³⁹⁾.

Molybdate neutre de magnésium $\text{MoO}^4\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en faisant bouillir de la magnésie blanche avec de l'anhydride molybdique mis en suspension dans l'eau tant qu'il se dégage du gaz carbonique. La dissolution filtrée et évaporée par la chaleur laisse déposer par refroidissement des prismes clinorhombiques transparents, très nets et ayant plusieurs millimètres de côté. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, infusibles au rouge et solubles dans l'eau⁽³⁴⁶⁾. A 100°, ils abandonnent $3\text{H}^2\text{O}$.

— $\text{MoO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate s'obtient dans la préparation de l'hydrate précédent, mais en laissant sa dissolution s'évaporer spontanément. Ce sel cristallise au fond du vase, par évaporation, en aiguilles minces, groupées en rayons, transparentes et s'effleurissant à l'air⁽³⁴⁷⁾.

Molybdate ordinaire de magnésium $\text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{Mg}^3 + 20\text{H}^2\text{O}$. — Il se produit par l'action de la quantité calculée d'acide azotique sur le sel $\text{MoO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$. Ce sont de petits prismes aigus, réunis en mamelons, très solubles dans l'eau et fondant au rouge sans décomposition⁽³⁴⁸⁾.

Trimolybdate de magnésium $\text{Mo}^5\text{O}^{10}\text{Mg} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux mamelonnés s'obtenant par l'action d'un excès d'acide acétique sur le sel $\text{MoO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$.

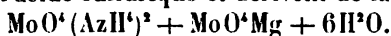
Octomolybdate de magnésium $(\text{Mo}^6\text{O}^{25})^2\text{MgH}^2 + 29\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par l'action d'un excès d'acide azotique sur l'hydrate $\text{MoO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$. La dissolution laisse déposer des cristaux peu solubles dans l'eau froide et solubles dans l'eau chaude⁽³⁴⁹⁾.

Tétramolybdate de magnésium $(\text{Mo}^4\text{O}^{15})^3\text{MgH}^2 + 19\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare comme le sel précédent et il est formé d'aiguilles à éclat vitreux, solubles dans l'eau froide. Il fond au rouge; il se volatilise dans cette fusion un peu d'anhydride molybdique.

Molybdate de magnésium et de potassium $\text{MoO}^4\text{Mg} + \text{MoO}^4\text{K}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se produit quand on évapore le mélange des deux sels en cristaux brillants mamelonnés, se dissolvant lentement dans l'eau froide; chauffé, ce sel perd son eau et fond en un liquide incolore qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline⁽³⁴⁷⁾.

Molybdate de magnésium et d'ammonium $\text{MoO}^4\text{Mg} + \text{MoO}^4(\text{AzH}^4)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁸⁹⁾. Ce sel cristallise du mélange des dissolutions des deux sels neutres, ou encore en mélangeant de l'ammoniaque au molybdate neutre de magnésium, filtrant le précipité formé et évaporant le liquide obtenu. Cristaux volumineux paraissant isomorphes du sel précédent ⁽³⁴⁸⁾.

Ces sels doubles ne sont pas analogues aux sulfates correspondants qui contiennent $6\text{H}^2\text{O}$. Par contre ⁽³⁴⁷⁾, il a été obtenu un chromomolybdate double $\text{CrO}^4\text{MoO}^4(\text{MgK}^2) + 2\text{H}^2\text{O}$ en cristaux jaune clair isomorphes du molybdate double correspondant. On a pu d'autre part obtenir des sels doubles dans lesquels des quantités variables d'acide molybdique sont remplacées par de l'acide sulfurique et dérivent de la formule :



Ces sels cristallisent en prismes ou en tables vitreuses dont les angles se rapprochent de ceux des sulfates doubles de la série magnésienne, quand ils contiennent peu d'acide molybdique et se rapprochent de ceux du sulfate $\text{SO}^4\text{Ni} + \text{SO}^4\text{K}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$, quand ils contiennent beaucoup d'acide molybdique ⁽³⁴⁸⁾.

Oxyde de molybdène et de zinc $2\text{ZnO} \cdot 5\text{MoO}^2$. — Cette combinaison du molybdène s'obtient en fondant du trimolybdate de sodium avec du zinc; on couvre la masse fondue avec de l'oxyde de zinc et on chauffe fortement; la masse refroidie est lavée successivement avec de l'acide chlorhydrique et de la potasse; on sépare ainsi de la boue formée par le bioxyde de molybdène des cristaux gris sombre, microscopiques et donnant avec l'acide sulfurique une dissolution verte ⁽³⁵²⁾.

Molybdate neutre de zinc MoO^4Zn . — On le prépare cristallisé en fondant ensemble 5 molécules de chlorure de zinc, 6 molécules de chlorure de sodium et 3 molécules de molybdate neutre de sodium. On obtient une masse fondue de laquelle on peut retirer des aiguilles microscopiques fusibles ⁽³⁴⁹⁾.

$\text{MoO}^4\text{Zn} + \text{H}^2\text{O}$. L'hydrate résulte du mélange des quantités convenables de molybdate d'ammonium et d'azotate de zinc. Après un long repos, il se dépose de fines aiguilles mélangées d'un sel basique qu'on peut enlever par lévigation ⁽³⁵⁰⁾.

Molybdate de zinc ammoniacal $\text{MoO}^4\text{Zn} + 2\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux obtenus en faisant digérer du molybdate d'ammonium ordinaire avec de l'oxyde de zinc et de l'ammoniaque ⁽³⁵¹⁾.

Trimolybdate de zinc $\text{Mo}^3\text{O}^{10}\text{Zn}$. — On l'obtient par dissolution de tétramolybdate et concentration par la chaleur; par refroidissement il se dépose des aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau chaude et très peu solubles dans l'eau froide ⁽³¹⁷⁾.

³⁵¹, SONNENSCHN. J. prakt. Chem. 53-339-1851. — ⁽³⁵²⁾ MUTHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb.

Tétramolybdate de zinc $\text{Mo}^4\text{O}^{12}\text{Zn}$. — Corps amorphe obtenu en faisant bouillir du carbonate de zinc avec de l'anhydride molybdique en suspension dans l'eau. Après filtration, la liqueur dépose le tétramolybdate par refroidissement.

Fluoxymolybdate de zinc $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot \text{ZnF}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se prépare en dissolvant du zinc ou de l'oxyde de zinc et de l'anhydride molybdique dans l'acide fluorhydrique; la liqueur évaporée laisse déposer des cristaux hexagonaux, isomorphes du sel de titane $\text{TiF}^2 \cdot \text{ZnF}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Chauffés fortement, ces cristaux donnent de l'oxyde de zinc et du molybdate neutre⁽³⁵¹⁾ de zinc. On connaît également le composé cristallisé bleu $\text{MoOF}^2 \cdot \text{ZnF}^2 - 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁵²⁾.

Molybdoiodates de zinc. — On peut obtenir le sel normal $\text{I}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^2 \cdot \text{ZnO} + 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁵³⁾ en faisant réagir l'acide molybdoiodique sur une dissolution chaude d'azotate de zinc. En évaporant lentement la dissolution, il se produit des prismes microscopiques très solubles dans l'eau. Si dans la préparation précédente, on ajoute de l'acide azotique, on obtient le sel acide $[\text{I}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^2]^2 \cdot \text{ZnO} + 16\text{H}^2\text{O}$ en petits cristaux microscopiques très solubles.

Arséniomolybdate de zinc $\text{ZnO} \cdot \text{As}^3\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$. — Sel blanc obtenu par double décomposition avec le sel de sodium et le chlorure de zinc⁽³⁵⁴⁾.

Molybdate neutre de cadmium MoO^4Cd . — Il se produit quand on mélange les quantités correspondantes de molybdate neutre de sodium et d'azotate de cadmium. La précipitation est complète et donne une poudre lourde, grenue, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides⁽³⁵⁵⁾. On a pu obtenir ce sel cristallisé en petits prismes, en fondant 2 parties de molybdate de sodium avec 6 parties de sel marin et 7 parties de chlorure de cadmium⁽³⁵⁶⁾.

Fluoxymolybdate de cadmium $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot \text{CdF}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé, analogue au sel correspondant du zinc, se prépare en dissolvant de l'oxyde de cadmium avec de l'anhydride molybdique dans l'acide fluorhydrique et évaporant la dissolution⁽³⁵⁷⁾.

Molybdoiodate de cadmium. — Il s'obtient en faisant agir l'azotate de cadmium sur une dissolution bouillante d'acide molybdoiodique: par refroidissement, il se dépose le sel acide $(\text{I}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^2)^2 \cdot 5\text{CdO} + 16\text{H}^2\text{O}$ en très petits cristaux peu solubles dans l'eau. Le sel normal analogue au sel de zinc ne peut être préparé, car il se décompose en iodate et molybdoiodate acide⁽³⁵⁸⁾.

Arséniomolybdate de cadmium $\text{CdO} \cdot \text{As}^3\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé est analogue au sel de zinc⁽³⁵⁹⁾.

Alliage d'aluminium et de molybdène MoAl^4 . — L'anhydride molybdique est dissous dans de l'acide fluorhydrique, et ce mélange est évaporé à sec; le résidu est fondu avec de la cryolithe, du chlorure de sodium, du chlorure de potassium et de l'aluminium. Le culot métallique obtenu est traité par une solution bouillante de soude et on obtient des prismes microscopiques qui sont noircis par un dépôt superficiel de molybdène que l'on enlève par l'acide azotique étendu; c'est un alliage gris fer, soluble dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique chauds⁽³⁵³⁾.

En réduisant l'anhydride molybdique par l'aluminium, Guillet a préparé les 3 alliages Al^7Mo , Al^5Mo et AlMo ⁽³⁵⁴⁾ en beaux cristaux; selon le grain de l'aluminium employé, il obtient encore les alliages: Al^3Mo , AlMo^4 et AlMo^{20} ⁽³⁵⁷⁾.

Molybdates d'aluminium. — $5\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{MoO}^3 + \text{Aq}$. — On l'obtient en précipitant de l'alun par du molybdate neutre de sodium. Précipité blanc, amorphe qui devient corné par la dessiccation. Ce sel est soluble dans l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque ne précipite de cette dissolution que le tiers de l'alumine⁽³⁵⁸⁻³⁵⁹⁾. Ce sel est mal défini, mais on a isolé les sels doubles suivants:

— $\text{K}^2\text{O}.\text{Al}^2\text{O}^3.10\text{MoO}^3 + 15\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel double se produit quand on chauffe à 150° du molybdate de potassium $\text{M}^2\text{O}^7\text{K}^2$ avec de l'alumine gélatineuse et un peu d'eau; il se produit un dépôt cristallin. Il se produit également quand on fond de l'alumine anhydre avec du bimolybdate de potassium⁽³⁶⁰⁾. De la masse fondue on peut isoler le sel double cristallisé à condition de ne pas élever la température beaucoup au-dessus du point de fusion. Si, au contraire, on maintient la température élevée, l'alumine se précipite cristallisée et par une suite de réchauffements et de refroidissements successifs, on obtient du corindon de plus en plus gros, grâce à des transformations réversibles.

— $3\text{K}^2\text{O}.\text{Al}^2\text{O}^3.12\text{MoO}^3 + 20\text{H}^2\text{O}$. — Pour préparer ce sel double, on chauffe pendant longtemps du trimolybdate de potassium avec de l'hydrate d'aluminium ou avec le précipité obtenu dans la préparation du molybdate d'aluminium et on laisse cristalliser la dissolution. On obtient des cristaux tabulaires ou prismatiques, stables à l'air, et pendant 6^{mo} d'eau à 100° , solubles dans 41 parties d'eau à 17° . Ce sel peut fondre par la chaleur et il devient alors difficilement soluble dans l'eau et dans les acides⁽³⁵⁹⁾.

— $3\text{Na}^2\text{O}.\text{Al}^2\text{O}^3.12\text{MoO}^3.22\text{H}^2\text{O}$. — On prépare ce corps en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le précipité obtenu par l'addition de molybdate de sodium à l'alun de potassium. La liqueur évaporée laisse déposer de fines aiguilles très solubles⁽³⁵⁸⁾.

— $3(\text{AzH}^4)^2\text{O}.\text{Al}^2\text{O}^3.12\text{MoO}^3 + 20\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en faisant

Chem. Gesell. **24**-2935-1891. — ⁽³⁵³⁾ WÖHLER et MICHEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-102-1860. — ⁽³⁵⁴⁾ GUILLET. C. R. **132**-1522-1901. — ⁽³⁵⁷⁾ GUILLET. C. R. **133**-291-1901. —

bouillir de l'alumine gélatineuse avec du molybdate ordinaire d'ammonium; par refroidissement la dissolution laisse déposer de petites tables brillantes.

Alliages de molybdène et de cobalt. — Ils ont été obtenus par Sargent en réduisant au four électrique des mélanges d'oxydes⁽³⁶¹⁾.

Fluoxymolybdates de cobalt $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot \text{CoF}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en dissolvant de l'hydrate de cobalt et de l'anhydride molybdique dans l'acide fluorhydrique. La dissolution évaporée laisse déposer de beaux cristaux isomorphes du fluosilicate de cobalt⁽³⁶²⁾.

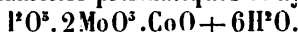
Au moyen du fluorure lutécocobaltique, on obtient de même le sel cristallisé : $\text{Co}(\text{AzH}^2)^6\text{F}^3 \cdot 2\text{MoO}^2\text{F}^2$ ⁽³⁶³⁾.

Molybdate de cobalt MoO^4Co . — Produit naturel impur appelé *Patéroïte* qui se produit par fusion de une partie de molybdate de sodium avec 2 parties de chlorure de cobalt et 2 parties de chlorure de sodium. On obtient par refroidissement des cristaux mal définis, gris verdâtre⁽³⁶⁴⁾.

L'hydrate $\text{MoO}^4\text{Co} + \text{H}^2\text{O}$ s'obtient comme le sel de zinc en mélangeant des quantités convenables de molybdate d'ammonium et d'azotate de cobalt. Par évaporation, de fines aiguilles analogues, au sel de zinc, se déposent.

Trimolybdate de cobalt $\text{Mo}^3\text{O}^{10}\text{Co} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par ébullition du carbonate de cobalt avec l'anhydride molybdique. En concentrant, il se dépose des cristaux roses, mamelonnés, solubles dans l'eau chaude⁽³⁶⁴⁾.

Molybdoiodates de cobalt⁽³⁶⁴⁾. — Lorsqu'on mélange de l'azotate de cobalt à une dissolution d'acide molybdoiodique, on obtient une dissolution incristallisable que l'on précipite par l'alcool. Le précipité est redissous dans l'eau bouillante et donne par évaporation une masse cristalline, formée de lamelles prismatiques et ayant pour formule :



Ce sel est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. Si, dans la préparation précédente, on ajoute un excès d'acide azotique, jusqu'à formation d'un précipité, le sel obtenu est rose, très soluble dans l'eau et a pour formule $(\text{I}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^5)^5\text{CoO} + 18\text{H}^2\text{O}$.

On a préparé l'arséniomolybdate : $\text{CoO} \cdot \text{As}^3\text{O}^5 \cdot 6\text{MoO}^5 + 15\text{H}^2\text{O}$.

Alliages de molybdène et de nickel. — Ces alliages se préparent par réduction au four électrique des oxydes de nickel et de molybdène, ou par union directe des deux métaux.

Molybdates de nickel MoO^4Ni . — Ce sel, analogue au sel de cobalt⁽³⁶⁵⁾, est obtenu par le procédé général de voie sèche. Prismes verts et jaunes quand ils renferment du chlore. Le molybdate ammoniacal $\text{MoO}^4\text{Ni} \cdot \text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ s'obtient avec l'hydrate de nickel, le molyb-

⁽³⁶¹⁾ GENTILE. J. prakt. Chem. 81-414-1860. — ⁽³⁶²⁾ STRUVE. An. Chem. Pharm. Lieb. 92-267-

date d'ammonium et un léger excès d'ammoniaque. Prismes bleu vert, détruits par l'eau ⁽³⁵¹⁾.

Fluoxymolybdate de nickel $\text{MoO}^2\text{F}^2 \cdot \text{NiF}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare comme le sel de cobalt. Il lui est isomorphe ⁽³⁵⁵⁾.

Molybdiodates de nickel ⁽¹⁵⁴⁾. — Ils se préparent en mélangeant de l'acide iodomolybdique et de l'azotate de nickel et ajoutant de l'alcool. Le précipité amorphe, légèrement verdâtre, est redissous dans l'eau bouillante et, par une évaporation lente, on obtient de petits prismes verdâtres, ayant pour formule $\text{I}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^3 \cdot \text{NiO} + 6\text{H}^2\text{O}$. Si dans la préparation précédente, on ajoute de l'acide azotique, on prépare par évaporation le sel acide très soluble dans l'eau : $(\text{I}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{MoO}^3)^2 \cdot 2\text{NiO} + 15\text{H}^2\text{O}$.

Alliages de fer et de molybdène FeMo^3 . — En réduisant le molybdate ferrique $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{MoO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$ par l'hydrogène, on obtient une poudre grise, fine, magnétique, peu soluble dans les acides, soluble à froid dans l'acide sulfurique. On a retiré également des alliages de nombreuses scories ferrugineuses ^(365 à 368). MoFe a été obtenu par l'aluminothermie (Stavenhagen et Schuchard) ⁽³⁶⁹⁾; au four électrique (Williams) ⁽³⁷⁰⁾; en chauffant du fer, de l'anhydride molybdique et du coke de pétrole, Williams a préparé le carbure $\text{Fe}^3\text{C} \cdot \text{Mo}^3\text{C}$ en cristaux ressemblant à l'antimoine.

Molybdate neutre de fer MoO^2Fe ⁽³⁵⁹⁾. — Il s'obtient par voie sèche en fondant 3 parties de chlorure ferreux, 2 parties de chlorure de sodium et une partie de molybdate de sodium. Ce sont des prismes monocliniques brun foncé. En présence de chlorure de manganèse, on obtient des cristaux mixtes renfermant du fer et du manganèse.

Molybdates-ferriques. — $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{MoO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en mélangeant du chlorure ferrique et du molybdate ordinaire d'ammonium. Précipité jaune volumineux, soluble dans un grand excès de sel de fer ou de molybdate. Fond au rouge et cristallise par refroidissement. Les acides étendus le décomposent et donnent de l'anhydride molybdique ⁽³⁷¹⁾.

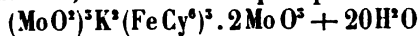
— $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{MoO}^3 + 16\text{H}^2\text{O}$. — Poudre jaune obtenue en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de trimolybdate de potassium et de sulfate ferreux. Une dissolution de molybdate de potassium ou d'ammonium dissout à l'ébullition l'hydrate ferrique et la dissolution jaune laisse déposer par évaporation un sel ferrique cristallisé, soluble dans l'eau (Struve) ⁽³⁷²⁾.

Les molybdates acides de potassium ou de sodium peuvent, à la fusion,

1854. — ⁽³⁶⁰⁾ PARMENTIER. C. R. **9** 4-1713-1882. — ⁽³⁶¹⁾ SARGENT. J. Am. Chem. Soc. **22**-783-1900. — ⁽³⁶²⁾ MIOLATTI et ROSSI. Rcal. Lincei. (5) **5**-185-1896. — ⁽³⁶³⁾ SCHULTZE. An. Chem. Pharm. Lieb. **144**-252-1867. — ⁽³⁶⁴⁾ ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. **144**-252-1867. — ⁽³⁶⁵⁾ HEISE. J. prakt. Chem. **9**-176-1836. — ⁽³⁶⁶⁾ STROMBY. An. Ph. Chem. Pogg. **28**-551-1853. — ⁽³⁶⁷⁾ STEINBERG. J. prakt. Chem. **9**-176-1833. — ⁽³⁶⁸⁾ STEINACKER. Über einige Molybdanverb. Göttingen 22-1861. — ⁽³⁶⁹⁾ STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. **35**-909-1902. — ⁽³⁷⁰⁾ WILLIAMS. C. R. **127**-485-1898. — ⁽³⁷¹⁾ STEINACKER. Jahrb. **14**-258-1861. — ⁽³⁷²⁾ STRUVE. An. Chem.

dissoudre de l'oxyde ferrique. En attaquant en tube scellé le sesquioxyde de fer par le bimolybdate de potassium fondu, on obtient, si la température est peu élevée, dissolution des oxydes et la masse, reprise par l'eau, donne les mêmes sels que par voie humide. Maintenu à plus haute température, le mélange donne, par des alternatives de chauffe et de refroidissement, du sesquioxyde de fer cristallisé (fer oligiste).

Ferrocyanures de molybdène. — Le ferrocyanure de potassium donne avec les molybdates alcalins des précipités rouges insolubles dans l'eau et surtout dans les acides étendus. C'est ainsi qu'avec le trimolybdate de potassium, on a obtenu le précipité brun :



et, en employant un excès de ferrocyanure, le précipité :



Wyrouboff⁽³⁷⁴⁾ donne à des composés préparés d'une façon analogue les formules : $\text{Mo}^3\text{FeCy}^6 + 8$ ou $14\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Mo}^4\text{FeCy}^6 + 20\text{H}^2\text{O}$. On a décrit également le sel double : $\text{Mo}^6\text{FeCy}^6 + \text{FeCy}^6\text{K}^4 + 40\text{H}^2\text{O}$ (375).

Molybdates de manganèse. — MoO^4Mn (349). — Ils se préparent par voie sèche en fondant dans un creuset 5 parties de chlorure de manganèse, 2 parties de chlorure de sodium et une partie de molybdate de sodium ; la masse fondue reprise par l'eau donne des groupes de cristaux jaune sale.

— $\text{MoO}^4\text{Mn} + \text{H}^2\text{O}$. — Ce composé, analogue au sel de zinc, s'obtient⁽³⁷⁶⁾ en chauffant du molybdate acide $\text{Mo}^4\text{O}^{13}\text{K}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$ avec du carbonate de manganèse. Poudre blanche, lourde, formée de tables prismatiques microscopiques, très peu solubles dans l'eau et indécomposables à 100°. Ce sel mélangé à des molybdates alcalins donne des sels doubles.

Les molybdates alcalins peuvent dissoudre l'hydrate manganique et l'hydrate de bioxyde de manganèse et donner de nombreux sels doubles.

Combinaisons du sesquioxyde de manganèse avec les molybdates — $5\text{K}^2\text{O} \cdot \text{Mn}^3\text{O}^3 \cdot 16\text{MoO}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$ (311). — Ce composé s'obtient en faisant bouillir du trimolybdate de potassium avec de l'hydrate manganique, ou mieux, en faisant passer du chlore dans le trimolybdate auquel on ajoute par petites portions du sulfate de manganèse jusqu'à ce que la dissolution devienne rouge. La liqueur laisse déposer par refroidissement des rhomboèdres rouge orangé qui perdent $9\text{H}^2\text{O}$ à 100° et fondent à plus haute température. Ce sel est soluble dans 187 parties d'eau à 17°, mais l'eau chaude le décompose. Il donne avec l'azotate d'argent un précipité contenant du manganèse et formé de petites aiguilles jaunes⁽³⁷⁶⁾.

Pharm. Lieb. 92-206-1854. — (375) ATTERBERG. Jahresb. 28-255-1875. — (376) WYROBOFF. An. Ch. Ph. (5)-8-481-1876. — (373) ATTERBERG. Ber. Chem. Gesell. 9-1475-1876. — (376) STRUVE. J. prakt. Chem. 61-466-1854. — (377) ROSENHEIM et ITZIC. Z. anorg. Chem. 16-76-1898. — (378) PÉCHARD. C. R. 125-29-1897. — (379) FRIEDHEIM et SANKELSON. Z. anorg. Chem. 24-65-1900. — (380) MUTHMANN. Z. anorg. Chem. 17-73-1898. — (381) BERZÉLIUS. An.

— $5(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot 16\text{MoO}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel isomorphe, du sel de potassium, s'obtient de même et est soluble dans 101^p,7 d'eau à 17° (³⁷⁶).

— $2(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot \text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot 10\text{MoO}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu comme le sel précédent au moyen des molybdates alcalins, du chlorure de manganèse et de l'eau oxygénée (³⁷⁷). Ces différents sels semblent être identiques aux sels formés par le bioxyde.

Combinaisons du bioxyde avec les molybdates de manganèse. — $3(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{MnO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate de bioxyde de manganèse se dissout dans une dissolution bouillante de molybdate ordinaire d'ammonium. La liqueur rouge foncé obtenue ainsi, laisse déposer des cristaux rouges, peu solubles dans l'eau froide. La même préparation a donné les sels suivants :

— $3\text{K}^2\text{O} \cdot \text{MnO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sont de petits cristaux rouges presque insolubles dans l'eau.

— $5\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{MnO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 + 13\text{H}^2\text{O}$. — Gros cristaux rouge sang, très solubles dans l'eau et s'effleurissant à l'air. En précipitant un quelconque de ces sels par du chlorure de baryum, on obtient un sel de baryum rouge pâle, insoluble dans l'eau. Ce sel, mis en suspension dans l'eau et additionné d'une quantité convenable d'acide sulfurique, donne une liqueur rouge foncé, très acide, qui évaporée, laisse une masse noire brillante se dissolvant dans l'eau et les alcalis avec une coloration rouge (³⁷⁸).

— $3(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot \text{MnO}^2 \cdot 9\text{MoO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Sel probablement identique au sel ammoniacal précédent et obtenu par un mélange de chlorure de manganèse et de molybdate ordinaire d'ammonium et additionné d'eau oxygénée. Rhomboédres rouges (³⁷⁷ et ³⁷⁹).

— $5\text{K}^2\text{O} \cdot \text{MnO}^2 \cdot 8\text{MoO}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'obtient comme le sel précédent sous forme de cristaux rouges, presque insolubles dans l'eau froide, un peu solubles à chaud.

— $4[(\text{AzH}^4)^2\text{Mn}]\text{O} \cdot \text{MnO}^2 \cdot 10\text{MoO}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$ (³⁷⁹). — On l'a obtenu en chauffant au bain-marie un mélange de bimolybdate d'ammonium avec du sulfate de manganèse et du permanganate de potassium. Petits rhomboédres rouges.

Par addition du chlorure de potassium à ce sel, on obtient le sel (³⁷⁹) : $5[\text{K}^2(\text{AzH}^4)^2]\text{O} \cdot \text{MnO}^2 \cdot 8\text{MoO}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$.

Periodomolybdate de manganèse et de sodium $\text{MnNa}^3 10^2(\text{MoO}^3)^6 + 16\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par un mélange de sel de sodium correspondant et de chlorure de manganèse. Il se produit un précipité de petits cristaux rhomboédriques presque incolores.

Ph. Chem. Pogg. **6**-384-1825. — (³⁸²) STRUVE. J. prakt. Chem. **61**-457-1854. — (³⁸³) PARMENTIER. C. R. **94**-1713-1882. — (³⁸⁴) VON KURZER. Polyt. J. Dingler **129**-139-1852. — (³⁸⁵) WAGNER. Polyt. J. Dingler **205**-386-1878. — (³⁸⁶) HOFFMANN. Ber. über die chem. Ind. **1**-1018-1875. — (³⁸⁷) WINTON. J. Am. Chem. Soc. **18**-445-1897. — (³⁸⁸) RICHTER. Z. anal. Chem. **10**-469-1871. — (³⁸⁹) FRÉSENUS. Z. anal. Chem. **3**-446-1864. — (³⁹⁰) FRÉSENUS. Z. anal. Chem. **6**-403-1867. — (³⁹¹) KÆNIG. Z. anal. Chem. **10**-305-1871.

Alliages de molybdène et de chrome. — Ils ont été obtenus au four électrique par réduction des oxydes⁽³⁶¹⁾ ou par réduction avec l'aluminium⁽³⁶²⁾.

Chromates molybdiques. — Par dissolution de l'hydrate de bioxyde de molybdène dans l'acide chromique, on a préparé des chromates neutre, acide et basique⁽³⁶¹⁾.

Acide molybdochromique. — L'anhydride molybdique se dissout à l'ébullition dans l'acide chromique et donne un liquide jaune qui, par évaporation, laisse une gelée brun-jaune que l'eau décompose en donnant une poudre jaune insoluble.

Chromate de bromomolybdène $\text{Br}^{\text{A}}\text{Mo}^{\text{S}}\text{CrO}^{\text{A}} + 2\text{H}^{\text{O}}$. — L'hydrate de bromomolybdène dissous dans un alcali est mélangé avec un bichromate alcalin. Les acides donnent dans ce mélange une couleur intense, rouge sombre et un excès d'acide concentré précipite ce sel brun pourpre. Ce sel est insoluble dans les acides concentrés. Les chromates alcalins le dissolvent un peu et l'acide chlorhydrique le transforme en chlorure de bromomolybdène.

Chromomolybdate de potassium $3\text{K}^{\text{O}}.\text{Cr}^{\text{O}}^{\text{S}}.12\text{Mo}^{\text{O}}^{\text{S}} + 20\text{H}^{\text{O}}$. — Il se produit lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de chrome avec une dissolution de trimolybdate de potassium. Par refroidissement, on obtient un précipité abondant, formé de tables rose-rouge, stables à l'air. A 100° , il perd 10H^{O} et fond quand on le chauffe fortement⁽³⁶³⁾. Il est soluble dans 58^o,5 d'eau à 17° et donne avec l'azotate d'argent un précipité contenant de l'argent et du chrome. Les molybdates fondus peuvent dissoudre le sesquioxyde de chrome et donnent par refroidissement une masse, de laquelle l'eau isole un sel identique à celui qu'on obtient par voie humide. A une température plus élevée, la réaction est différente et donne du sesquioxyde de chrome cristallisé⁽³⁶³⁾.

Chromomolybdate de sodium $3\text{Na}^{\text{O}}.\text{Cr}^{\text{O}}^{\text{S}}.12\text{Mo}^{\text{O}}^{\text{S}} + 21\text{H}^{\text{O}}$. — Ce composé s'obtient par ébullition du sesquioxyde de chrome avec du trimolybdate de sodium. La liqueur évaporée donne de petits prismes clinorhombiques, couleur lilas, qui s'effleurissent à l'air et sont très solubles dans l'eau.

Chromomolybdate d'ammonium $3(\text{AzH}^{\text{A}})^{\text{O}}.\text{Cr}^{\text{O}}^{\text{S}}.12\text{Mo}^{\text{O}}^{\text{S}} + 20\text{H}^{\text{O}}$. — Ce sont de petits cristaux quadratiques roses, obtenus comme le précédent, et qui, à 100° , perdent 10H^{O} et se détruisent par la chaleur.

Sulfure de molybdène et de chrome $\text{Cr}^{\text{S}}\text{S}^{\text{S}}(\text{MoS}^{\text{S}})^{\text{S}}$. — Ce composé, produit dans l'action du sulfomolybdate de potassium sur un sel chromique, est un précipité brun qui devient verdâtre par dessiccation.

PÉCHARD,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

TUNGSTÈNE Tu=184

État naturel. — Les minerais de tungstène accompagnent fréquemment les minerais d'étain, ils ont même été autrefois confondus avec ceux-ci; ils sont généralement formés d'acide tungstique ou de tungstates.

L'acide tungstique anhydre (*tungstite*; *wolframine*) ne se rencontre que sous la forme d'une masse terreuse le plus souvent jaunâtre: il n'a jamais été trouvé cristallisé dans la nature.

L'acide tungstique hydraté naturel est beaucoup plus rare. Il a été rencontré à Meymac (Corrèze), où il était en contact avec du tungstate de chaux, sous la forme d'une matière amorphe jaune, quelquefois brune; il accompagnait des minerais de bismuth. (Ad. Carnot) ⁽¹⁾.

Mais les composés naturels du tungstène les plus abondants sont la *scheelite* (tungstate de chaux) et le *wolfram* (tungstate ferreux et de manganèse).

Le tungstate de calcium naturel (*scheelite*, *tungstein*, *schwerstein*) est extrait dans de nombreuses localités, mais principalement, en Saxe: à Bipsberg, à Marienberg, à Altenberg; en Bohême: à Schalkenwalde, à Ehrenfriedersdorf; en Bolivie; au Piémont; en France. Sa couleur varie du blanc perlé au jaune, au rougeâtre. Berzélius⁽²⁾ et Rammelsberg⁽³⁾ firent de nombreuses recherches sur la composition de ce minéral.

Le tungstate de fer et de manganèse (Wolfram) est le minerai le plus répandu du tungstène; connu autrefois sous les noms de « spuma lupi » (écume du loup); ou de « lupus jovis » (loup de l'étain) ⁽⁴⁾, il se rencontre dans l'Oural, à Zinnwald en Saxe et à Chanteloube près de Limoges. Il est opaque, de couleur noire ou brune. Son étude, tant cristallographique que chimique, a été faite par de nombreux savants: Haüy⁽⁵⁾; Rose⁽⁶⁾; Descloizeaux⁽⁷⁾; Damour; d'Elhuyart⁽⁸⁾; Vauquelin et Hecht⁽⁹⁾; Berzélius⁽²⁾; Bernouilli⁽¹⁰⁾; Ebelmen⁽¹¹⁾; Schaffgotsch⁽¹⁴⁾.

On y trouve quelquefois de petites quantités d'acide tantalique (Sainte-Claire Deville)⁽¹⁵⁾.

⁽¹⁾ AD. CARNOT. An. Ch. Ph. (5)-3-466-1874; C. R. 79-477-1874; B. Soc. Ch. (2)-20-488-1875. — ⁽²⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. (2)-17-15-1821; (2)-3-160 et suiv. 1816. — ⁽³⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 77-245-1849. — ⁽⁴⁾ Encyclopédie méthodique 1-330 et suiv. — ⁽⁵⁾ HAÛY. Journal des Mines 4, n° 19, 3. — ⁽⁶⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 40-305-1837. — ⁽⁷⁾ DESCLOIZEAUX. C. R. 69-868-1860. — ⁽⁸⁾ D'ELHUYART. Académie de Toulouse, 2; Journal des Mines 1, n° 4, 26-1794. — ⁽⁹⁾ VAUQUELIN et HECHT. Journal des Mines 4, n° 19, 5. — ⁽¹⁰⁾ BERNOUILLI. An. Ph. Chem. Pogg. 112-607-1860. — ⁽¹¹⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-8-505-1845. — ⁽¹⁴⁾ SCHAFFGOTSCH. An. Ch. Ph. (3)-2-552-1841. — ⁽¹⁵⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE

Le tungstate de plomb (*stolzite*) est beaucoup plus rare que les minéraux précédents de même que le tungstate de manganèse (*hübnerite*) et que le tungstate de chaux et de cuivre (*cuproscheelite*).

Tamm⁽¹⁶⁾ a indiqué un nouveau minéral de tungstène d'une densité de 12,5 et contenant 88 pour 100 de tungstène.

Le tungstène paraît peu diffusé dans la nature. Cependant Mazade⁽¹⁷⁾ a signalé sa présence dans les eaux minérales de Nérac.

Historique. — Ce fut Scheele⁽¹⁸⁾ qui, en 1781, découvrit, dans un minéral calcaire, le *schwerstein* ou *tungstein*, un acide particulier auquel il donna le nom d'acide tungstique; Bergman⁽¹⁹⁾ soupçonna que c'était un acide métallique et les frères d'Elhuyart⁽⁹⁾, ses élèves, reconnurent, en 1785, la présence de ce même composé dans le wolfram; ils indiquèrent également qu'il pouvait fournir un métal auquel ils donnèrent le nom de wolfram ou de tungstène.

En 1791, Ruprecht et Tondy⁽²⁰⁾ entreprirent la réduction des mines de tungstène en chauffant, pendant cinq quarts d'heure dans un violent feu de forge, un mélange intime d'acide tungstique et de charbon. D'autres essais furent effectués par Vauquelin, Hattchett⁽¹⁰⁾, Allen et Aiken⁽²¹⁾, Buchholz⁽²²⁾, Berzélius⁽²³⁾.

Sir Humphry Davy, le premier, constate la formation des chlorures de tungstène qui sont ensuite étudiés par Wöhler⁽²⁴⁾, Malaguti⁽²⁵⁾, Forcher⁽²⁶⁾, puis par Riche⁽²⁷⁾ et Sir Henry Roscoe⁽²⁸⁾. Ces derniers portent également leurs recherches sur les autres composés halogénés.

Les tungstates et les métatungstates ont été l'objet d'un grand nombre de travaux de la part de Margueritte⁽²⁹⁾, Laurent⁽³⁰⁾, Persoz⁽³¹⁾, Wöhler⁽³⁴⁾, Marignac⁽³²⁾, Lefort⁽³³⁾.

Les méthodes qui ont été suivies pour obtenir le tungstène peuvent être résumées de la manière suivante :

1° RÉDUCTION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE PAR UN MÉTALLOÏDE (CARBONE OU HYDROGÈNE) OU UN MÉTAL (ALUMINIUM OU ZINC). — C'est le carbone qui fut le premier employé; la réaction s'effectue au rouge vif; l'hydrogène donne un produit plus pur; il suffit d'avoir soin de partir d'acide tungstique pur préparé spécialement, d'employer de l'hydrogène pur et sec et de chauffer au rouge pendant suffisamment de temps pour que le métal obtenu ne contienne plus d'oxygène [Riche⁽²⁷⁾, Sir Henry Roscoe⁽²⁸⁾].

Le métal réducteur peut être l'aluminium, mais outre que l'on ne peut enflammer à la fois plus de 50 grammes du mélange anhydride tungstique et aluminium (Stavenhagen)⁽³⁵⁾, on obtient ainsi des alliages de

An. Ch. Ph. (3)-64-344-1861. — (16) TAMM. Chem. N. 26-15-1875; B. Soc. Ch. (2)-19-23-1875. — (17) MAZADE. C. R. 32-685-1851. — (18) SCHEELÉ. Journal de Physique 22-724-1783. — (19) BERGMAN. Encyclopédie méthodique 530-1786; Acad. de Toulouse 2-152; Traité de chimie Berzél., 2^e édit. franç. 2-359. — (20) RUPRECHT et TONDY. An. Ch. Ph. (1)-8-5-1791; Journal de Physique 37-250-1790. — (21) ALLEN et AIKEN. Encyclopédie méthodique 6-311-1815. — (22) BUCHHOLZ, voir BERNICELLI. An. Ph. Chem. Pogg. 114-576-1860. — (23) BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-17-13-1825; An. Ph. Chem. Pogg. 4-147-1825; 8-267-1826. — (24) WÖHLER. An. Ch. Ph. (2)-29-43-1825. — (25) MALAGUTI. An. Ch. Ph. (2)-60-271-1835;

tungstène et d'aluminium. La réduction de l'anhydride tungstique par le zinc au rouge donne un produit qu'il est nécessaire de traiter ensuite par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique pour obtenir le métal (Delépine)⁽³⁶⁾.

2° RÉDUCTION DU CHLORURE DE TUNGSTÈNE PAR L'HYDROGÈNE OU LE SODIUM. Wöhler et UsLAR⁽³⁷⁾ ont obtenu le tungstène en faisant passer un mélange de vapeurs de chlorure ou d'oxychlorure et d'hydrogène dans un tube de verre fortement chauffé; le produit obtenu se présente sous la forme d'un enduit métallique, compact et très brillant.

La réduction du chlorure par le sodium fournit à Riche⁽³⁷⁾ une poudre brune abondante qu'il est nécessaire de purifier par des lavages.

3° DÉCOMPOSITION PAR LA CHALEUR DE L'AMIDO-AZOTURE DE TUNGSTÈNE. — Au rouge vif, dans un courant de gaz inerte, l'amido-azoture de tungstène se décompose pour donner du tungstène métallique (Wöhler).

4° ÉLECTROLYSE D'UN TUNGSTATE ALCALIN. — L'électrolyse du tungstate de sodium fondu a fourni à Zettnow⁽³⁸⁾ une poudre noire amorphe de tungstène métallique en même temps que des tungstates tungsto-alkalins.

Le paratungstate de lithium, fondu dans un creuset en porcelaine porté à une température de 1150° et électrolysé, a donné une masse qui, après lavages, a laissé du tungstène cristallisé; l'action du courant électrique doit être maintenue pendant trois ou quatre heures pour une intensité de 2,6 à 5 ampères et 15 volts, les électrodes doivent être en platine (Hallepeau)⁽³⁹⁾.

Préparation. — Les méthodes qui ont été indiquées précédemment peuvent, dans quelques cas particuliers, donner du tungstène pur; mais, dans tous les cas, la quantité que l'on en obtient est toujours très petite; le procédé le plus rapide et qui peut fournir du métal pur, fondu, en grande quantité, consiste à soumettre à la haute température du feu électrique un mélange d'anhydride tungstique et de charbon de sucre; il faut employer les proportions suivantes :

Anhydride tungstique.	800 grammes.
Charbon de sucre.	80 —

c'est-à-dire un excès d'anhydride tungstique; le mélange est chauffé pendant 10 minutes avec un courant de 900 ampères et de 50 volts; il faut

C. R. 1-202-1855. — ⁽³⁶⁾ FORCHER. J. prakt. Chem. 86-227-1862; B. Soc. Ch. 5-197-1865. — ⁽³⁷⁾ A. RICHE. An. Ch. Ph. (5)-50-5-1857. — ⁽³⁸⁾ ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. 162-349-1872; Chem. N. 25-61-1875; B. Soc. Ch. 17-209-1872. — ⁽³⁹⁾ MARGUERITE. An. Ch. Ph. (3)-17-475-1846; J. Pharm. Ch. 37-222-1845. — ⁽⁴⁰⁾ LAURENT. An. Ch. Ph. (5)-21-54-1847; An. Ch. Ph. (2)-67-219-1858; An. Chem. Pharm. Lieb. 28-92-1858. — ⁽⁴¹⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (4)-1-03 et suiv. 1864. — ⁽⁴²⁾ LEFORT. An. Ch. Ph. (5)-9-93-1876; (5)-15-321-1878; (5)-17-470-1879. — ⁽⁴³⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (3)-69-5-1865. — ⁽⁴⁴⁾ WÖHLER. An. Ch. Ph. (2)-29-50-1825; An. Ch. Ph. (5)-29-187-1850; An. Ph. Chem. Pogg. 2-545-1824; An. Chem. Pharm. Lieb. 73-190-1850. — ⁽⁴⁵⁾ STAVENHAGEN. Ber. Chem. Gesell. 32-1513-1899; 32-3064-1900; 35-909-1905; B. Soc. Ch. (3)-28-518-1902. — ⁽⁴⁶⁾ DELÉPINE. C. R. 134-184-1900. — ⁽⁴⁷⁾ WÖHLER et USLAR. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-255-1855. —

éviter d'augmenter la proportion de charbon et la fusion complète du eulot, car il se formerait une fonte de tungstène; dans ces conditions, l'anhydride tungstique en excès est volatilisé et le carbone du creuset ne réagit pas (H. Moissan) ⁽⁴²⁾.

On peut encore l'obtenir, à l'état pulvérulent, par réduction de l'anhydride tungstique par le zinc; après des lavages à l'acide chlorhydrique à la potasse, puis un traitement par un courant d'hydrogène au rouge, le produit amorphe obtenu peut contenir 99,9 pour 100 de tungstène métallique (Delépine) ⁽³⁸⁾.

Propriétés physiques. — Suivant le procédé qui a été employé pour le préparer, le tungstène se présente sous la forme d'une masse dont les parties superficielles sont fondues et dont l'intérieur est poreux et brillant; par électrolyse du paratungstate de lithium, il est cristallisé (Hallopeau) ⁽³⁹⁾; ou bien il est constitué par une poudre grise. Il peut être pyrophorique (Féréé) ^(39 a). Il est très difficilement fusible, plus infusible que le chrome et le molybdène (Moissan). Quand il est à l'état poreux, il possède, comme le fer, la propriété de se souder à lui-même, par le martelage, bien avant son point de fusion. Il peut se limer avec facilité et lorsqu'il est pur, exempt de carbone, il ne raye pas le verre (Moissan); il se cimente avec facilité, c'est ce qui explique pourquoi Despretz ⁽⁴⁰⁾ puis Riche ⁽⁴¹⁾ ont pu le fondre à une température inférieure à 2000°; il n'exerce aucune action sur l'aiguille aimantée (H. Moissan) ⁽⁴²⁾. Sa densité a été déterminée par un grand nombre de savants.

Métal provenant de la réduction de l'acide tungstique par le charbon :

D = 17,4	Allen et Aiken.
17,6	Buchholz.
17,6	D'Elhuyart.
17,1-17,3	Bernouilli.
17,2	Zetnow.
18,7	H. Moissan.
18,64	Smith.

Métal provenant de la réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène :

D = 17,0 à 18,2	Bernouilli.
16,6 (17 ⁰)	Zetnow.
18,44 (17 ⁰)	idem
19,120 (4 ⁰)	Roscoe (moyenne de 5 déterminations).
18,26 (21 ⁰)	Von Uslar (par le tungstène acide).

Métal fondu par la pile :

D = 17,2	Riche.
--------------------	--------

Métal provenant de la réduction du chlorure par l'hydrogène :

D = 16,54	Von Uslar.
---------------------	------------

⁽³⁸⁾ ZETNOW. An. Ph. Chem. Pogg. **130**-16-1867; B. Soc. Ch. (2)-**8**-57 et 174-1867. —

⁽³⁹⁾ HALLOPEAU. C. R. **127**-755-1898. — ^(39 a) FÉRÉE. B. Soc. Ch. (3)-**19**-125-1898. —

⁽⁴⁰⁾ DESPRETZ. C. R. **29**-547-1849. — ⁽⁴¹⁾ RICHE. An. Ch. Ph. (3)-**50**-12-1857. — ⁽⁴²⁾ H.

MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-**8**-570-1896; C. R. **116**-1225-1893; C. R. **123**-13-1896. et Le Four électrique. 1^{re} édition, p. 228-1897. — ⁽⁴³⁾ SMITH. Z. anorg. Chem. **8**-203-1895. — ⁽⁴⁴⁾ REGNAULT.

Métal provenant de la décomposition de l'azoture par la chaleur :

$D = 17,5$ (21°) Von Uslar.

Métal provenant de la réduction de l'anhydride tungstique par le zinc :

$D = 18,67$ Delépine.

Le métal pur obtenu au four électrique a une densité de 18,7 (H. Moissan), 18,64 à 0° (Smith)⁽⁴³⁾, celle du métal cristallisé est 18,68 à 0° (Hallopeau)⁽³⁹⁾. Sa chaleur spécifique est de 0,05542 (Regnault)⁽⁴⁴⁾, de 0,055 (Delarive et Marcel)⁽⁴⁵⁾, de 0,0558 (Smith)⁽⁴⁶⁾, de 0,0540 à 95°, de 0,0536 à 258°, de 0,0375 à 425°⁽⁴⁷⁾ (Ed. Defacqz et Guichard). La chaleur d'oxydation est : $Tu + 3O = TuO_3 + 166^{cal},44$ à vol. const. et $197^{cal},5$ à press. const. $Tu + O^2 = TuO^2 + 2 \times 66^{cal},2$ à press. const. (Delépine).

Spectre. — Les principales longueurs d'ondes du spectre électrique du tungstène ont été déterminées par R. Thalen⁽⁴⁸⁾, par Lockyer⁽⁴⁹⁾; par Exner et Haschek⁽⁵⁰⁾ et par W.-J. Humphreys⁽⁵¹⁾. Dans ses importantes recherches sur les spectres des métaux du groupe du fer, qui présentent de nombreuses lignes souvent peu intenses, Hasselberg^(51 a) a pu déterminer, au moyen de l'arc électrique, les diverses lignes du spectre du tungstène. Les principales correspondent aux longueurs d'onde 5855 — 5648 — 5514 — 5224 — 4680 — 4660 — 3484 — 4294 — 4269 — 4074 — 4008 — 3617. La ligne 4294 se retrouve dans le spectre du soleil.

Propriétés chimiques. — Le tungstène est attaqué à la température ordinaire par le fluor pour donner un composé volatil (Moissan); le chlore sec s'y combine vers 250°-500° pour donner l'hexachlorure (Riche); la moindre trace d'humidité donne lieu en même temps à la formation de l'oxychlorure rouge (Roscoe)⁽⁵²⁾; le brome réagit à une température plus élevée pour former, à l'abri de toute trace d'oxygène et d'humidité, le pentabromure; l'iode n'a d'action que vers le rouge cerise, température à laquelle l'iodure qui en résulte (le biiodure) est lui-même décomposé; c'est ce qui explique la petite quantité d'iodure que l'on obtient par action directe. L'oxygène se combine directement au rouge; le soufre a peu d'action au-dessus de son point de fusion. L'azote et le phosphore au rouge ne donnent aucune réaction. Au four électrique, le carbone se dissout dans le métal pour donner de la fonte de tungstène et du carbure; le silicium et le bore donnent, également au four électrique, des siliciure et borure de tungstène d'aspect métallique (Moissan)⁽⁴²⁾.

L'eau ne paraît pas l'attaquer, à la température ordinaire, même après plusieurs mois; mais l'oxydation est rapide par la vapeur d'eau au rouge (Riche). Les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique ne réagissent que très difficilement, mais l'acide azotique ou l'eau régale le transforme rapidement en acide tungstique; le mélange d'acide fluorhydrique et azotique le dissout complètement (Moissan). Le tungstène réduit les sulfates et les tungstates alcalins (Hallopeau)^(51 b).

An. Ch. Ph. (2)-73-48-1840; (3)-63-23-1861; B. Soc. Ch. 4-83-1862. — ⁽⁴⁵⁾ DELARIVE et

Quelques oxydants, tels que le bioxyde de plomb et le chlorate de potassium, transforment avec une belle incandescence le métal pulvérisé en acide tungstique. Les alcalis fondus, le carbonate de soude en fusion l'attaquent lentement; le mélange de carbonate et de nitrate de potassium produisent rapidement sa transformation en tungstate (Moissan)⁽⁴²⁾.

Poids atomique. — Les méthodes sur lesquelles la détermination du poids atomique a été basée sont : la réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène et la réoxydation du métal; le dosage de l'hexachlorure a fourni quelques résultats, de même que le dosage de l'eau du métatungstate de baryum.

Le tableau suivant résume les nombres obtenus par de nombreux expérimentateurs : c'est le nombre 184 qui est adopté par la commission internationale des poids atomiques :

Schneider ⁽⁵²⁾ .	} Réduction acide tungstique.	184,06
		Oxydation du métal
Marchand ⁽⁵³⁾ .	} Réduction acide tungstique.	183,90
		Oxydation du métal
Von Borsch ⁽⁵⁴⁾ .	Réduction de l'acide tungstique.	183,64
Bernouilli	— — — — —	186,8
Scheibler ⁽⁵⁵⁾ .	Dosage de l'eau du métatungstate de baryum	183,94
Zettnow ⁽⁵⁶⁾ .	} Dosage du fer par liq. titré du tungstate ferreux.	184,08
		Analyse du tungstate d'argent
Riche ⁽⁵⁷⁾ .	Réduction de l'acide tungstique	174,14
Roscoe ⁽⁵⁸⁾ .	} Réduction de l'acide tungstique.	185,84
		Analyse de l'hexachlorure.
L. Meyer et Seubert ⁽⁵⁷⁾ (H=1) (O=15,96).		183,6
Ostwald ⁽⁵⁸⁾ (O=16).		184,0
F.-W. Clarke ⁽⁵⁹⁾ (H=1) (O=15,96).		183,5
Smith et Pennington ⁽⁶⁰⁾ .	} Réduction.	184,921
		Oxydation.
Thomas ⁽⁶¹⁾ .		184,722
Hardin ⁽⁶²⁾ .		184,1 à 184,8

Valence. — Les formules des différentes combinaisons du tungstène, et en particulier celles des chlorures, indiquent comme valence de ce corps simple les nombres 2, 4, 5, 6.

Caractères et analyse. — Nous indiquerons à l'acide tungstique et aux tungstates (tungstates neutres, paratungstates et métatungstates,

MARCEY. Ph. Ch. Tabellen. Landolt et Börnstein 320-1894. — ⁽⁴⁶⁾ SMITH. Z. anorg. Chem. 8-207-1895. — ⁽⁴⁷⁾ EN. DEFACQZ et GUICHARD. An. Ch. Ph. (7)-24-159-1901. — ⁽⁴⁸⁾ R. THALEN. An. Ch. Ph. (2)-18-242-1869; Nova Acta Reg. Sc. Upsal (5)-6-1868. — ⁽⁴⁹⁾ LOCKYER. Ph. T. Roy. Soc. 173-561-1881. — ⁽⁵⁰⁾ EXNER et HASCHER. Sitz. Akad. Wien. 104-1895; 105-1896; 106-1897. — ⁽⁵¹⁾ W.-J. HUMPHREYS. Astrophys J. 6-160-232-1897; Smithsonian Miscellaneous Collections 365-1902. — ^(51 a) B. HASSELBERG. Kongl. svenska vetenskaps. Akad. B. 38-1904. — ^(51 b) HALLOPEAU. Ann. Ch. Ph. (7)-19-92-1000. — ⁽⁵²⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. 50-154-1850. — ⁽⁵³⁾ MARCHAND. An. Chem. Pharm. Lieb. 77-263-1851. — ⁽⁵⁴⁾ VON BORSCH. J. prakt. Chem. 54-254-1851. — ⁽⁵⁵⁾ SCHEIBLER. J. prakt. Chem. 83-273-1861; B. Soc. Ch. IV-254-258-1862. — ⁽⁵⁶⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 130-16-1867; Z. für Chem. 3-282-1867; B. Soc. Ch. (2)-8-37 et 174-1867. — ⁽⁵⁷⁾ L. MEYER et SEUBERT. Die atomgewichte der Elem. Leipzig. 1883; Pharmaceutische Rundschau Von Hoffmann. New-York, 9 avril 1891. — ⁽⁵⁸⁾ OSTWALD. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie 1-30 à 125-1891. — ⁽⁵⁹⁾ F.-W. CLARKE. Pharmaceutische Rundschau Von Hoffmann. New-York, 9 avril 1891. — ⁽⁶⁰⁾ SMITH et PENNINGTON. Z. anorg. Chem. 8-202-1895; SMITH et DESI. Z. anorg. Chem. 8-203-1895. — ⁽⁶¹⁾ THOMAS. J. Am. Chem. Soc. 21-373-1899. — ⁽⁶²⁾ HARDIN. J. Am. Chem. Soc. 21-1017-1899. —

page 182) quels sont leurs caractères analytiques. Mais quelle que soit la combinaison sous laquelle se trouve engagé le tungstène, il possède quelques réactions caractéristiques qui sont d'une grande sensibilité et permettent de le déceler facilement.

On peut toujours amener ce métal sous forme de tungstate alcalin soluble; si l'on sursature une dissolution d'un semblable sel par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se forme, suivant la quantité d'acide par rapport au métal dissous, un précipité ou il ne s'en fait pas; mais quel que soit le résultat, l'addition d'une lame de zinc ou d'aluminium à ce mélange produit, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène, par suite d'une réduction partielle (formation d'oxyde bleu), une belle coloration ou un précipité bleu. L'acide phosphorique influe sur la teinte: la coloration bleue est d'une couleur plus nette et d'un plus beau ton; l'acide azotique gêne ou empêche la réaction; quelques métaux, tels que l'étain et le cuivre, produisent la même coloration; elle est moins sensible qu'avec le zinc, surtout si l'on emploie le cuivre.

Quelques autres réactions d'une très grande sensibilité peuvent être également employées. On ramène préalablement la combinaison à l'état d'anhydride tungstique ou de tungstate soluble ou insoluble; dans la plupart des cas, le produit lui-même peut servir après dessiccation. La prise d'essai est placée dans une capsule de platine, et on lui ajoute 4 à 5 fois son poids de bisulfate de potassium, la masse est maintenue en fusion pendant quelques minutes, puis est additionnée d'acide sulfurique concentré en quantité telle que le tout soit liquide après refroidissement; quelques gouttes de cette solution donnent, avec une parcelle d'un certain nombre de composés organiques, surtout ceux à fonction phénolique, et les alcaloïdes, des colorations d'une extrême intensité. Celles qui sont formées par le phénol (rouge saturne) et par l'hydroquinone (violet améthyste) sont les plus sensibles; leur sensibilité atteint facilement 1/400 à 1/500 de milligramme d'anhydride tungstique; dans ce cas, la coloration violette due à l'hydroquinone tire sur le rose (Ed. Defacqz)⁽⁶³⁾. Une autre réaction qualitative moins sensible avait été indiquée par J.-W. Mallet⁽⁶⁴⁾.

DOSAGE. — Les méthodes employées pour doser le tungstène sont basées sur l'insolubilité dans l'eau et la facile obtention de l'anhydride tungstique, et sur l'insolubilité dans l'eau de certains tungstates, tels que le tungstate mercureux et le tungstate de plomb.

Dans quelques cas particuliers, le dosage du tungstène par l'anhydride tungstique ne peut pas être employé; de plus, après calcination, l'oxyde obtenu n'est pas d'un beau jaune; il est souvent verdâtre, quelles que soient les précautions que l'on ait observées.

La précipitation des tungstates alcalins, légèrement acidulés par l'acide acétique, par l'azotate mercureux, donne d'excellents résultats. Le précipité est facile à laver et la calcination laisse un résidu d'une belle cou-

⁽⁶³⁾ Ed. Defacqz. C. R. 123-308-1896. — ⁽⁶⁴⁾ J.-W. MALLET. Ber. Chem. Gesell. 8-831-

leur jaune qui ne présente pas de phénomène de réduction (H. Rose)⁽⁶⁵⁾. On peut encore doser le tungstène par le tungstate de plomb (Brearley)⁽⁶⁶⁾.

Pour le séparer des autres métaux, il existe un grand nombre de procédés. Sa séparation de l'étain, avec lequel on le rencontre souvent dans les minerais, a donné lieu aux travaux de Rammelsberg⁽⁶⁷⁻⁶⁸⁾, Talbott⁽⁶⁹⁾, D. Mülner⁽⁷⁰⁻⁷¹⁾; de l'antimoine, de l'arsenic, du fer, à ceux de Cobenzl⁽⁷²⁾; du gallium (Lecoq de Boisbaudran)⁽⁷³⁾; de l'or (Smith et Wallace)⁽⁷⁴⁾, des terres rares et du niobium dans la samarskite et la niobite (Thernik)⁽⁷⁵⁾, du titane (Terreil)⁽⁷⁶⁾, (Ed. Defacqz)⁽⁷⁷⁾. Son dosage, dans les aciers, a été l'objet de méthodes spéciales indiquées par Bous-singault⁽⁷⁸⁾, R. Schæffel⁽⁷⁹⁾, Forestier⁽⁸⁰⁾, Auchy⁽⁸¹⁾, Kopp⁽⁸²⁾, A. Carnot et Goutal⁽⁸³⁾.

Combinaisons du tungstène avec le fluor. — Ces composés sont peu étudiés, cependant l'on sait qu'à la température ordinaire ce métal est attaqué par le fluor pour donner un corps volatil (H. Moissan). Le fluorure d'argent anhydre réagit sous l'influence d'une légère élévation de température sur l'hexachlorure de tungstène; cette réaction, effectuée à l'abri de l'air, donne un composé blanc, volatil, qui se condense en une masse cristalline, facilement décomposée par l'eau, et qui contient du fluor et du tungstène (Ed. Defacqz).

Hexafluorure de tungstène TuF⁶. — Ce composé a été préparé par Ruff et Eisner en traitant l'hexachlorure de tungstène de Roscoe par l'anhydride fluorhydrique. Ce fluorure est gazeux, dix fois plus lourd que l'air. Il se volatilise sans fondre à — 20° sous 580 millimètres de pression. Il fume à l'air, attaque le verre et le mercure, et est décomposé par l'eau et les alcalis^(83 a).

Combinaisons du tungstène avec le chlore. — Le tungstène et le chlore donnent : le bichlorure TuCl², le tétrachlorure TuCl⁴, le pentachlorure TuCl⁵, l'hexachlorure TuCl⁶.

La production simultanée de plusieurs de ces corps dans une même réaction et celle des oxychlorures TuOCl⁴ et TuO²Cl², dont nous parlerons plus loin, a rendu leur étude très délicate; quelques-uns se dissocient, à

1875; B. Soc. Ch. **25**-68-1876. — ⁽⁶⁵⁾ H. ROSE. *Traité de Chimie analytique*, édit. française 2-1859. — ⁽⁶⁶⁾ BREARLEY. *Chem. N.* **79**-64-66-1899; B. Soc. Ch. **22**-442-1899. — ⁽⁶⁷⁾ RAMMELSBURG. *An. Ph. Chem. Pogg.* **120**-66-1863; B. Soc. Ch. **1**-358-1864. — ⁽⁶⁸⁾ *Chem. N.* **18**-204-1868. — ⁽⁶⁹⁾ TALBOTT. *Chem. N.* **22**-229-1870. — ⁽⁷⁰⁾ D. MÜLNER. B. Soc. Ch. **49**-890-1888. — ⁽⁷¹⁾ D. MÜLNER. B. Soc. Ch. (5)-**25**-1006-1901. — ⁽⁷²⁾ A. COBENZL. *Ber. Chem. Gesell.* **14**-417-1881. — ⁽⁷³⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **96**-1696 et 1858-1885; C. R. **97**-66-142-295-521-625-750-1885; B. Soc. Ch. (2)-**41**-554-1884. — ⁽⁷⁴⁾ SMITH et WALLACE. *Ber. Chem. Gesell.* **25**-417-1892. — ⁽⁷⁵⁾ TCHERNIK. *J. Soc. Ch. Russe* **34**-684 et 695-1902. — ⁽⁷⁶⁾ TERREIL. B. Soc. Ch. **27**-551-1877. — ⁽⁷⁷⁾ ED. DEFACQZ. C. R. **123**-825-1896. — ⁽⁷⁸⁾ BOUSSINGAULT. *An. Ch. Ph.* (5)-**5**-165-1875. — ⁽⁷⁹⁾ SCHÆFFEL. *Ber. Chem. Gesell.* **12**-1863-1879. — ⁽⁸⁰⁾ FORESTIER. B. Soc. Ch. (3)-**13**-589-1895. — ⁽⁸¹⁾ AUCHY. *J. Am. Ch. Soc.* **21**-259-1899; B. Soc. Ch. **22**-754-1899. — ⁽⁸²⁾ KOPP. *Am. Chem. J.* **186**-1902. — ⁽⁸³⁾ A. CARNOT

l'état de vapeur, et se combinent à l'oxygène avec une grande facilité. On peut cependant les obtenir purs, mais il est indispensable de se placer exactement dans les conditions précises de formation de chacun d'eux.

L'histoire de ces composés, qui était si confuse après Blomstrand, peut être résumée dans le tableau suivant; les formules d'une même colonne verticale sont celles du même corps,

	Tu Cl ³	Tu Cl ⁴	Tu Cl ⁴ O	Tu Cl ⁵ O ²
Wöhler (1824) ⁽⁸⁵⁾	»	Tu Cl ⁴	»	Tu Cl ⁵
Malaguti (1855) ⁽⁸⁶⁾	»	»	Tu Cl ⁵	»
H. Rose (1858) ⁽⁸⁶⁾	»	»	Tu Cl ⁵	Tu Cl ⁵ O ²
Von Borsch (1851) ⁽⁸⁷⁾	»	Tu Cl ⁵	Tu Cl ⁴	»
Riche (1857) ⁽⁸⁸⁾	»	Tu Cl ⁴	Tu Cl ⁴ O	»
Blomstrand (1861) ⁽⁸⁹⁾	Tu Cl ⁶	Tu Cl ⁵	Tu Cl ⁴ O	Tu Cl ⁵ O ²

C'est à Roscoe ⁽⁹⁰⁾ que l'on doit le travail le plus précis sur ces combinaisons; ses résultats confirment la série des chlorures : TuCl⁶, TuCl⁵, TuCl⁴, TuCl³ et des deux oxychlorures TuOCl⁴; TuO²Cl³.

BICHLORURE DE TUNGSTÈNE TuCl³ = 254,9 (Tu : 72,18; Cl : 27,84)

HISTORIQUE. — Il a été obtenu et étudié pour la première fois par Roscoe ⁽⁹⁰⁾.

PRÉPARATION. — Ce bichlorure se forme par la réduction de l'hexachlorure par l'hydrogène, ou encore mieux en chauffant le tétrachlorure dans un courant de gaz carbonique; la température doit être suffisante pour opérer cette réduction, mais cependant pas trop élevée pour ne pas arriver au métal.

PROPRIÉTÉS. — C'est une masse grise, sans structure cristalline; il n'est pas volatil et est altérable à l'air. Mis au contact de l'eau, il s'y dissout en partie en lui donnant une coloration brune, mais la plus grande partie forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide tungstique en même temps qu'il y a un dégagement d'hydrogène. Des vapeurs d'acide nitrique, entraînées par un courant d'hydrogène, le décomposent à chaud avec formation d'azotate d'ammonium et d'acide tungstique (Roscoe) ⁽⁹⁰⁾.

TÉTRACHLORURE DE TUNGSTÈNE TuCl⁴ = 525,8 (Tu : 56,47; Cl : 45,52)

HISTORIQUE. — C'est Riche ⁽⁸⁵⁾ qui, le premier, l'a préparé en dirigeant un courant d'hydrogène sec sur de l'hexachlorure contenu dans un tube de verre chauffé. Il est très difficile de rester dans les limites convenables de température.

et GOETAL. C. R. 125-75-1807. — ^(85 a) OTTO RUFF et FRITZ. EISNER. Ber. Chem. Gesell. 38-742-1905. — ⁽⁸⁶⁾ WÖHLER. An. Ch. Ph. (2)-29-43-1825; An. Ph. Chem. Pogg. 2-545-1824. — ⁽⁸⁶⁾ MALAGUTI. An. Ch. Ph. (2)-60-271-1855. — ⁽⁸⁶⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 40-395-1857. — ⁽⁸⁷⁾ V. BORSCH. J. prakt. Chem. 54-254-1851. — ⁽⁸⁸⁾ A. RICHE. An. Ch. Ph. (3)-50-15-1857. — ⁽⁸⁹⁾ BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. 82-408-1861. 89-250-1865. —

PRÉPARATION. — Le tétrachlorure s'obtient dans la réduction de l'hexachlorure par l'hydrogène. Il reste dans le résidu de la préparation du pentachlorure après la distillation de ce dernier dans un courant de gaz carbonique, mais il est impur; il contient de l'hexachlorure et du pentachlorure; il est alors chauffé dans un bain d'acide sulfurique au contact d'hydrogène ou de gaz carbonique (Roscoe).

PROPRIÉTÉS. — C'est alors une masse cristalline, très légère, d'un brun gris. Le tétrachlorure est infusible et ne se volatilise pas sous la pression atmosphérique; il est très hygroscopique, moins cependant que le pentachlorure. L'eau le décompose pour donner un précipité d'oxyde brun et une solution d'un brun vert. Chauffé à l'abri de l'air, il se décompose en penta- et en dichlorure. A la température de fusion du zinc, on obtient du tungstène pyrophorique (Roscoe)⁽⁸⁰⁾.

PENTACHLORURE DE TUNGSTÈNE $TuCl^5 = 561,25$ (Tu : 50,93; Cl : 49,06)

Historique. — D'après Blomstrand, le chlorure décrit par Malaguti comme pentachlorure ne serait autre que l'oxydichlorure TuO^2Cl^2 . C'est lui qui, véritablement, a caractérisé ce composé.

Préparation. — La distillation de l'hexachlorure dans un courant d'hydrogène donne des chlorures inférieurs; il est important de ne pas dépasser la température correspondant au point d'ébullition de l'hexachlorure. Pour séparer le pentachlorure pur, on redistille, dans un courant de gaz carbonique, les chlorures inférieurs tels que $TuCl^4$ qui restent comme résidu (Roscoe).

Propriétés. — C'est un corps qui cristallise en longues aiguilles noires et brillantes. Sa poussière est grise; sa vapeur est jaune verdâtre: il fond à 248° (Roscoe), à 244° (Blomstrand), il se solidifie à 242° et bout à 275°,6 (Roscoe); sa densité de vapeur est :

à 350° (vapeur de mercure) 179,9-175,6
à 440° (vapeur de soufre) 186,4-186,5-185,7

La densité moyenne pour $TuCl^5$ est de 182,8; la densité théorique est 180,7 (Roscoe).

Le pentachlorure est très hygroscopique; au contact d'une grande quantité d'eau, il se décompose; la liqueur prend une teinte d'un gris olive en même temps qu'il se forme de l'oxyde bleu et de l'acide chlorhydrique; le sulfure de carbone en dissout une petite quantité en se colorant en bleu foncé. L'oxygène, en passant sur le pentachlorure chauffé, le transforme, avec incandescence, en oxychlorure rouge (Blomstrand).

HEXACHLORURE DE TUNGSTÈNE $TuCl^6 = 596,7$ (Tu : 46,38; Cl : 53,61)

Historique. — C'est le composé qui se forme quand on fait passer un

⁽⁸⁰⁾ Roscoe. An. Chem. Pharm. Lieb. 162-349-1872; Chem. N. 25-81-1872; B. Soc. Ch. 17-

courant de chlore sec sur du métal chauffé au rouge quand l'expérience est faite à l'abri de toute oxydation ou de toute trace d'humidité; il fut préparé pour la première fois par Blomstrand, mais c'est Roscoe qui précisa les circonstances dans lesquelles il était indispensable de se placer pour l'obtenir pur; ce fut lui également qui indiqua ses principales propriétés. L'hexachlorure se forme aussi en chauffant de l'anhydride tungstique et du pentachlorure de phosphore en tubes scellés à 200°; il y a en même temps formation d'oxychlorure de phosphore (N. Teclu) ⁽⁸¹⁾.

Préparation. — Le tungstène se combine à température modérée au chlore avec un commencement d'incandescence; il faut éviter toute trace d'oxygène et d'humidité; il est donc bon de faire passer dans l'appareil et à chaud un courant d'hydrogène sec, puis un courant de chlore. Malgré tout il se forme des traces d'oxychlorure qui se reconnaissent à ses beaux cristaux rouges en forme d'aiguilles; ils se laissent facilement déplacer jusqu'à l'extrémité du tube dans lequel s'effectue la réaction (Roscoe).

On l'obtient également par l'action du chlore sur le bisulfure cristallisé (E. Defacqz).

Propriétés. — L'hexachlorure pur se présente sous l'aspect d'une masse violette noirâtre; elle décrépite par refroidissement, en donnant une poudre de cristaux. Quand il ne contient pas trace d'oxychlorure ou de chlorures inférieurs le chlorure pur ne s'altère pas à l'air, mais la moindre trace d'oxychlorure donne un produit qui répand aussitôt des fumées d'acide chlorhydrique; l'eau ne le décompose que très lentement; quand il est pur il n'est attaqué que vers 60° (Roscoe).

Il est très soluble dans le sulfure de carbone anhydre, la solution laisse déposer par évaporation, à l'abri de l'air, de magnifiques cristaux.

Il fond à 275° et se solidifie à 270° (Roscoe); la moindre trace de chlorure inférieur ou d'oxychlorure change son point de fusion: 183° (Riche); 170° (Blomstrand); 180° (Forcher). Il bout à 346°,7 sous 759^{mm},5 (Roscoe). Sa densité de vapeur prise à 440° (vapeur de soufre) est 168,8 en moyenne (Roscoe), nombre qui se rapproche de celui trouvé par Debray ⁽⁸²⁾, 170, alors que la formule $TuCl^6$ exigerait 198,5; prise à 350° (vap. de mercure) elle est en moyenne de 190,95, cette différence de densité de vapeur montre qu'il y a dissociation et non pas changement dans le poids atomique comme le croyait Persoz ⁽⁸³⁾ (Roscoe).

La dissociation de l'hexachlorure de tungstène a donc été mise hors de doute par Roscoe.

L'hydrogène le ramène sous l'action de la chaleur à des états inférieurs de chloruration et même à l'état métallique. Chauffé au contact de l'oxygène, il se transforme en oxychlorures et surtout en oxychlorure rouge (Roscoe), (Blomstrand). L'acide bromhydrique gazeux réagit vers 300° sur l'hexachlorure pour donner du pentabromure; le même hydracide liquéfié fournit, suivant la température, deux chlorobromures.

209-1872. — ⁽⁸¹⁾ N. TECLU. An. Chem. Pharm. Lieb. 187-225-1877. — ⁽⁸²⁾ DEBRAY. C. R. 60-

L'acide iodhydrique gazeux sec donne naissance au biiodure; liquéfié, il forme le tétraiodure (Ed. Defacqz).

L'hydrogène sulfuré gazeux laisse, vers 400°, un dépôt de bisulfure amorphe; liquéfié en tube scellé, c'est un chlorosulfure que l'on obtient. L'hydrogène phosphoré gazeux pourra donner dans des conditions de température déterminées le biphosphure; l'hydrogène arsénié, le biarséniure; ce dernier gaz, quand il agira liquéfié et en tube scellé, permettra de préparer un chloroarséniure (Ed. Defacqz) ⁽⁹⁴⁾.

BIBROMURE DE TUNGSTÈNE $Tu Br^2 = 545,92$ (Tu : 53,50; Br : 46,49)

HISTORIQUE. — Le bibromure de tungstène a été préparé et étudié par Roscoe.

PRÉPARATION. — Le pentabromure est chauffé dans un bain de chlorure de zinc fondu, au contact d'un courant d'hydrogène sec; il distille du pentabromure, de l'oxybromure, dont la formation est due à une petite quantité d'air, et du brome; il reste du bibromure.

PROPRIÉTÉS. — C'est une masse noire bleuâtre, veloutée dont les propriétés sont semblables à celles du bichlorure.

PENTABROMURE DE TUNGSTÈNE $Tu Br^5 = 585,8$ (Tu : 51,51; Br : 68,48)

Historique. — Le brome attaque le tungstène à la température du rouge pour donner un pentabromure et non pas un hexabromure comme on pourrait s'y attendre. Le produit, formé dans ces conditions, a été pris par V. Borch comme un mélange de tétra et de pentabromure; Riche l'a décrit comme un hexabromure; Blomstrand ⁽⁹⁵⁾ a déterminé sa véritable composition et montré que le tétrabromure de V. Borch était un oxybromure.

Préparation. — 1° La vapeur de brome dilué, dans un courant de gaz carbonique, passe sur du tungstène chauffé au rouge; la température de formation est plus élevée qu'avec le chlore. Il faut éviter toute trace d'air et d'humidité (Roscoe) ⁽⁹⁶⁾.

2° Le pentabromure s'obtient facilement en chauffant à 300° l'hexachlorure de tungstène dans un courant de gaz bromhydrique parfaitement sec (Ed. Defacqz) ⁽⁹⁶⁾.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé, brun foncé, très hygroscopique. Il fond à 276°, se solidifie à 275° et bout à 333° (Roscoe). Il se dissocie à la distillation. Très altérable à l'air humide, il est facilement décomposable par l'eau froide en donnant de l'oxyde bleu; il est très soluble dans le tétrachlorure de carbone, dans le chloroforme, l'alcool, l'éther, anhydres. L'hydrogène le transforme, vers 550°, en bibromure; l'oxygène en oxybromure.

820-1865. — ⁽⁹⁵⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (4)-4-93-1864; PERSOZ, père et fils. C. R. 58-1196-1864; B. Soc. Ch. (2)-188-1864. — ⁽⁹⁶⁾ ED. DEFACQZ. An. Ch. Ph. (7)-22-258-1901. — ⁽⁹⁶⁾ ED. DEFACQZ.

HEXABROMURE DE TUNGSTÈNE $TuBr^6 = 665,76$ (Tu : 27,72; Br : 72,27)

HISTORIQUE. — Il a été préparé par Herbert, A. Schaffer, E. Smith.

PRÉPARATION. — La vapeur de brome, entraînée par un courant d'azote, passe sur du tungstène modérément chauffé; il faut éviter toute trace d'air et d'humidité. L'azote était purifié et desséché tout spécialement ainsi que le brome; il se forme en même temps du dibromure.

PROPRIÉTÉS. — Ce composé est formé d'aiguilles bleu-noir qui se décomposent sous l'influence d'une température peu élevée; il donne des fumées blanches au contact de l'air. L'eau le transforme en oxyde bleu et en acide bromhydrique; la solution d'ammoniaque étendue le dissout et donne un liquide incolore (Herbert, Schaffert et Smith) ⁽⁹⁶⁾.

Chlorobromures de tungstène. — Il a été isolé deux chlorobromures :

1° $TuCl^2TuBr^4$. — Ce composé s'obtient par l'action, à la température de 15°, de l'acide bromhydrique liquéfié sur l'hexachlorure de tungstène en tube scellé. Après deux ou trois jours la réaction est terminée.

C'est une substance cristallisée d'un vert olive, hygroscopique, facilement décomposable par l'eau. Ce chlorobromure est soluble dans un grand nombre de liquides *anhydres* : alcool absolu, éther, sulfure de carbone, benzine (Ed. Defacqz).

2° $TuCl^3TuBr^3$. — On le prépare comme le précédent en portant à 60°-70° pendant quelques heures un mélange, en tube scellé, d'hexachlorure et d'acide bromhydrique liquéfié.

C'est une substance cristallisée qui ressemble à la précédente et possède des propriétés chimiques analogues; elle fond à 252° (Ed. Defacqz) ⁽⁹⁵⁾.

BIODURE DE TUNGSTÈNE $TuI^2 = 457,7$ (Tu : 42,03; I : 57,06)

HISTORIQUE. — L'action de l'iode sur le métal est peu énergique; quand on chauffe ce dernier dans la vapeur d'iode, il se sublime un produit mélangé d'iode difficile à purifier; il paraît contenir deux substances: l'une brune serait l'iodure; l'autre en écailles vertes paraît être un oxyiodure (Riche); V. Borch n'a pu obtenir d'iodure de tungstène en faisant passer des vapeurs d'hexachlorure sur l'iodure de potassium ou l'iodure d'argent, ni en dirigeant des vapeurs d'hexachlorure mêlées à de l'iodure de mercure, à de l'iodure d'ammonium ou à de l'acide iodhydrique dans un tube chauffé au rouge.

Préparation. — On l'obtient facilement en chauffant entre 400° et 450° de l'hexachlorure de tungstène dans un tube traversé par un courant de gaz iodhydrique parfaitement sec; la masse brune infusible que l'on retire du tube est lavée au sulfure de carbone, puis à l'alcool absolu et

C. R. 128-1232 et 129-515-1899. — ⁽⁹⁶⁾ HERBERT, A. SCHAFFERT et E. SMITH. J. Am. Chem.

séchée; il est indispensable de maintenir la température dans les limites indiquées : à 400° la réaction n'est que partielle et à 500° l'iodure est décomposé; c'est ce qui explique les insuccès de V. Borch (Ed. Defacqz).

Propriétés. — Le biiodure de tungstène est un corps amorphe brun insoluble dans l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone. Il est infusible. n'est pas volatil sans décomposition. Sa densité à + 18° est 6,9.

L'hydrogène le réduit au-dessus de 500°, le chlore le transforme en chlorure dès 250°. L'oxygène l'oxyde sous l'action d'une faible élévation de température avec formation d'anhydride tungstique et départ d'iode. Les acides le décomposent lentement; la potasse en solution ou fondue le détruit rapidement (Ed. Defacqz)⁽⁹⁷⁾.

TÉTRAIODURE DE TUNGSTÈNE $TuI_4 = 691,4$ (Tu : 26,61 ; I : 73,38)

Préparation. — Le tétraiodure se prépare en chauffant pendant 2 heures à 100-110° un mélange d'hexachlorure cristallisé et d'acide iodhydrique liquéfié placé en tube scellé.

Après réaction, la partie solide isolée est placée dans le vide et chauffée entre 50 et 60° jusqu'à ce qu'il ne se sublime plus d'iode (Ed. Defacqz).

Propriétés. — C'est une substance noire à aspect cristallin qui s'altère lentement au contact de l'air; elle est infusible et ne se volatilise pas sans décomposition; elle est insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme. Sa densité est 5,2 à + 18°.

L'hydrogène le transforme en métal bien avant le rouge sombre; l'eau les acides, les alcalis en solution l'attaquent rapidement à chaud (Ed. Defacqz)⁽⁹⁸⁾.

Combinaisons du tungstène avec l'oxygène. — Trois composés oxygénés du tungstène sont bien connus : 1° le bioxyde TuO_2 ; 2° l'oxyde bleu intermédiaire Tu^2O_3 ; 3° le trioxyde ou anhydride tungstique TuO_3 .

Outre les composés oxygénés du tungstène qui viennent d'être cités, il en a été décrit quelques autres qui sont d'une moins grande importance: les uns préparés, depuis longtemps, ont été reconnus depuis comme l'oxyde bleu; les autres au nombre de cinq, obtenus beaucoup plus récemment, ne sont peut-être pas des composés bien définis, mais de simples mélanges.

Dans ces conditions, nous citerons les oxydes suivants :

— TuO ou encore Tu^2O, TuO^2 . — Il s'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le tungstène métallique; c'est une substance bleue insoluble dans l'eau; elle est décomposée par l'ammoniaque en tungstène et en tungstate d'ammonium (Desi)⁽¹³⁹⁾.

— Tu^4O^3 . — Celui-ci est obtenu par la solution du métal dans l'acide sulfurique bouillant; il est gris-bleu, précipite l'argent de sa solution

Soc. 18-1098-1896; Chem. N. 75-37-1897. — (97) Ed. Defacqz. C. R. 126-962-1898. — (98) Ed. Defacqz. C. R. 127-510-1898. — (99) A. RICHE. An. Ch. Ph. (5)-50-29-1857. —

azotique; l'ammoniaque le décompose en métal et en acide tungstique (Desi) ⁽¹³⁹⁾.

— Tu^2O^3 , ou TuO, TuO^2 . — Ce serait le sesquioxyde; il se prépare en chauffant le métal avec l'acide sulfurique en tube scellé à 150°; il est bleu sombre, il réduit les solutions d'argent, et, sous l'action des alcalis, donne du tungstène et du tungstate soluble (Desi).

— Tu^6O^{14} ou $4TuO^3TuO^2$. — L'action d'une solution concentrée d'acide sulfureux à 110° sur le métal donne, en même temps qu'un dépôt de soufre, un composé gris qui correspond à cette formule (Desi) ⁽¹³⁹⁾.

— Tu^7O^9 ou $2TuO^3, TuO^2$. — Ce composé, préparé par réduction de l'anhydride tungstique par l'hydrogène à basse température (V. Uslar) ⁽¹⁴⁰⁾, n'est autre que l'oxyde bleu.

La calcination au rouge du tritungstate d'ammonium donne cet oxyde; il est rouge pourpre à reflets jaunes métalliques (Desi).

— Tu^4O^{11} . — Il s'obtient par l'action de l'oxyde de carbone sur l'anhydride tungstique fortement chauffé (Göbel) ⁽¹⁴¹⁾; comme le précédent, il est vraisemblable que ce composé est en grande partie formé de l'oxyde bleu.

BIOXYDE DE TUNGSTÈNE $TuO^2 = 216$ (Tu: 85,18; O: 14,81)

Le bioxyde de tungstène se forme par la réduction de l'anhydride tungstique par voie sèche ou par voie humide; quand le réducteur est l'hydrogène, l'opération s'effectue au rouge sombre, et il est bien difficile d'obtenir un produit de composition constante; on peut craindre une réduction incomplète ou une réduction totale qui fournirait, en partie tout au moins, du tungstène métallique; il se forme aussi par la décomposition du tétrachlorure de tungstène par l'eau (Roscoe) ⁽⁹⁰⁾, et par la décomposition du biiodure par le gaz carbonique vers 500° (Ed. Defacqz) ⁽⁹⁷⁾.

Préparation. — On réduit l'anhydride tungstique par l'hydrogène (Berzélius) en le maintenant dans les conditions convenables de température, et en laissant le bioxyde formé en contact avec le gaz pendant 24 heures (Riche) ⁽⁹⁹⁾.

La calcination au rouge d'un mélange de tungstate neutre de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque donne une masse qui, reprise par l'eau, laisse le bioxyde de tungstène en poudre (Wöhler) ⁽¹⁰¹⁾.

Par voie humide, il s'obtient encore sous forme de paillettes d'un rouge de cuivre en versant de l'acide chlorhydrique étendu sur de l'acide tungstique hydraté et en ajoutant à la liqueur du zinc métallique (Wöhler) ⁽¹⁰⁰⁾, (O.-V. der Pfordten) ⁽¹⁰²⁾; la réaction s'effectue mieux en remplaçant l'acide tungstique hydraté par le métatungstate alcalin (Riche).

Pour le préparer à l'état cristallisé, il faut réduire par l'hydro-

¹⁰⁰ WÖHLER. *An. Ch. Ph.* (2) **29**: 45-1825; *An. Ph. Chem. Pogg.* **2**: 545-1824. — ¹⁰² O.-V. DER PFORDTEN. *Ber. Chem. Gesell.* **16**: 508-1885; *B. Soc. Ch.* (2) **40**: 568-1885; *An. Chem. Pharm.*

gène le paratungstate de lithium. Ce composé, placé dans des nacelles disposées dans un tube de verre, est chauffé dans un courant d'hydrogène pendant trois quarts d'heure à une température voisine de la fusion du verre; le produit qui reste après refroidissement est purifié par des traitements successifs à l'eau bouillante, à l'acide chlorhydrique, avec une solution alcaline de lithine, puis très soigneusement lavé et séché (Hallopeau) ⁽¹⁰⁵⁾.

Propriétés. — Le bioxyde de tungstène, préparé par voie sèche, (réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène) est une poudre brune, qui, si elle est refroidie longtemps dans l'hydrogène, est stable; sa densité est 12,1109 (Karsten); celui qui est obtenu par la réduction du paratungstate de lithium est une poudre brune à reflets métalliques, composés de cristaux très petits et complètement opaques (Hallopeau) ⁽¹⁰⁵⁾; préparé par voie humide, il est d'un rouge de cuivre (Wöhler); il est très oxydable.

Chauffé dans un courant de chlore, il donne l'oxychlorure jaune TuO^2Cl^2 (Roscoe) ⁽⁹⁾; l'oxygène le transforme au rouge en acide tungstique. Il est oxydé par l'oxyde azotique et le peroxyde d'azote (P. Sabatier et Senderens) ^(105 a).

Les acides chlorhydrique et sulfurique le dissolvent quand il est amorphe (Riche) ⁽⁶⁸⁾, ils n'ont aucune action à froid ou à chaud quand il est cristallisé (Hallopeau); l'acide azotique a une action oxydante très lente: la potasse concentrée donne lieu à du tungstate de potasse en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. C'est un réducteur; il agit sur les sels mercuriques et cuivriques (Riche) et peut être titré par le permanganate de potassium et le sulfate ferreux (O.-V. der Pfordten) ⁽¹⁰²⁾.

OXYDE BLEU DE TUNGSTÈNE $Tu^2O^5 = 448$ (Tu: 82,14: O: 17,85)

Historique. — Dans de nombreuses circonstances, l'anhydride tungstique prend une teinte bleue due à un commencement de réduction: Berzélius signala le produit formé, mais c'est Malaguti qui, le premier, entreprit l'étude de ce composé.

Préparation. — L'anhydride tungstique, réduit par l'hydrogène vers 250°-300°, se transforme en une poudre bleue de composition constante quand les conditions de formation sont les mêmes (Malaguti) ⁽¹⁰⁴⁾. On obtient encore l'oxyde bleu sous forme d'une poudre cristalline en électrolysant du tungstate de sodium fondu (Scheibler, Burckhard) ⁽¹⁰⁵⁾, ou bien par électrolyse d'un tungstate bouilli avec l'acide chlorhydrique (Smith) ⁽¹⁰⁶⁾.

Par voie humide: 1° quand on introduit du zinc dans une liqueur acide renfermant de l'acide tungstique, on obtient une liqueur d'un très

Lieb. **222**-158-1884. — ⁽¹⁰⁵⁾ HALLOPEAU. C. R. **127**-512-1898; B. Soc. Ch. **19**-748-1898. — ^(105 a) P. SABATIER et SENDERENS. B. Soc. Ch. (3)-**7**-504-1892 et (3)-**9**-668-1893. — ⁽¹⁰⁶⁾ MALAGUTI. An. Ch. Ph. (2) **60**-271-1855; C. R. **4**-292-1855. — ⁽¹⁰⁵⁾ BURCKHARD. Z. Chem. **6**-212-1870. — ⁽¹⁰⁶⁾ SMITH. Ber. Chem. Gesell. **13**-755-1880. — ⁽¹⁰⁷⁾ F. JEAN. C. R. **81**-95-1875; B.

joli bleu qui est probablement une solution acide de l'oxyde bleu; dans certaines circonstances, on obtient un précipité bleu; 2° par décomposition par l'eau du pentachlorure ou du pentabromure de tungstène, il se forme le même oxyde (Roscoe).

Propriétés. — Ce composé n'a pas été obtenu à l'état cristallisé; c'est une poudre bleue de nuance variable, allant du bleu verdâtre au beau bleu franc. Chauffé au contact de l'oxygène ou de l'air, il se transforme en anhydride tungstique; quand il est préparé par voie humide, il est facilement oxydé par l'acide azotique ou l'eau régale. Préparé par voie sèche, il résiste au contraire à l'action de ces deux agents.

ANHYDRIDE TUNGSTIQUE $TuO_2 = 232$ (Tu : 79,31; O : 20,68)

Ce composé existe à l'état natif (voir *État naturel*), mais il est impur et en petites quantités; on le rencontre le plus souvent sous forme de combinaisons : à l'état de *wolfram* (tungstate de fer et de manganèse) et à l'état de *schleelite* (tungstate de calcium).

Préparation. — Toutes les préparations sont basées sur une des réactions suivantes :

1° Calcination au contact de l'air, du métal, de son hydrate, d'un autre oxyde ou d'un sulfure;

2° Décomposition par l'eau, puis calcination, d'un dérivé halogéné;

3° Décomposition par un acide d'un tungstate ou par la chaleur du tungstate d'ammonium.

PRÉPARATION A PARTIR DU WOLFRAM. — 1° Wöhler obtient l'anhydride tungstique en passant par le bioxyde de tungstène : le wolfram pulvérisé est fondu avec deux fois son poids de carbonate de potassium, la masse obtenue est mise en digestion avec de l'eau, on ajoute à la solution du chlorure d'ammonium, on évapore le tout à sec et l'on calcine dans un creuset de Hesse jusqu'à complète volatilisation du sel ammoniacal. Le résidu de la calcination est traité par l'eau chaude, puis est mis à bouillir avec une solution faible de potasse; après lavage à l'eau pure, il reste une poudre formée de bioxyde de tungstène qui, chauffée en creuset ouvert, donne l'anhydride tungstique;

2° Le wolfram est transformé en tungstate de calcium par l'action du chlorure de calcium au rouge. L'acide chlorhydrique, à l'ébullition, donne, avec ce tungstate, de l'acide tungstique (Wöhler).

3° Le wolfram pulvérisé est attaqué par le tiers de son poids de carbonate de sodium en fusion, auquel on ajoute 15 pour 100 d'azotate. On coule la masse fondue et on l'épuise par l'eau (le niobium qui accompagne le wolfram reste dans la partie insoluble). La solution fournit, par cristallisation, du tungstate de sodium; dans les eaux mères, on précipite le tungstate de sodium par le chlorure de calcium; l'acide tungs-

Soc. Ch. (2)-25-65-1876. — (108) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. 50-154-1850. — (109) V. BORCH.

tique est alors retiré soit du tungstate de calcium, soit directement du tungstate de sodium (Scheibler, Zettnow, Riche) ;

4° Un mélange intime de wolfram pulvérisé, de 3 pour 100 de craie et de 20 à 30 pour 100 de chlorure de sodium, est chauffé au rouge ; après refroidissement, on pulvérise la masse et on la traite par l'acide chlorhydrique bouillant qui dissout la chaux, le fer, le manganèse avec dégagement de chlore et l'acide tungstique se précipite (F. Jean) ⁽¹⁰⁷⁾ ;

5° On attaque directement le wolfram finement pulvérisé par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau régale ; le fer et le manganèse entrent en solution ; la masse résiduelle est traitée par l'ammoniaque et la solution obtenue par concentration laisse déposer du tungstate d'ammonium cristallisé. Ce dernier, sous l'influence de la chaleur, donne l'anhydride tungstique [Schneider ⁽¹⁰⁸⁾, V. Borch ⁽¹⁰⁹⁾, Lotz ⁽¹¹⁰⁾, Riche ⁽¹¹¹⁾, Persoz ⁽¹¹²⁾, Marignac ⁽¹¹³⁾].

PRÉPARATION AU MOYEN DE LA SCHEELITE. — La préparation est fort simple : on traite le minerai bien pulvérisé par l'acide chlorhydrique ou encore par l'acide azotique ; le tungstate de calcium est décomposé ; le résidu lavé et calciné fournit l'anhydride tungstique.

Il existe encore quelques procédés de préparation de l'anhydride tungstique ; c'est alors un produit secondaire. Les eaux mères, provenant de la préparation industrielle du tungstate de sodium, traitées par l'acide chlorhydrique, donnent de l'acide tungstique (B. Franz) ⁽¹¹⁴⁾ ; on obtient en Angleterre des tungstates, facilement décomposables par un acide, comme sous-produit des minerais de zinc contenant du tungstène (Philipp) ⁽¹¹⁵⁾.

PRÉPARATION DE L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE PUR. — Les procédés dans lesquels on a employé, pour l'extraction de l'acide tungstique, un sel alcalin, fournissent un anhydride qui renferme toujours du sodium ou du potassium, ce qui le rend verdâtre.

Plusieurs méthodes ont été indiquées pour obtenir l'anhydride pur.

C'est d'abord d'éviter l'emploi de ces sels et d'extraire l'acide tungstique du wolfram, de préférence par l'eau régale.

L'ébullition du sel ammoniacal avec l'acide azotique, suivie d'une calcination après lavages, donne de l'anhydride tungstique pur, exempt de sodium [Bernouilli ^(115 a), Riche ⁽⁸⁸⁾].

On peut encore obtenir l'anhydride tungstique pur de la manière suivante : le wolfram est traité par l'eau régale et la boue obtenue est desséchée au bain d'air chaud ; puis elle est lavée et traitée par l'eau ammoniacale. La liqueur ammoniacale est divisée en deux parties ; l'une est mise de côté et l'autre est décomposée à chaud par un grand excès d'acide chlorhydrique pur ; l'acide tungstique obtenu est placé sur un

J. prakt. Chem. 54-254-1851. — ⁽¹¹⁰⁾ Lotz. An. Chem. Pharm. Lieb. 91-51-1854. — ⁽¹¹¹⁾ A. RICHE. An. Ch. Ph. (5)-50-33-1857. — ⁽¹¹²⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (4)-1-97-1864. — ⁽¹¹³⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (3)-69-12-1865. — ⁽¹¹⁴⁾ B. FRANZ. J. prakt. Chem. (2)-4-258-1871. — ⁽¹¹⁵⁾ PHILIPP. Hofman Berichte 745-1875. — ^(115 a) BERNOULLI. An. Ph. Chem. Pogg. 444-

filtre et lavé avec soin ; puis il est ajouté à la moitié de la liqueur ammoniacale mise en réserve ; le mélange est mis à bouillir pendant plusieurs heures ; on décante et la liqueur est acidulée par l'acide chlorhydrique ; le liquide, clair et acide, est évaporé à sec dans une capsule de platine ; l'anhydride tungstique obtenu est transformé en tungstate d'ammoniaque ; on le fait cristalliser et on le décompose au rouge dans des vases de platine (Persoz) ⁽¹¹³⁾.

D'après Wadell ⁽¹¹⁶⁾, on obtiendrait également de l'acide tungstique tout à fait pur de la façon suivante ; le wolfram est traité par l'eau régale, puis le résidu est fondu avec du bisulfate de potassium ; la masse est dissoute dans l'eau et la liqueur est soumise à une précipitation fractionnée par l'azotate mercureux ; les premières parties sont traitées par l'eau régale, et l'acide obtenu est fondu avec du carbonate de soude et de l'acide oxalique pour séparer le molybdène. La masse est reprise par l'eau et la solution traitée par l'acide chlorhydrique est soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré est mis à bouillir avec 20 à 50 centimètres cubes d'azotate d'argent.

L'acide tungstique et les tungstates contiennent souvent une petite quantité de molybdène ; pour le séparer on additionne le tungstate de soude d'acide chlorhydrique pour avoir par cristallisation du paratungstate (on élimine ainsi les 8 dixièmes du molybdène) ; on le transforme ensuite en métatungstate par ébullition avec l'anhydride tungstique en quantité déterminée ; on fait passer, dans cette solution, un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tout le molybdène avec une petite quantité de tungstène, il ne reste plus qu'à en extraire l'acide tungstique par les procédés connus (Friedheim et Meyer) ⁽¹¹⁷⁾.

Propriétés. — L'anhydride tungstique est une poudre amorphe d'un jaune clair quand il a été calciné ; il devient d'un beau jaune orange sous l'action de la chaleur pour reprendre sa couleur jaune clair par refroidissement ; il n'est pas rare de l'obtenir avec une teinte jaune légèrement verdâtre qu'il est difficile de lui faire perdre. Elle est due à des traces de sodium (Roscoe). Il a un aspect cristallin, quand il provient de la calcination du tungstate d'ammonium cristallisé. Suivant Bernouilli et Schafarik, on peut l'obtenir cristallisé en soumettant le métal amorphe à une très vive chaleur en présence de l'air ; ou bien par fusion avec le borax dans un four à porcelaine (Nordenskjold) ⁽¹¹⁸⁾. On obtient de petites tables transparentes ou des prismes du système orthorhombique. On peut encore l'obtenir cristallisé en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur de l'acide tungstique chauffé au rouge vif (Debray) ⁽¹¹⁹⁾, ou en faisant passer, au rouge blanc, un courant de gaz chlorhydrique sur un mélange de tungstate de soude et de carbonate de soude

590-1860. — ⁽¹¹⁶⁾ WADELL. *Am. Chem. J.* 8-280-1886. — ⁽¹¹⁷⁾ FRIEDHEIM et MEYER. *Z. anorg. Chem.* 1-76-1892. — ⁽¹¹⁸⁾ NORDENSKJOLD. *An. Ph. Chem. Pogg.* 1 14-612-1861. — ⁽¹¹⁹⁾ DEBRAY. *C. R.* 55-287-1862. — ⁽¹²⁰⁾ WÜHLER. *An. Ch. Ph.* (5)-29-187-1850 ; *An. Chem. Pharm. Lieb* 73-191-1850. — ^(120 a). EHRENFELD. *J. am. chem. Soc.* 381-1895 ; *B. Soc. ch.* (3)-14-919-1895

(Debray); il se présente alors en cristaux octaédriques les uns petits, jaunes et translucides, les autres plus volumineux mais noirs et opaques.

Sa densité à l'état amorphe est de : 5,27 (Herapath);
 — — — 6,12 (d'Elhuyart);
 — — — 7,1506 (Karsten);
 — — — 7,16 (Zettnow).

Pour l'oxyde cristallisé, elle varie de 6,502 à 6,584 (Nordenskjöld).

Sa chaleur spécifique est : 0,07963; 0,8003 (Regnault) ⁽³³⁾; 0,0894 (Kopp); il est très difficilement fusible; il est insoluble dans l'eau.

Chauffé dans un courant d'hydrogène il se transforme en oxyde bleu vers 250°; en bioxyde de tungstène au rouge sombre; en métal également au rouge et quand l'action est suffisamment prolongée; avec le chlore, il donne l'oxychlorure jaune TuO^2Cl^2 ; avec le charbon il fournit le métal à la température du four électrique (H. Moissan). Le soufre, en présence du carbonate de sodium, transforme l'anhydride tungstique en sulfure (Ed. Defacqz) ⁽⁶⁵⁾; quelques métaux tels que l'aluminium ou le zinc le réduisent en donnant du tungstène [Stavenhagen, Delepine ⁽³⁶⁾]. L'hydrogène sulfuré ou le sulfure de mercure donne du sulfure; l'ammoniac gazeux de l'oxy-amidoazoture (Wöhler) ⁽¹²⁰⁾; l'oxyde azoteux et l'acide azotique n'ont pas d'action ^(120 a); le perchlorure de phosphore de l'hexachlorure (N. Teclu) ou des produits complexes [Persoz, Schiff ⁽¹²¹⁾, Ehrenfeld ^(120 a)].

L'anhydride tungstique est insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique, l'eau régale, mais il est soluble dans l'acide fluorhydrique; il se dissout aussi dans les solutions de potasse et de soude, dans les carbonates alcalins qu'il décompose pour donner des tungstates et dans le bisulfate et le tungstate de potassium.

Acides tungstiques. — Frappé de la complication que présentaient les formules des tungstates, Laurent ⁽¹²²⁾, en 1847, avait cherché à les grouper de manière qu'ils dérivent par substitution de six acides polymères; mais il n'y a pas lieu de conserver cette classification.

Il existe plusieurs hydrates tungstiques, les uns solubles, les autres insolubles, mais ils ne correspondent qu'à deux classes de sels bien caractérisés; on ne doit donc considérer que deux acides :

1° L'acide tungstique TuO^3H^2 ou TuO^3, H^2O ;

2° L'acide métatungstique $Tu^4O^{13}H^2, 8H^2O$ ou $(TuO^3)^4H^2O + 8H^2O$.

Les hydrates : $TuO^3, 2H^2O$ et $(TuO^3)^2H^2O$, se rattachent à l'acide tungstique : le premier donne du reste les mêmes sels et peut être considéré comme l'hydrate d'acide tungstique.

ACIDE TUNGSTIQUE TuO^3H^2 .

C'est l'hydrate tungstique insoluble; on peut l'écrire $TuO^2(OH)^2$ et le

— ⁽¹²¹⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 117-94-1861; 197-185-1879. — ⁽¹²²⁾ LAURENT. C.

considérer comme un anhydride de l'acide orthotungstique qui aurait pour formule $Tu(OH)_6$. Les autres hydrates $(TuO^3)_2 \cdot 2H^2O$ et $(TuO^3)_3 \cdot H^2O$ seront, le premier, un hydrate de l'acide tungstique et le second un anhydride partiel de ces deux hydrates.

Préparation. — Cet acide peut s'obtenir en séchant l'hydrate blanc $TuO^3 \cdot 2H^2O$ sur l'acide sulfurique. Il se dépose sous forme de poudre amorphe jaune, quand on précipite à *chaud* un tungstate alcalin par l'acide chlorhydrique en léger excès.

On peut le préparer également en traitant directement le wolfram par l'eau régale, ou par un mélange de carbonate et d'azotate de sodium. (Riche) ou encore en décomposant le sel d'ammonium par le chlore (Dumas) ⁽¹²³⁾.

Propriétés. — L'acide tungstique est une poudre jaune amorphe; insoluble dans l'eau. Desséché à 100-110°, il donne l'hydrate $(TuO^3)_3 \cdot H^2O$. (Braun) ⁽¹²⁵⁾; il est encore stable à 200° (Laurent).

Il est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique (Mallet) ^(123 a), insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'acide fluorhydrique; il se dissout facilement dans les alcalis.

— $TuO^3 \cdot 2H^2O$. — C'est l'hydrate blanc que l'on obtient quand on traite les tungstates alcalins à *froid* par un léger excès d'acide (Riche) ⁽²⁸⁾; il prend aussi naissance par la décomposition du pentachlorure et des oxychlorures au contact de l'air humide [Riche, Forcher ⁽¹²⁴⁾] et dans les lavages répétés de l'acide tungstique.

C'est un composé blanc amorphe insoluble dans l'eau qui se convertit par ébullition et au contact avec les acides en hydrate jaune; il contient toujours, d'après Marignac, une petite quantité d'alcali. Séché sur l'acide sulfurique, il perd une molécule d'eau et comme l'acide tungstique à 100-110°, il se transforme en hydrate $(TuO^3)_3 \cdot H^2O$ (Braun) ⁽¹²⁵⁾.

ACIDE MÉTATUNGSTIQUE $Tu^4O^{12}H^8$, $8H^2O$.

On peut encore l'écrire $(TuO^3)_3 \cdot H^2O$, $8H^2O$; on l'appelle aussi hydrate soluble; la formule précédente répond aux analyses des métatungstates de Marignac; elle peut être considérée comme résultant de l'union de 4 molécules d'acide tungstique avec élimination de 3 molécules d'eau.

HISTORIQUE. — Les sels de ce curieux acide ont été découverts par Margueritte ⁽¹²⁶⁾, mais l'acide a été isolé par Scheibler ⁽¹²⁷⁾.

PRÉPARATION. — Le métatungstate de baryum est décomposé par l'acide sulfurique dilué et le liquide filtré obtenu est évaporé dans le vide sur l'acide sulfurique (Scheibler).

Le métatungstate de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une liqueur qui, débarrassée de ce gaz par l'anhydride carbonique et

R. 25-558-1847; An. Ch. Ch. (5)-21-54-1847. — ⁽¹²³⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-144-1839. — ^(123 a) MALLET. Ber. Chem. Gesell. 8-851-1875. — ⁽¹²⁴⁾ FORCHER. J. prakt. Chem. 86-408-1862; B. Soc. Ch. 5-197-1865. — ⁽¹²⁵⁾ BRAUN. J. prakt. Chem. 91-596-1864. — ⁽¹²⁶⁾ MARGUERITTE. An. Ch. Ph. (5)-17-475-1846; J. Pharm. Ch. (3)-7-222-1845. — ⁽¹²⁷⁾ SCHEIBLER. J. prakt.

concentrée dans le vide, laisse déposer l'acide métatungstique (Forcher).

PROPRIÉTÉS. — L'acide métatungstique se présente sous la forme de petits cristaux octaédriques, très solubles dans l'eau; la solution possède une réaction très acide et une saveur amère très prononcée; lorsqu'il est cristallisé, il perd 7 molécules d'eau à 100° et le reste à la calcination.

Les solutions ont pour densité :

à 2,79 pour 100 Tu O ⁵	1,0257
— 12,68 —	1,1275
— 27,61 —	1,5274
— 43,75 —	1,6345

Sa solution aqueuse peut être évaporée à consistance sirupeuse au bain-marie; à l'ébullition, elle précipite l'hydrate tungstique jaune TuO⁴H². Le zinc et le fer se dissolvent dans sa solution avec dégagement d'hydrogène; l'addition d'acide orthophosphorique donne immédiatement l'acide phosphotungstique.

La chaleur de formation des métatungstates est intermédiaire entre celle des sulfates et celle des nitrates; la transformation des sels de sodium et des sels de baryum en tungstates normaux dégage 5^{Cal},56 et 4^{Cal},1 (Pécharde) (136).

Acide paratungstique. — Cet acide s'obtient par décomposition du tungstate acide de baryum par l'acide sulfurique. Les solutions, même très étendues, se décomposent spontanément avec formation d'un hydrate blanc qui se transforme lui-même en hydrate jaune; il est donc impossible de concentrer sa solution même dans le vide à la température ordinaire (Hallopeau) (137).

Acide tungstique colloïdal. — HISTORIQUE. — Cet acide tungstique soluble a été découvert et étudié par Graham (138). Son existence est discutée par Sabanageff (138a).

PRÉPARATION. — Il le prépare en plaçant sur le dialyseur une solution de tungstate de soude à 5 pour 100, à laquelle on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour neutraliser l'alcali. Après 5 jours, on a l'acide pur.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide qui, évaporé à sec, se présente comme la gomme ou la gélatine en écailles vitreuses ou transparentes fortement adhérentes à la capsule. On peut le chauffer jusqu'à 200° sans qu'il perde sa solubilité; au rouge, il se transforme en acide tungstique anhydre; il est à remarquer que la solution de cet acide ne se pectise ou ne se coagule pas sous l'influence des acides ou des sels, même à l'ébullition. Sa saveur en dissolution aqueuse est amère et astringente; ses solutions ont pour densité :

Solution à Tu O ⁵ pour 100.	5	20	50	66,5	79,8
Densité à 19°	1,0475	1,2168	1,8001	2,306	3,245

L'acide tungstique colloïdal, ajouté à l'acide silicique liquide, l'empêche

de se coaguler; il est probable qu'il se forme les acides silico-tungstiques signalés par Marignac (Graham) ⁽¹³⁶⁾. Il est à remarquer aussi que la solution qui renferme 79,8 pour 100 d'anhydride tungstique a une composition voisine de l'hydrate $Tu(OH)_6$ qui en demande 81 pour 100.

Tungstates. — **Composition et propriétés générales.** — L'acide tungstique s'unit aux bases en différentes proportions pour donner des combinaisons très diverses, et plus nombreuses que celles que l'on a l'habitude de rencontrer avec un acide minéral.

La composition de ces sels a été interprétée différemment par les chimistes qui s'en sont occupés depuis Berzélius ⁽¹³⁹⁾, et Anthon ⁽¹³⁰⁾ jusqu'à Marignac ⁽¹³¹⁾ et Scheibler.

On admettait autrefois qu'il existait deux séries de tungstates; les tungstates neutres, et les tungstates acides ou bitungstates; mais en 1847, Laurent ⁽¹²²⁾ chercha, à cause des combinaisons multiples de ces composés, à les classer, et il rapporta ces sels à cinq types différents dans lesquels il admit l'existence de 6 acides isomères ou polymères.

L'acide tungstique ordinaire.	TuO^4H^2 .
— ditungstique.	$Tu^2O^7H^2$.
— tritungstique.	$Tu^3O^{10}H^2$.
— tétritungstique.	$Tu^4O^{14}H^4$.
— polytungstique.	$Tu^6O^{24}H^6$.

En réalité, l'histoire de ces sels est moins complexe. Après les expériences de Riche, Scheibler et Marignac, tous les chimistes sont actuellement d'accord pour reconnaître l'existence de deux acides tungstiques, l'un acide tungstique ordinaire insoluble et l'autre, caractérisé par sa solubilité dans l'eau, indiqué par Margueritte, désigné par Laurent sous le nom d'acide métatungstique (qu'il croyait être l'acide tritungstique) reconnu par Lotz et par Riche; il a été isolé par Scheibler à l'état libre et cristallisé. En dehors de ces deux composés, on n'admet pas actuellement toutes les autres modifications indiquées par Laurent; il basait son argumentation sur ce que : « Lorsqu'on décompose par les acides les différents tungstates, on obtient des acides distincts par leur composition et leurs propriétés, et dont chacun conserve le type du sel d'où il dérive, de sorte que, même après calcination, il tend à le reproduire, lorsqu'il entre en combinaison avec une base. » Marignac démontra, que, quel que soit le sel d'où l'acide tungstique était extrait, il avait toujours la même composition ou tout au moins les différences ne dépendaient que du degré de concentration des dissolutions salines et de l'acide, des proportions relatives ou de la température; il n'y a donc actuellement aucune raison suffisante pour admettre plusieurs modifications de l'acide tungstique insoluble.

On ne doit donc considérer que deux groupes de tungstates se rapportant aux deux acides précités :

⁽¹²⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-147-1800; 8-267-1801. — ⁽¹³⁰⁾ ANTHON. J. prakt. Chem. 8-599-1836, 9-6 et 337-1836. — ⁽¹³¹⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (3)-69-5. 1863; (4)-3-5-

1^{er} groupe. — Les tungstates neutres et les tungstates acides (parmi lesquels les paratungstates) correspondant à l'acide tungstique insoluble TuO^4H^2 .

2^e groupe. — Les métatungstates correspondant à l'acide tungstique soluble ou acide métatungstique $(TuO^2)^2H^2O + 8H^2O$.

Cependant il est assez difficile d'expliquer d'une manière satisfaisante :

a) L'absence de rapports simples entre les divers sels du 1^{er} groupe.

Les tungstates neutres correspondent à la formule TuO^4M^2 et les tungstates acides parmi lesquels les paratungstates correspondent, suivant Lotz et Scheibler, à la formule $7TuO^2, 3M^2O + nH^2O$, et suivant Laurent et Marignac à $12TuO^2, 5M^2O + nH^2O$; que l'un ou l'autre des rapports $7/3$ ou $12/5$, qui indiquent des compositions centésimales très voisines, soit adopté, il paraît difficile de le concilier avec le rapport $1/1$ des tungstates neutres et avec les autres types qui font partie du même groupe.

b) L'impossibilité de redissoudre le paratungstate d'ammoniaque, obtenu par concentration de la solution du tungstate neutre d'ammoniaque, dans l'ammoniaque. Il est difficile de comprendre, si ce sel renferme le même acide que le tungstate neutre, qu'il ne puisse pas le reproduire en présence d'un excès d'ammoniaque, alors que l'acide tungstique le forme si facilement (Laurent, Marignac).

1^o Tungstates neutres et tungstates acides (paratungstates). — Les tungstates neutres ont pour formule : TuO^4M^2 . Les paratungstates $12TuO^2, 5M^2O, nH^2O$.

PRÉPARATION. — On les obtient en fondant l'acide ou l'anhydride tungstique avec les alcalis ou les carbonates alcalins, et en reprenant par l'eau; le tungstate alcalin formé sert à préparer les autres par double décomposition.

2^o Par fusion du tungstate alcalin avec le chlorure métallique souvent en présence de chlorure de sodium [Mannross ⁽¹³²⁾, Geuther et Forsberg ⁽¹³³⁾, Schultze ⁽¹³⁴⁾].

3^o Par calcination de l'anhydride tungstique avec l'oxyde ou le carbonate métallique.

4^o Les acides organiques (acétique, oxalique, citrique, tartrique), transforment les tungstates neutres en tungstates acides.

5^o Un acide quelconque transforme le plus souvent les tungstates neutres en paratungstates.

PROPRIÉTÉS. — Les tungstates et paratungstates alcalins et ceux de magnésium sont seuls solubles dans l'eau.

Les tungstates et paratungstates insolubles dans l'eau le sont également dans les acides dilués; les acides concentrés les décomposent pour mettre en liberté l'acide tungstique insoluble (différence avec les métatungstates); si l'acide employé est l'acide phosphorique, l'acide tungs-

tique s'y dissout; la présence de cet acide dans les tungstates empêche la précipitation de l'acide tungstique par les acides minéraux.

Les acides organiques (acétique, oxalique, tartrique, citrique), ne séparent pas d'acide tungstique.

Le ferrocyanure de potassium additionné d'acide chlorhydrique, donne dans les dissolutions de tungstates alcalins un précipité floconneux brun soluble dans l'eau (les métatungstates ne sont pas précipités).

2° Métatungstates. — Ces composés renferment, d'après Scheibler, $(\text{TuO}^2)^2\text{M}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$; ils ont comme composition, suivant Marignac, $\text{TuO}^4\text{M}^2, 5\text{TuO}^2$. Cette dernière formule est adoptée.

HISTORIQUE. — Ils ont été découverts par Margueritte ⁽³⁰⁾ et décrits par Margueritte, Riche, Scheibler, Marignac, Forcher.

PRÉPARATION. — Ils se produisent : 1° Par dissolution d'acide tungstique dans les tungstates neutres; 2° par soustraction partielle de la base; 5° par double décomposition du métatungstate de baryum avec un sulfate métallique soluble.

PROPRIÉTÉS. — Ces sels sont presque tous solubles dans l'eau et cristallisés; quelques-uns très solubles se présentent sous la forme d'une masse gommeuse; ils sont pour la plupart efflorescents, et ils perdent toute leur eau de cristallisation vers 100°.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique ne donnent, à froid, dans les dissolutions de métatungstates alcalins, aucun précipité.

Les sels de plomb et les sels mercurieux donnent des précipités blancs.

L'acide métatungstique et les métatungstates, additionnés d'un acide, précipitent les alcaloïdes, la réaction est très sensible; l'acide métatungstique donne encore un louche dans les liqueurs ne renfermant que 1/200 000 de strychnine ou de quinine (Scheibler) ⁽¹²⁷⁾.

Acide pertungstique $\text{Tu}^2\text{O}^7, \text{Aq}$. — Il n'a pas été isolé; en faisant agir l'eau oxygénée sur le paratungstate de sodium ou d'ammonium et en maintenant la liqueur à l'ébullition pendant quelques minutes, il se produit une teinte jaunâtre. Cette réaction montre qu'il n'y a plus en solution de paratungstate et que l'eau oxygénée a transformé l'acide tungstique des tungstates en un acide plus oxygéné $\text{Tu}^2\text{O}^7\text{Aq}$ (E. Pechard) ⁽¹²⁸⁾. D'après Pissarjewsky, les solutions d'acide pertungstique contiendraient les acides $\text{TuO}^2(\text{OH})(\text{O}^2\text{H})$; $\text{TuO}^2(\text{O}^2\text{H})$ et à basse température les acides $\text{TuO}^2(\text{OH})(\text{O}^2\text{H})^2$ et $\text{TuO}^2(\text{O}^2\text{H})^4$ ^(128 a).

OXYDICHLORE DE TUNGSTÈNE $\text{TuO}^2\text{Cl}^2 = 286,9$

(Tu : 64,13; O : 11,15; Cl : 24,71)

Historique. — Il a été obtenu par Wöhler qui l'a décrit comme un chlorure.

BERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-270-1861; B. Soc. Ch. 4-165-1862. — ⁽¹²⁴⁾ SCHULTZE. An. Chem. Pharm. Lieb. 126-56-1863. — ⁽¹²⁶⁾ GRAHAM. An. Ch. Ph. (4)-3-128-1864; C. R. 59-174-1864; B. Soc. Ch. 2-183-1864. — ^(126 a) SABANAGEFF. Z. anorg. Ch. 14-354-1898; B. Soc. ch. (3)-20-149-1898. — ⁽¹²⁷⁾ HALLOPEAU. An. Ch. Ph. (7)-19-135-1900.

[ED. DEPAGE.]

Préparation. — Il s'obtient par l'action du chlore sur le bioxyde de tungstène (Wöhler); il se forme une petite quantité d'oxytétrachlorure que l'on sépare en s'appuyant sur leur différence de point de volatilisation.

Il se prépare aussi par l'action du chlore sur l'anhydride tungstique; il est alors presque pur (Riche); ou encore par l'action du chlore sur un mélange d'anhydride tungstique (une partie) et de charbon (4 parties).

Il prend également naissance lorsqu'on chauffe l'hexachlorure avec l'acide oxalique (Debray). Mais le meilleur procédé consiste à faire réagir le chlore sur le bioxyde (Roscoe) ⁽⁹⁰⁾.

Propriétés. — L'oxychlorure TuO^2Cl^2 forme de petites tables quadratiques transparentes jaune citron; sa vapeur est d'un jaune foncé et très dense. Il se sublime sans fondre en feuillets à 4 faces brillants et jaune citron. Il fond à 259° et se solidifie à 256° (Riche). Sa densité de vapeur n'a pu être prise à 440° (vapeur de soufre), car il n'est pas complètement volatil à cette température; il se dédouble en anhydride tungstique et en oxytétrachlorure. Il est stable à l'air humide et à peine attaqué par l'eau froide; mais l'eau chaude le décompose (Roscoe, Riche, Forcher).

OXYTÉTRACHLORURE DE TUNGSTÈNE $TuOCl^2 = 557,8$

(Tu: 51,42; O: 8,95; Cl: 39,63)

Historique. — La formation d'un chlorure rouge de tungstène a d'abord été observée par Wöhler; mais c'est Riche qui a reconnu sa véritable composition.

Préparation. — Blomstrand a préparé ce composé en chauffant le pentachlorure ou l'hexachlorure dans un courant d'oxygène; il y a, en même temps, dégagement de chlore.

C'est le produit principal de l'action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride tungstique ou sur le tungstate de sodium. On sépare ensuite l'oxychlorure de phosphore formé, de l'anhydride tungstique et de l'oxychlorure de tungstène (Schiff) ⁽¹²¹⁾.

Cet oxychlorure peut encore s'obtenir en distillant le pentachlorure avec de l'acide oxalique en quantité convenable (Debray).

Roscoe l'a également isolé à l'état de pureté en chauffant l'anhydride tungstique ou l'oxychlorure jaune TuO^2Cl^2 dans de la vapeur d'hexachlorure mélangée de chlore; l'action des vapeurs d'hexachlorure sur l'anhydride tungstique avait déjà été observée par Debray.

Mais le meilleur procédé de préparation consiste à faire passer un courant de chlore sec sur un mélange intime d'anhydride tungstique et de charbon; il se forme en même temps une très petite quantité d'oxychlorure jaune, mais il suffit de chauffer légèrement pour avoir l'oxytétrachlorure rouge qui est le plus volatil (Riche).

Propriétés. — L'oxytétrachlorure est le plus beau de tous les dérivés

halogénés; il se présente sous la forme de magnifiques aiguilles rouges rubis, transparentes.

Il fond à 110°,4 et se solidifie à 206°,7; il bout à 227°,5; sa vapeur est d'un rouge plus clair que celle de l'hexachlorure (Riche).

Sa densité de vapeur a été prise à 440° et à 350° :

à 440° (vapeur de soufre).	D = 171,7	171,3
à 350° (vapeur de mercure).	D = 173,8	170,2 pour H = 1

ce qui donne une moyenne de 172,5 correspondant à la formule $TuOCl^1$ (2 vol.) qui exige 171 (Roscoe).

Debray avait trouvé comme densité de vapeur 148.

Cet oxychlorure peut être sublimé dans l'oxygène; cependant il perd un peu de chlore et se transforme en oxychlorure jaune (Blomstrand)⁽⁸⁹⁾. En faisant passer ses vapeurs entraînées par un courant de chlore sur du charbon, Roscoe l'a transformé en hexachlorure. A l'air humide, il se recouvre d'une couche d'oxychlorure jaune; l'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide tungstique.

OXYDIBROMURE DE TUNGSTÈNE $TuO^2Br^2 = 375,92$

(Tu : 48,94; O : 8,51; Br : 42,54)

Historique. — Les oxybromures ont été signalés par Bonnet⁽¹⁴²⁾, et obtenus par Von Borch⁽¹⁴³⁾, mais ils ont été étudiés surtout par Roscoe.

Préparation. — L'oxydibromure s'obtient quand on fait passer des vapeurs de brome mélangées d'air sur du tungstène métallique (Von Borch) ou encore en faisant agir les vapeurs de pentabromure sur l'anhydride tungstique chauffé (Roscoe). Sa véritable préparation consiste dans l'action des vapeurs de brome sur le bioxyde chauffé. La vapeur d'un rouge brun clair, se condense en prismes noirs qui, après le refroidissement, sont d'un rouge clair transparent et donnent une poudre jaune (Roscoe)⁽⁹⁰⁾.

Propriétés. — Il est formé d'une poudre cristallisée jaune; il est volatil près du rouge, non sans subir une décomposition partielle en anhydride tungstique et oxytétrabromure. Il n'est pas décomposable par l'eau froide.

OXYTÉTRABROMURE DE TUNGSTÈNE $TuOBr^4 = 519,84$

(Tu : 35,39; O : 3,08; Br · 61,52)

PRÉPARATION. — Roscoe le prépare en faisant agir des vapeurs de brome sur un mélange, à parties égales de bioxyde de tungstène et de métal. Il se forme en même temps de l'oxydibromure; on le sépare de ce composé par distillation, car il est plus volatil.

JEWISKY. Z. ph. Chem. 43-160-1905; B. Soc. Ch. (5)-32-264-1904. — ⁽¹³⁹⁾ DESI. J. Am. Chem. Soc. 19-213-1897; B. Soc. Ch. (5)-18-984-1897; Chem. Centr. Bl. 797-1897. — ⁽¹⁴⁰⁾ USLAR. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-225-1855. — ⁽¹⁴¹⁾ M. BONNET. C. R. 4-198-1857. — ⁽¹⁴²⁾ V. BORCH.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous la forme d'aiguilles d'un brun foncé et brillantes; il fond à 277° et bout à 527°; il est très déliquescent : l'eau le décompose en acide bromhydrique et acide tungstique (Roscoe).

BISULFURE DE TUNGSTÈNE $TuS^2 = 248,12$ (Tu : 74,15; S : 25,84)

Préparation. — On peut l'obtenir en chauffant, à l'abri de l'air, au rouge blanc pendant une demi-heure : du métal et du soufre; de l'anhydride tungstique (une partie), avec du cinabre (6 parties) : [Berzélius, Von Borch⁽¹⁴⁴⁾] ou bien en chauffant, toujours au rouge blanc, l'anhydride tungstique avec du soufre en vapeurs ou du sulfure de carbone; ou par décomposition du trisulfure (Berzélius); ou par fusion de trisulfure avec le cyanure de potassium (Von Uslar); ou encore en décomposant le sulfotungstate d'ammonium par la chaleur dans un courant d'anhydride carbonique (Corleis)⁽¹⁴⁵⁾; il se forme également en faisant agir l'hydrogène sulfuré gazeux sur l'hexachlorure de tungstène entre 450° et 500° (Ed. Defacqz)⁽¹⁴⁷⁾.

Mais pour le préparer, la meilleure méthode est celle de Riche légèrement modifiée; au lieu de chauffer un mélange de soufre et de bitungstate de potasse obtenu préalablement par fusion à poids moléculaires de tungstate neutre et d'acide tungstique (Riche)⁽¹⁴⁴⁾, il suffit de fondre un mélange aussi intime que possible de carbonate de potassium pur et sec, de fleur de soufre et d'anhydride tungstique dans des proportions déterminées :

Carbonate de potassium	158 parties.
Anhydride tungstique	464 —
Soufre en fleurs	538 —

Le mélange est d'abord porté au rouge sombre, puis quand le boursoufflement est terminé, la température est élevée de manière à obtenir une fusion complète et tranquille; elle est maintenue pendant une demi-heure à trois quarts d'heure. La masse obtenue, après refroidissement, est concassée et épuisée à l'eau froide, puis à l'eau bouillante (Ed. Defacqz)⁽¹⁴⁷⁾.

Propriétés. — Préparé dans ces conditions, le bisulfure de tungstène est une poudre d'un gris noir à reflets bleutés et formée de petits cristaux ressemblant au graphite; ils s'écrasent facilement sous le doigt et tachent le papier comme le fait la plombagine (Riche). Sa densité est de 7,5 à + 10° (Ed. Defacqz). Il est insoluble dans l'eau.

Soumis, à l'abri de l'air, à l'action de la chaleur, il est encore stable à la température du ramollissement de la porcelaine; à la température du four électrique, il perd du soufre sans fondre pour donner finalement un culot de métal fondu (Ed. Defacqz). L'hydrogène ne le réduit pas vers

J. prakt. Chem. 54-254-1851. — ⁽¹⁴⁴⁾ V. BOCH. Jahresb. 344-1851. — ⁽¹⁴⁵⁾ CORLEIS. An. Chem. Pharm. Lieb. 232-244 et suiv. 1886; B. Soc. Ch. 47-190-1887. — ⁽¹⁴⁶⁾ RICHIE. An. Ch. Ph. 5-

600°; la réduction ne commence qu'à 800° et s'effectue régulièrement entre 800° et 900°, il est ramené à l'état de tungstène (Riche), (Corleis) sans donner de sous-sulfure (Ed. Defacqz) ⁽¹⁴⁷⁾.

Il est facilement attaqué par les halogènes : par le fluor à la température ordinaire; par le chlore à 400° pour donner l'hexachlorure de tungstène et du chlorure de soufre et par le brome vers 700°. Chauffé au contact de l'oxygène et même de l'air, il brûle en dégageant de l'anhydride sulfureux et laisse un résidu d'anhydride tungstique.

Les hydracides, en solution ou même gazeux, n'ont aucune action ni à froid ni à chaud; il décompose la vapeur d'eau au rouge. L'eau régale chlorhydrique l'attaque mais quelquefois incomplètement; l'eau régale fluorhydrique le dissout facilement. Les alcalis, les carbonates alcalins fondus le transforment aisément en sulfate et en tungstate (Ed. Defacqz).

TRISULFURE DE TUNGSTÈNE $Tu S_3 = 280,18$ (Tu : 65,67; S : 34,32)

Historique. — Ce composé a été étudié par Berzélius et Von Uslar; c'est Corleis qui a préparé le trisulfure pur.

Préparation. — Le trisulfure de tungstène se forme quand on dissout l'acide tungstique hydraté dans un sulfhydrate de sulfure alcalin (Berzélius).

Mais le meilleur procédé de préparation consiste à décomposer un sulfotungstate alcalin par un léger excès d'acide. Von Uslar ⁽¹⁴⁸⁾ obtenait le trisulfure en chauffant au rouge vif dans un creuset de terre un mélange d'une partie de wolfram avec 0,2 de charbon pulvérisé, 3 parties de soufre et 3 parties de carbonate de soude; puis la masse était reprise par l'eau et traitée par un excès d'acide sulfurique. Mais le trisulfure était impur, il renfermait de l'acide tungstique et dégageait de l'eau par distillation. Il est essentiel de partir d'un sulfotungstate alcalin pur et de composition nettement déterminée; il est indispensable également d'opérer la décomposition du sulfotungstate à l'abri de l'action oxydante de l'air.

On traite donc le sulfotungstate d'ammoniaque pur par un excès d'acide chlorhydrique, en évitant l'action de l'air; le précipité était alors décanté puis lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, filtré et desséché vers 100° dans un courant de gaz carbonique (Corleis) ⁽¹⁴⁵⁾.

Propriétés. — Le trisulfure de tungstène est une poudre d'une couleur brune hépatique devenant noire par la dessiccation. Il est légèrement soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante (Berzélius); l'addition d'un acide ou de chlorhydrate d'ammoniaque à cette dissolution reprecipite le sulfure; par une longue ébullition avec l'eau, il dégage une petite quantité d'hydrogène sulfuré due probablement à un commencement d'oxydation. Soumis à l'action de la chaleur, le tri-

50-26-1857. — ⁽¹⁴⁷⁾ ED. DEFACQZ. C. R. 128-609-1899. — ⁽¹⁴⁸⁾ V. USLAR. An. Chem. Pharm.

sulfure donne de l'hydrogène sulfuré, de l'eau, puis finalement il se sépare du soufre avec formation de bisulfure (Berzélius). Il se dissout à froid dans le bicarbonate de potassium (Corleis) de même que dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques (Corleis, Berzélius). Il donne des sulfosels avec les sulfures alcalins.

Trisulfure de tungstène colloïdal. — Berzélius avait signalé la solubilité du trisulfure de tungstène et sa précipitation de cette solution par un acide ou le chlorhydrate d'ammoniaque, mais sans l'étudier complètement. Pour obtenir le sulfure colloïdal, on ajoute, à une solution de sulfotungstate de sodium, une quantité d'acide chlorhydrique un peu plus que suffisante pour saturer l'alcali et mettre le sulfure tungstique en liberté; la solution qui était d'un rouge orangé intense devient d'un brun très foncé sans perdre sa transparence. Le sulfure est à l'état colloïdal (C. Vinssinger)⁽¹⁴⁹⁾. Le sulfure peut en être précipité soit par l'ébullition soit par l'acide chlorhydrique concentré; ce sulfure colloïdal est caractérisé par la facilité avec laquelle il se dissout dans l'eau lorsqu'on lui enlève, par lavages, la substance qui en a déterminé la précipitation: la deuxième solution est encore colloïdale (C. Vinssinger).

Chlorosulfure de tungstène $TuCl^6, 3TuS^3$. — PRÉPARATION. — L'acide sulfhydrique liquéfié mis en contact avec l'hexachlorure de tungstène en tube scellé donne après trente-six heures, à la température de 60° à 65° un produit qui isolé correspond à la formule $TuCl^6, 3TuS^3$ (Ed. Defacqz)⁽¹⁷⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — Ce chlorosulfure est une poudre brune, complètement insoluble dans le sulfure de carbone, dans l'alcool et la benzine; il est décomposé par l'eau. Il brûle à l'air vers la température du rouge sombre et est facilement attaqué par les oxydants: acide azotique, potasse fondue.

Oxysulfure de tungstène. — Il a d'abord été obtenu par Berzélius. Le trisulfure de tungstène se dissout dans les alcalis en donnant à la fois un tungstate et un sulfotungstate; quand on ajoute un acide à cette solution, le précipité que l'on obtient est un oxysulfure rouge brun.

Corleis⁽¹⁴⁵⁾ l'a préparé en solution étherée brun rouge en partant du sulfotungstate d'ammoniaque qu'il traite par un mélange d'alcool et d'éther, puis par l'acide chlorhydrique.

Quand le trisulfure de tungstène est en solution colloïdale et qu'on l'en précipite, le liquide reste coloré en jaune citron et n'est pas coagulable. Il paraît y avoir de l'oxysulfure en solution, l'analyse donnerait comme formule TuO^2S (C. Vinssinger)⁽¹⁴⁹⁾.

ACIDES SULFOTUNGSTIQUES ET OXYSULFOTUNGSTIQUES

Les acides sulfotungstiques et oxysulfotungstiques TuS^4H^2 ; $TuSO^2H^2$;

Lieb. 94-225-1855. — ⁽¹⁴⁹⁾ C. VINSSINGER. B. Ac. Belg. (5)-15-390-1888. — ⁽¹⁴⁵⁾ BERZÉLIUS.

$TuS^2O^2H^2$ et TuS^2OH^2 n'ont pas été isolés; mais leurs sels sont parfaitement connus et ont été l'objet de nombreux travaux dont les principaux sont dus à Berzélius (^{189 a}) et surtout à Corleis.

Berzélius, le premier, a signalé l'existence des sulfosels de tungstène, mais pour la plupart, il n'en a pas fait une étude approfondie.

Corleis a montré que les combinaisons sulfurées de tungstène pouvaient former deux groupes parfaitement distincts.

1° Dans l'un, les composés ne renferment à côté du métal que du tungstène et du soufre; ce sont des sulfures doubles, formés de trisulfure de tungstène et de sulfure métallique; on les appelle les *sulfotungstates normaux*; ils correspondent aux tungstates neutres et ont pour formule TuS^2M^2 .

2° Dans l'autre, les composés renferment en outre de l'oxygène et ont reçu le nom d'*oxysulfotungstates*.

Mais la proportion d'oxygène, par rapport aux autres éléments, peut varier, aussi les a-t-on subdivisés en :

- a) Oxymonosulfotungstates $TuSO^2M^2$;
- b) Oxybisulfotungstates $TuS^2O^2M^2$.
- c) Oxytrisulfotungstates TuS^2OM^2 (Corleis).

Préparation. — Quoiqu'il soit nécessaire d'indiquer, pour chaque composé, les conditions dans lesquelles il faut se placer pour l'obtenir parfaitement pur, on peut cependant énoncer quelques procédés généraux de préparation.

Les *sulfotungstates normaux* se préparent : 1° Par la dissolution du sulfure de tungstène dans les sulfhydrates;

2° Par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré sur les tungstates neutres;

3° Par double décomposition.

Les *oxysulfotungstates* peuvent se préparer : 1° Par l'action ménagée de l'hydrogène sulfuré sur les tungstates neutres;

2° Par fusion à l'abri de l'air d'un tungstate neutre avec une quantité déterminée de soufre.

Propriétés. — Les *sulfotungstates* des métaux alcalins sont solubles et cristallisés; un certain nombre de sulfotungstates alcalino-terreux et métalliques sont solubles, mais laissent, par évaporation, des masses gommeuses ou gélatineuses. Ce sont ceux de baryum, strontium, calcium, magnésium, fer au minimum, manganèse, aluminium, glucinium; les autres sont insolubles, tels que ceux de cobalt, nickel, zinc, cadmium, fer au maximum, chrome, plomb, cuivre, etc.

Les *oxysulfotungstates* des métaux alcalins sont solubles et cristallisés.

Ces deux séries de composés se distinguent en ce que :

1° La dissolution d'un sulfotungstate normal additionnée d'un mélange d'alcool et d'éther, puis d'acide chlorhydrique, se sépare en deux

couches : la liqueur éthérée se colore en brun foncé ; la couche aqueuse reste incolore et claire. Dans les mêmes conditions, une solution d'oxysulfotungstate donnera une liqueur éthérée qui sera colorée plus ou moins, mais la couche aqueuse sera laiteuse.

2° Le sulfate de zinc produira des réactions différentes suivant les séries de composés :

a) Les sulfotungstates ne donnent pas de précipité.

b) Les oxysulfotungstates précipitent.

α) *Pour les mono* : le précipité est blanc soluble dans l'acide chlorhydrique et, après quelque temps, la liqueur acide laisse déposer de nouveau un précipité blanc qui prend bientôt une teinte bleuâtre.

β) *Pour les bi* : le précipité est jaune clair et, par addition d'acide chlorhydrique, le liquide s'éclaircit et laisse déposer un précipité bleu sale.

γ) *Pour les tri* : le précipité est jaune-citron et il se dissout dans l'acide chlorhydrique en le colorant en rouge brun.

Anhydride tungstique et anhydride sulfurique TuO^2SO^2

— Ce composé, qui est noir, est obtenu par évaporation d'une solution de tungstène métallique dans l'acide sulfurique concentré (Desi) ⁽¹⁵⁰⁾.

Combinaisons du sélénium avec le tungstène. — Le sélénium forme avec le tungstène deux combinaisons : Le biséléniure $TuSe^2$; et le triséniure $TuSe^3$.

Ces composés n'ont pas été étudiés depuis Uelsmann ⁽¹⁵¹⁾ qui les a obtenus et décrits.

TRISÉLÉNIURE DE TUNGSTÈNE $TuSe^3 = 421,3$ (Tu : 43,67 ; Se : 56,32)

PRÉPARATION. — Le triséniure se prépare en saturant par l'acide sélénydrique une dissolution de tungstate de sodium et en la décomposant ensuite par l'acide sulfurique.

PROPRIÉTÉS. — Le précipité, obtenu dans ces conditions, est noir; il est soluble dans les dissolutions alcalines, dans les sulfures et les séléniures alcalins; quand il est chauffé au rouge, à l'abri de l'air, il se décompose en laissant comme résidu le biséléniure.

Combinaisons du tellure avec le tungstène. — On ne connaît pas de composé binaire du tellure et du tungstène; on sait seulement que l'acide tellureux se dissout abondamment dans les solutions de paratungstates des métaux alcalins pour donner des combinaisons qui seraient des tungstotellurites; l'acide tellurique semble former, dans des conditions identiques, des tungstotellurates (D. Klein) ⁽¹⁵²⁾. Les sels n'ont pas été étudiés, ni les acides correspondants isolés.

— ⁽¹⁵¹⁾ UELSMANN. Jahresb. 92-1860. — ⁽¹⁵²⁾ D. KLEIN. B. Soc. Ch. 42-169-1884. —

AZOTURE DE TUNGSTÈNE $Tu^3Az^3 = 580,08$ (Tu : 95,15; Az : 4,84)

Il a été préparé par Uhrlaub.

PRÉPARATION. — L'ammoniac gazeux réagit à froid, puis à chaud sur l'hexachlorure de tungstène avec formation de chlorhydrate d'ammoniac; si l'on chauffe jusqu'à disparition des vapeurs de chlorure d'ammonium, il reste un corps noir, dense, ayant l'aspect du charbon de cornue (Wöhler)⁽¹⁸⁴⁾; en continuant de chauffer, dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz ammoniac, à une température un peu supérieure à celle où s'était formé le composé noir de Wöhler, Uhrlaub a obtenu un azoture dont l'analyse lui a donné comme formule Tu^3Az^3 .

AZOTURE DE TUNGSTÈNE $Tu^2Az^3 = 410,12$ (Tu : 89,72; Az : 10,27)

Il a été obtenu par S. Rideal⁽¹⁸⁵⁾ en étudiant l'action du gaz ammoniac sur différents composés du tungstène tels que l'oxyde bleu, l'hexachlorure, les oxychlorures et même le tungstène métallique.

PRÉPARATION. — Cette combinaison azotée a été préparée en faisant agir l'oxytétrachlorure de tungstène $TuOCl^4$ ou l'hexachlorure sur l'ammoniac gazeux; le chlorure d'ammonium formé est ensuite enlevé par l'eau.

PROPRIÉTÉS. — Cet azoture forme une poudre lourde à reflets métalliques; elle est insoluble dans la potasse, dans l'acide azotique et l'acide sulfurique dilué, mais elle est attaquée par l'acide sulfurique concentré en donnant naissance à de l'ammoniac et à de l'acide tungstique.

AZOTOAMIDURE DE TUNGSTÈNE $Tu^3Az^3H^4 = 612,2$

(Tu : 90,16; Az : 9,17; H : 0,66)

HISTORIQUE. — Ce composé, de même que le suivant, a été isolé par Wöhler.

PRÉPARATION. — Cet azotoamidure s'obtient en chauffant doucement l'azotoamidure suivant, $Tu^3Az^3H^4$, dans un courant d'hydrogène; il s'en forme, du reste, dans la préparation de celui-ci (Wöhler).

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous la forme d'une poudre grise qui est insoluble dans l'eau; chauffé avec de la chaux sodée, il laisse dégager de l'ammoniac.

AZOTOAMIDURE DE TUNGSTÈNE $Tu^5Az^6H^8 = 100,8$

(Tu : 91,24; Az : 8,35; H : 0,40)

PRÉPARATION. — C'est le principal produit de l'action du gaz ammoniac

(184) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-191-1849; An. Ch. Ph. (3)-29-187-

sur l'hexachlorure de tungstène; il se fait en même temps de l'azotoamidure précédent.

Wöhler faisait passer un courant de gaz ammoniac sec sur du *chlorure de tungstène* dans le tube même où celui-ci avait été préparé par l'action du chlore sur le métal. Le chlorure de Wöhler était de l'hexachlorure de tungstène impur, il contenait, outre du pentachlorure, une petite quantité d'oxychlorure rouge qui le rendait déliquescent et changeait ses propriétés (Voir *Chlorures*). Dans cette opération, le chlorure s'échauffe, fond en même temps que le chlorhydrate d'ammoniaque formé et se volatilise en partie; la réaction, terminée par une légère élévation de température, est arrêtée aussitôt après la volatilisation complète du chlorure d'ammonium; on laisse refroidir dans un courant d'ammoniac.

PROPRIÉTÉS. — Le produit retiré est noir, aggloméré comme le charbon de cornue. Chauffé, à l'abri de l'air, vers 1000°, il donne du tungstène métallique; au contact de l'air, il brûle et se change en anhydride tungstique. Il est complètement réduit au rouge par l'hydrogène.

Oxyazotoamidure de tungstène $Tu^7Az^8H^6O^4$. — En chauffant l'anhydride tungstique finement pulvérisé, placé dans un tube de verre, dans un courant de gaz ammoniac jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus trace d'eau, Wöhler a obtenu un produit complexe répondant à la formule ci-dessus. D'après S. Rideal⁽¹⁵⁵⁾, la combinaison posséderait la composition suivante : $Tu^4Az^6H^5O^5$.

Il est du reste difficile d'obtenir ce corps avec une composition constante : si la température est trop basse, la réaction est incomplète; si elle est trop élevée, on le décompose et l'on obtient le métal (Wöhler).

Il se forme des composés analogues dans d'autres réactions, telles que : l'action de l'ammoniac gazeux sur le bioxyde de tungstène (Wöhler) ou en faisant passer un mélange de vapeurs de chlorure de tungstène et de chlorhydrate d'ammoniaque dans un tube de verre chauffé au rouge (Wöhler) ou bien en chauffant dans un creuset un mélange de tungstate de potassium et de chlorure d'ammonium sec (Wöhler).

PROPRIÉTÉS. — Cette oxyazotoamidure est une poudre noire insoluble dans les acides et les alcalis; chauffée au contact de l'air, elle brûle; dans l'hydrogène, elle donne le métal; elle n'est pas attaquée par la vapeur d'eau à 230°.

Oxyazotures de tungstène. 1° $TuAz^3TuO^5$. — Cette combinaison a été obtenue par S. Rideal⁽¹⁵⁵⁾ en chauffant l'anhydride tungstique avec le chlorure d'ammonium.

2° $Tu^5Az^2O^{11}$. — Cet oxyazoture a été obtenu par Desi⁽¹⁵⁶⁾ en chauffant l'anhydride tungstique dans un courant d'azote à température élevée. C'est un composé noir amorphe.

3° $Tu^5Az^2O^5$. — La fusion d'un mélange d'anhydride tungstique et

de cyanure de potassium effectuée à basse température permet d'obtenir ce composé (Desi).

4° $Tu^7Az^8O^7$. — On forme cet oxyazoture en même temps que le précédent par fusion du mélange d'anhydride tungstique et de cyanure de potassium à basse température (Desi).

PHOSPHURE DE TUNGSTÈNE $Tu^4P^2 = 798$ (Tu : 92,23; P : 7,76)

Historique. — Les composés binaires du phosphore et du tungstène ont été étudiés pour la première fois par Wright⁽¹⁵⁶⁾; Pelletier⁽¹⁵⁷⁾, dans son mémoire sur la phosphuration des métaux, parle bien d'un phosphure de tungstène, mais il est peu probable que ce soit une combinaison définie; il ne cite du reste aucune analyse, ni aucun caractère de ce composé.

Préparation. — Un mélange d'anhydride tungstique et d'acide phosphorique était placé dans un creuset de charbon et chauffé pendant au moins une heure à la température de fusion du nickel; après refroidissement, la masse retirée du creuset était caverneuse avec des géodes tapissées de très beaux cristaux (Wright).

Propriétés. — C'est un corps cristallisé en prismes à 6 pans, qui ont la couleur de l'acier et sont doués d'un grand éclat métallique. La densité de ce composé est de 5,207 (Wright). Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité; il n'est pas fusible à la température de fusion du manganèse. Chauffé au rouge, au contact de l'air, il est à peine oxydé; mais il brûle avec un vif éclat à la même température, dans un courant d'oxygène; il n'est pas attaqué par les acides ni même par l'eau régale; il se dissout dans le mélange de carbonate et d'azotate alcalin en fusion.

PHOSPHURE DE TUNGSTÈNE $TuP = 215$ (Tu : 85,58; P : 14,41)

Préparation. — Le phosphure TuP s'obtient en mélangeant le biphosphure TuP^2 (une partie) avec du phosphure de cuivre (20 à 30 parties) et en chauffant le tout vers 1200° pendant 3 à 4 heures. Le mélange est placé dans un premier creuset en porcelaine qui est introduit au milieu du noir de fumée dans un creuset de plombagine lui-même disposé dans un creuset de terre. Le culot, obtenu après refroidissement, est traité par l'acide azotique étendu pour isoler le phosphure cristallisé (Ed. Defacqz)⁽¹⁵⁸⁾.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé en prismes, il est gris à reflet métallique. Sa densité est de 8,5.

Chauffé au contact de l'air, ou dans un courant d'oxygène, il donne, au rouge, de l'anhydride tungstique jaune. L'hydrogène n'a aucune action jusqu'à 900° , le chlore l'attaque facilement vers 500° avec formation

⁽¹⁵⁶⁾ WRIGHT. An. Chem. Pharm. Lieb. 79-244-1851. — ⁽¹⁵⁷⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. (1)-13-

d'hexachlorure de tungstène et de chlorure de phosphore. Il est inattaquable par les acides fluorhydrique et chlorhydrique; l'acide azotique l'oxyde lentement à chaud; l'eau régale fluorhydrique de même que l'eau régale chlorhydrique le dissolvent aisément. Les alcalis et les mélanges oxydants ont une action dissolvante très rapide vers leur point de fusion (Ed. Defacqz).

PHOSPHURE DE TUNGSTÈNE $Tu^3P^4 = 676$ (Tu : 81,65 ; P : 18,34)

PRÉPARATION. — Ce composé, isolé par Wright, se prépare par union directe en chauffant au rouge du tungstène métallique, pulvérulent ou non, dans un tube de verre traversé par des vapeurs de phosphore (Wright).

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre d'un gris clair, difficilement oxydable contenant de 18,38 pour 100 à 18,87 pour 100 de phosphore (Wright) ⁽¹⁵⁶⁾.

BIPHOSPHURE DE TUNGSTÈNE $TuP^2 = 246$ (Tu : 74,79 ; P : 25,20)

PRÉPARATION. — L'hydrogène phosphoré gazeux sec réagit sur l'hexachlorure de tungstène pour donner le biphosphure TuP^2 ; la réaction commence vers 200-250°, mais il est nécessaire d'élever la température et de la maintenir entre 450-500° pour obtenir de bons résultats. Le produit qui en résulte contient un peu de phosphore libre qui est éliminé par des lavages au sulfure de carbone, puis finalement séché à 50° et dans le vide (Ed. Defacqz) ⁽¹⁵⁹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Ce biphosphure se présente sous la forme d'une substance solide, noire, à aspect cristallin, d'une densité de 5,8.

Il est insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'essence de térébenthine, etc.; il n'est pas fusible sans décomposition, ne s'oxyde pas à froid au contact de l'air. L'hydrogène ne commence à le réduire que vers 600°; puis cesse vers 900° (il y a formation du phosphure TuP). Les halogènes l'attaquent à des températures croissantes du fluor à l'iode. Vers 450°, il brûle dans l'oxygène avec un vif éclat. Quelques métaux tels que le cuivre, le zinc, l'aluminium, le décomposent complètement vers 1000°. Le phosphure de cuivre n'a qu'une action dissolvante même à 1400°. Les acides fluorhydrique et chlorhydrique, l'acide azotique, l'eau régale, les alcalis et les mélanges oxydants en fusion ont des réactions analogues à celles qui ont été indiquées pour le phosphure TuP (Ed. Defacqz) ⁽¹⁵⁸⁾.

Acides phosphotungstiques. — **Historique.** — Scheibler ⁽¹⁶⁰⁾ qui avait isolé l'acide métatungstique, avait remarqué que le tungstate de sodium, additionné d'acide phosphorique, constituait un réactif très sensible des alcaloïdes; mais comme l'acide métatungstique possède de semblables propriétés, il avait tout d'abord attribué cette réaction à la for-

137-1792. — ⁽¹⁵⁶⁾ Ed. DEFACQZ. C. R. 132-52-1901; An. Ch. Ph. (7)-22-258-1901. — ⁽¹⁵⁹⁾ Ed. DEFACQZ. C. R. 130-915-1900; An. Ch. Ph. 7-22-258-1901. — ⁽¹⁶⁰⁾ SCHEIBLER.

mation de cet acide; il reconnut depuis que cette propriété était due à une des combinaisons complexes que l'acide phosphorique donne avec l'acide tungstique. Ces combinaisons et leurs sels furent étudiés par lui-même et par Zettnow⁽¹⁶¹⁾, W. Gibbs⁽¹⁶²⁾, Sprenger⁽¹⁶³⁾, Kehrmann⁽¹⁶⁴⁾, Péchard⁽¹⁶⁵⁾, Sobolew⁽¹⁶⁶⁾. Scheibler prépare d'abord deux acides à formule complexe et leurs sels de sodium. En reprenant l'étude des combinaisons phosphotungstiques W. Gibbs admet l'existence de 6 séries de composés qui renferment pour une molécule d'acide phosphorique : 24; 22; 20; 18; 16; 14 molécules d'acide tungstique; pour plusieurs de ces séries, les sels seuls sont connus, il n'en a pas isolé l'acide. Sprenger décrit l'acide à 24 molécules d'acide tungstique pour une molécule d'acide phosphorique; Kehrmann celui à 16, et indique sa formule de constitution, puis celui à 18 molécules.

Péchard fait une étude générale de l'action de l'acide phosphorique sur l'acide métatungstique et prépare 4 acides distincts contenant pour une molécule d'acide phosphorique 24; 20; 16; 12 molécules d'acide tungstique; mais c'est sur l'acide à 12 molécules et sur ses sels que se portent principalement ses recherches; les différents hydrates de l'acide à 24 molécules ont fait aussi l'objet d'études particulières (Sobolew)⁽¹⁶⁶⁾.

Préparation. — Quelle que soit leur composition, on les prépare, d'une manière générale :

1° PAR MÉTHODE INDIRECTE, en formant d'abord les phosphotungstates alcalins par l'action d'un phosphate d'un métal alcalin et d'un tungstate neutre ou acide; ou par ébullition de l'hydrate tungstique avec un phosphate de potassium ou de sodium; puis ces phosphotungstates sont transformés en sels de baryum et l'acide est mis en liberté par l'acide sulfurique; ou bien ils sont transformés en sels mercureux, puis décomposés par la quantité théorique d'acide chlorhydrique ou encore : le phosphotungstate de potassium est traité par l'acide fluosilicique; ou le phosphotungstate de sodium subit un traitement identique à celui que Marignac a indiqué pour le silicotungstate de sodium.

2° PAR MÉTHODE DIRECTE qui consiste à faire évaporer dans des conditions convenables un mélange d'acide phosphorique et d'acide métatungstique en proportions déterminées (Péchard)⁽¹⁶⁵⁾.

Propriétés. — Les acides phosphotungstiques sont des solides donnant de beaux cristaux; ils sont efflorescents, ce qui rend difficile le dosage de l'eau dans ces composés. Ils sont très solubles dans l'eau et cette solution est très stable; les réducteurs tels que l'hydrogène sulfuré et le zinc agissent à peine; ils donnent facilement des sels; l'ébullition pro-

Ber. Chem. Gesell. 5-801-1872; B. Soc. Ch. 19-23-1875. — ⁽¹⁶¹⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 130-250-1867. — ⁽¹⁶²⁾ W. GIBBS. Ber. Chem. Gesell. 10-1584-1877; B. Soc. Ch. 30-31-1878; Am. Chem. J. 17-167-1895; B. Soc. Ch. (5)-14-1176-1895. — ⁽¹⁶³⁾ SPRENGER. J. prakt. Chem. (2)-22-418-1880; B. Soc. Ch. (2)-36-221-1881. — ⁽¹⁶⁴⁾ KEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. 20-1805; 20-1811-1887; B. Soc. Ch. 48-502-1887; An. Chem. Pharm. Lieb. 245-45-57-1888; B. Soc. Ch. (3)-2-19-1889. — ⁽¹⁶⁵⁾ PÉCHARD. C. R. 108-1167-1889.

longée avec les alcalis concentrés les dédoublent en tungstate et en phosphate; cette réaction a été employée pour leur analyse.

Ils précipitent les alcaloïdes, l'albumine, mais agissent différemment suivant leur concentration sur les diverses matières albuminoïdes (Schulze, Winterstein) ⁽¹⁶⁷⁾. Ils agissent sur un grand nombre de substances organiques : alcools, éthers, oxydes, éthers-sels, etc..., pour donner des substances très souvent cristallisées (Bøyer et Villiger) ⁽¹⁶⁸⁾.

Classification. — Les savants qui ont étudié ces combinaisons leur ont donné des noms qui sont quelquefois différents pour le même composé, nous les classerons suivant le nombre de molécules d'anhydride tungstique TuO^2 qu'elles contiennent pour une molécule d'anhydride phosphorique P^2O^5 , et en commençant par le nombre le plus élevé.

Acide phosphotungstique à $24TuO^2$. — $P^2O^5, 24TuO^2 + nH^2O$ ou $IP^3PTu^{12}O^{40} + xH^2O$ (*duodéciphosphotungstique*). — **PRÉPARATION.** — 1° On fait bouillir 24 molécules de tungstate neutre avec 2 molécules de phosphate disodique, on acidule par l'acide azotique, puis on précipite par l'azotate mercurieux; cette combinaison, décomposée par l'acide chlorhydrique et évaporée dans le vide donne l'acide à $24TuO^2$ (W. Gibbs) ⁽¹⁶⁹⁾.

2° On met en suspension du tungstate de baryum dans l'eau, puis on ajoute de l'acide phosphorique; le tout est additionné d'acide sulfurique en léger excès que l'on enlève ensuite par l'hydrate de baryum, la solution est ensuite évaporée (Sprenger) ⁽¹⁶⁵⁾, (Brandhorst et Kraut) ⁽¹⁶⁶⁾.

3° Un mélange d'une molécule d'acide phosphorique et de 6 molécules d'acide métatungstique est évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. Le liquide jaunâtre obtenu, abandonné à l'air sec, donne de beaux cristaux d'acide à $24TuO^2$ (Pécharde) ⁽¹⁷⁰⁾.

PROPRIÉTÉS. — Il cristallise suivant les auteurs soit en cubes, en octaèdres ou en rhomboèdres; les acides obtenus diffèrent par leur teneur en eau : 53 suivant Gibbs ^(170 a), 61 suivant Sprenger 55 suivant Brandhorst et Kraut, 59 suivant Pécharde. Ceci tient probablement à ce qu'ils sont efflorescents, et qu'il est assez difficile de doser la quantité d'eau. Suivant Sobolew, cet acide phosphotungstique cristallise soit avec 42, soit avec 36 molécules d'eau.

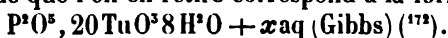
Le premier hydrate se dépose par refroidissement rapide de la solution saturée, il est cubique; le deuxième se dépose par cristallisation à la température de 50°, il est alors rhomboédrique.

Les sels de cet acide s'obtiennent par l'action d'un tungstate sur l'acide phosphorique ou sur un phosphate mélangé d'acide chlorhydrique, azotique ou sulfurique (Kehrmann et Frenckel) ⁽¹⁷¹⁾.

C. R. 109-301-1889; C. R. 110-754-1890; B. Soc. Ch. (3)-3-802-1890. — ⁽¹⁶⁶⁾ SOBOLÉW. Z. anorg. Chem. 12-16-1896. — J. Soc. Ch. russe 28-186-1896; B. Soc. Ch. (3)-16-1501-1614-1896. — ⁽¹⁶⁷⁾ SCHULZE, WINTERSTEIN. Z. ph. Chem. 33-574-1903; B. Soc. Ch. (5)-28-189-1902. — ⁽¹⁶⁸⁾ BØYER et WILLIGER. Ber. Chem. Gesell. 34-2679-2698-1902; B. Soc. Ch. 28-232-1902. — ⁽¹⁶⁹⁾ BRANDHORST et KRAUT. An. Chem. Pharm. Lieb. 249-573-1888; B. Soc. Chem. (3)-3-87-1890. — ⁽¹⁷⁰⁾ PÉCHARDE. C. R. 109-301-1889. — ^(170 a) W. GIBBS. Am. Chem. J. 2-

Acide phosphotungstique à 20TuO³. — P²O⁵20TuO³+62H²O.

— PRÉPARATION. — 1° A un mélange d'une solution d'une molécule de tungstate neutre de sodium et d'une solution d'une molécule de phosphate bisodique, on ajoute de l'acide azotique en excès, il se dépose d'abord un sel de sodium insoluble; puis, par concentration, on obtient de l'azotate de sodium; les eaux mères fournissent ensuite un sel très acide, bien cristallisé, qui a pour composition P²O⁵, 20TuO³Na²O7H²O + 16H²O; l'acide que l'on en retire correspond à la formule



2° Ce composé se prépare comme le précédent, en prenant une molécule d'acide phosphorique pour 5 d'acide métatungstique (Pécharde) (170).

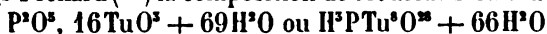
PROPRIÉTÉS. — C'est un corps cristallisé en octaèdres incolores, limpides, brillants (Gibbs), s'effleurissant très rapidement au contact de l'air (Pécharde). Quand il est dissous dans une petite quantité d'eau et soumis à l'évaporation, il donne un composé qui a pour formule P²O⁵20TuO³ + 50H²O (Pécharde).

Acide phosphotungstique à 18TuO³. — 3H²O, P²O⁵, 18TuO³ + 58H²O. — Cet acide peut être retiré de son sel de potassium ou d'ammonium. (Kehrmann) (173).

Acide phosphotungstique à 16TuO³. — P²O⁵, 16TuO³ + nH²O ou H²PTu²O³ + xH²O. — PRÉPARATION. — Ce composé aurait pour formule H²PTu²O³ + 16H²O et est appelé par Kehrmann (174) acide B ou α *anhydrophospholuléotungstique*. — Pour l'obtenir :

1° On traite son sel potassique par l'acide fluosilicique; ou son sel d'argent, par la quantité déterminée d'acide chlorhydrique; ou son sel d'ammonium, par l'eau régale, ou encore on déshydrate l'acide A. (Voir plus loin l'acide A et page 822 les sels de ces acides).

2° D'après Pécharde (170) la composition de cet acide serait la suivante :



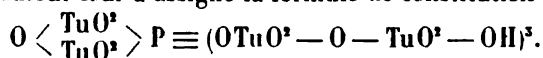
et il s'obtiendrait comme les acides à 24 et à 20 molécules de TuO³ en faisant le mélange d'acide phosphorique et d'acide métatungstique dans les proportions d'une molécule du premier pour 4 molécules du second.

PROPRIÉTÉS. — L'acide de Kehrmann se présente sous la forme de beaux cristaux formés de tables hexagonales, d'un jaune citron, non efflorescents, et fondant à la chaleur de la main dans leur eau de cristallisation; solubles à froid dans 1/8^e de leur poids d'eau. Celui de Pécharde est formé d'octaèdres réguliers incolores.

La solution de cet acide saturée par les carbonates ou par les hydrates métalliques donnent les sels correspondants tous solubles, à l'exception du sel mercurieux; ils sont très stables et difficilement décomposables par les acides forts (Kehrmann).

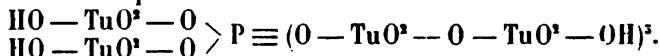
217-1880-1881. — (171) KEHRMANN. Z. anorg. Chem. 1-428-1892; Ber. Chem. Gesell. 24-2527-1891. — (172) W. GIBBS. Ber. Chem. Gesell. 10-1384-1877; B. Soc. Ch. 30 31-1878. — (173) KEHRMANN. Z. anorg. Chem. 4-138-1893. — (174) KEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. 20-1805-

Le même auteur leur a assigné la formule de constitution suivante :



Acide hydrophospholuteotungstique. — Il a pour formule $\text{H}^2\text{PTu}^2\text{O}^{10} + x\text{H}^2\text{O}$; c'est ce composé que Kehrman appelle *Acide A*; il diffère de l'acide précédent ou *Acide B* par une molécule d'eau de constitution en plus. On l'obtient en même temps que l'acide B dans une préparation qui sera indiquée aux sels alcalins de ces acides ou mieux en partant de l'acide précédent ou *Acide B*.

La solution de cet acide est portée à l'ébullition et additionnée de carbonate de potassium jusqu'à décoloration presque entière; on l'acidule fortement par l'acide nitrique, on filtre et l'on ajoute du chlorure de potassium; on a le sel de potassium de l'acide A qu'on transforme en sel d'argent et que l'on décompose par la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique. Cette solution concentrée même à froid perd une molécule d'eau et donne l'acide précédent (Kehrman) ⁽¹⁷⁴⁾. Sa formule de constitution d'après le même auteur serait :



Acide phosphotungstique à 12TuO³. — $\text{P}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^3 + 42\text{H}^2\text{O}$. — C'est ce composé qui est appelé par Péchard acide phosphotrimétatungstique; c'est lui qui le prépara le premier.

PRÉPARATION. — Il se produit quand on évapore à sec au-dessous de 100° un mélange en proportion quelconque d'acide phosphorique et d'acide métatungstique; c'est de tous les acides phosphotungstiques le plus facile à obtenir; il est préférable que l'acide phosphorique soit en excès dans le mélange; les acides repris par l'eau et soumis à l'évaporation donnent l'acide phosphotrimétatungstique; quand au contraire l'acide métatungstique est en excès il se forme en même temps l'acide à 20 TuO³ ou acide phosphopentamétatungstique (Pécharde)⁽¹⁷⁵⁾. Dans le mélange, cet acide peut être facilement séparé de ses constituants par dialyse (Sobolew)⁽¹⁶⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — C'est un corps cristallisé; ses cristaux appartiennent au système triclinique; ils ne s'effleurissent pas ce qui peut le faire distinguer facilement de l'acide à 20 TuO³; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool et n'est pas détruit par les acides à froid; mais il est décomposé à chaud (Pécharde). Sa solubilité et sa conductibilité électrique sont plus faibles que celles de ses constituants (Sobolew).

Les sels s'obtiennent par neutralisation par une base mais un excès d'alcali les détruit pour donner un *tungstate neutre* et un phosphate (Pécharde).

Acide phosphotungstique à 7TuO³. — Cet acide n'a pas été isolé, on ne connaît que ses sels.

Acide hypophosphotungstique. — Cet acide n'a pas été isolé mais son sel de sodium et surtout celui de potassium ont été étudiés par W. Gibbs⁽¹⁷⁶⁾ et ils correspondraient à un acide qui aurait pour formule $18\text{TuO}^3\text{6}(\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^6\text{H})4\text{H}^2\text{O} + n\text{Aq}$.

BIARSÉNIURE DE TUNGSTÈNE $\text{TuAs}^3 = 334$ (Tu : 55,08; As : 44,91)

PRÉPARATION. — Il s'obtient par l'action de l'hydrogène arsénié gazeux sur l'hexachlorure de tungstène pur. La température, maintenue d'abord entre 150-200° est élevée progressivement jusqu'à 350°; on ne doit pas dépasser ce point; la réaction n'est complète qu'après 6,8 ou même 10 heures (Ed. Defacqz)⁽¹⁷⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — C'est une substance noire à aspect cristallin, insoluble dans l'eau, et les différents solvants : benzine, sulfure de carbone, chloroforme. Sa densité à + 18° est de 6,9; elle est inaltérable à l'air à la température ordinaire. Il s'oxyde facilement au rouge sombre en donnant un résidu d'anhydride tungstique jaune. L'hydrogène le réduit à partir de 400°; les acides fluorhydrique et chlorhydrique sont sans action; l'acide azotique et l'eau régale l'oxydent à chaud; l'acide sulfurique est réduit; les alcalis en fusion, ainsi que les mélanges oxydants (chlorate, carbonate et azotate) fondus, donnent du tungstate et de l'arséniate (Ed. Defacqz).

CHLOROARSÉNIURE DE TUNGSTÈNE $\text{Tu}^2\text{AsCl}^6 = 762,05$

(Tu : 48,20; As : 9,84; Cl : 41,86)

PRÉPARATION. — L'hexachlorure de tungstène pur, chauffé en tube scellé, pendant deux heures entre 60° et 75° avec de l'hydrogène arsénié liquéfié donne un composé qui est un chloroarséniure (Ed. Defacqz).

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous la forme de petits cristaux d'un noir bleuté; ils sont très hygroscopiques et se décomposent lentement au contact de l'air. L'eau le détruit; il est insoluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'alcool absolu, l'éther anhydre, etc. Les acides réagissent avec énergie sur ce composé de même que les alcalis en solution (Ed. Defacqz)⁽¹⁷⁸⁾.

Acides arséniotungstiques. — Les acides arséniotungstiques et leurs sels furent étudiés, d'abord par W. Gibbs⁽¹⁷⁹⁾, puis par Fremery⁽¹⁸⁰⁾, et Kehrmann⁽¹⁸¹⁾; ils sont moins connus que les composés phosphotungstiques; nous emploierons la même classification qui nous a servi à présenter les acides phosphotungstiques.

Acide arséniotungstique à 19TuO^3 . — $\text{As}^2\text{O}^519\text{TuO}^3, \text{H}^2\text{O} + x\text{H}^2\text{O}$. — **PRÉPARATION.** — Cet acide se prépare en faisant digérer au bain-marie le tungstate de baryum, mis en suspension dans une solution d'acide arsénique, avec une quantité équivalente d'acide sulfurique; il se forme

Chem. J. 5-361-1884; B. Soc. Ch. 41-618-625-1884. — ⁽¹⁷⁷⁾ ED. DEFACQZ. C. R. 132-138-1901. — ⁽¹⁷⁸⁾ ED. DEFACQZ. An. Ch. Ph. (7)-22-258-1901. — ⁽¹⁷⁹⁾ W. GIBBS. Am. Chem. J.

[ED. DEFACQZ]

une solution jaune d'or qui concentrée dans le vide, abandonne des cristaux d'acide arséniotungstique (Fremery) ⁽¹⁸⁰⁾.

PROPRIÉTÉS. — Il est constitué par des tables hexagonales allongées, inaltérables à l'air; sa solution aqueuse saturée a une densité de 5.279 à 16°. L'analyse en est difficile, les cristaux n'abandonnant pas complètement leur eau mère (Fremery).

Acide arséniotungstique à 16 TuO³. — As³O³, 16 TuO³ + n H²O ou H².AsTu³O²⁸ + 16 H²O. — HISTORIQUE. — C'est l'acide *α anhydroarséniolutéotungstique*, désigné ainsi par Kehrman qui l'a préparé; il est semblable à l'acide phosphotungstique de formule analogue.

PRÉPARATION. — Comme pour l'acide phosphotungstique correspondant, on décompose son sel d'ammonium par l'eau régale (Kehrman). L'acide précédent, préparé par Fremery, ne serait pas d'après Kehrman une combinaison homogène, mais un mélange de deux acides qui aurait une constitution analogue aux acides phosphotungstiques.

PROPRIÉTÉS. — Cet acide cristallise en tables hexagonales jaunes; il donne des sels par la même méthode que celle qui a été employée pour les phosphotungstates correspondants.

Acide arséniotungstique à 6 TuO³. — Ce composé n'a pas été isolé; ses sels de potassium et d'ammonium ont été préparés par W. Gibbs ⁽¹⁸⁵⁾.

Acide arséniotungstique à 3 TuO³. — Lefort a obtenu un composé sodique dans la formule duquel il entre une molécule d'anhydride arsénique pour 3 d'anhydride tungstique; l'acide qui lui correspond n'a pas été décrit.

Acide arséniophosphotungstique. — W. Gibbs a préparé un composé complexe en portant à l'ébullition un phosphotungstate avec de l'anhydride arsénieux.

Combinaisons des oxydes d'antimoine et de tungstène.

— On ne connaît pas encore de composé binaire du tungstène et de l'antimoine. L'oxyde antimonieux Sb³O³ et l'oxyde antimonique Sb⁵O⁵ donnent différentes combinaisons qui se comportent comme des acides correspondants aux acides phospho et arséniotungstiques. L'existence d'un acide antimoniotungstique a été signalée par W. Gibbs ⁽¹⁸²⁾.

— Sb³O³, 6 TuO³ 8 H²O. — C'est une poudre blanche qui résulte de l'action d'une solution saturée chaude d'émétique sur du tritungstate sodique en solution concentrée. Après dessiccation au bain-marie, elle devient jaune paille (Lefort) ⁽¹⁸³⁾.

— Sb⁵O⁵, 5 TuO³ + 4 H²O. — Si l'on opère avec une solution de bitungs-

7-515-1885-1886; Ber. Chem. Gesell. 10-1584-1878. — ⁽¹⁸⁰⁾ FREMERY. Ber. Chem. Gesell. 17-296-1884; B. Soc. Ch. 42-457-1884. — ⁽¹⁸¹⁾ KEHRMAN. An. Chem. Pharm. Lieb. 245-45-57-1888; B. Soc. Ch. 15-2-19-1889. — ⁽¹⁸²⁾ W. GIBBS. Ber. Chem. Gesell. 10-1584-1878; B. Soc. Ch. 30-31-1878. — ⁽¹⁸³⁾ LEFORT. C. R. 87-750-1878. — ⁽¹⁸⁴⁾ HALLOPEAU. C. R. 123-106-

tate de sodium au lieu de tritungstate, il se forme une poudre jaunâtre ourde; elle est notablement soluble dans l'eau sans décomposition (Lefort) ⁽¹⁸³⁾.

— $3\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{TuO}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été isolé et décrit par Hallopeau ⁽¹⁸⁴⁾, sous le nom d'acide antimoniotungstique. Il s'obtient en préparant d'abord l'antimoniotungstate de potassium qui se forme en faisant bouillir, pendant plusieurs heures, l'hydrate antimonique, en excès, avec une solution de paratungstate de potassium; cet antimonotungstate de potassium est transformé en sel d'argent et celui-ci parfaitement lavé est décomposé par l'acide chlorhydrique; si l'on a soin d'éviter un excès de cet acide, la dissolution peut être évaporée dans le vide sans subir de décomposition. Le résidu de l'opération est une masse vitreuse parfaitement limpide. Bien desséché dans le vide, cet acide vitreux n'éprouve aucune perte de poids à 100°; il correspond alors à la formule indiquée plus haut.

Acides tungstovanadiques. — Comme les acides phosphorique et arsénique, l'acide vanadique forme avec l'acide tungstique des acides complexes; ils n'ont été étudiés que par W. Gibbs. Les sels de ces combinaisons se produisent lorsqu'on traite l'acide tungstique par les vanadates alcalins ou les tungstates par l'acide vanadique.

Acide tungstovanadique à 18 TuO³. — $\text{V}^2\text{O}^5 \cdot 18\text{TuO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O} + 50\text{Aq}$. — Gibbs ⁽²⁰⁵⁾, avant d'isoler ce composé, avait déjà signalé l'existence d'un acide tungstovanadique; il a obtenu celui-ci en faisant cristalliser les eaux mères obtenues dans la préparation du composé suivant.

C'est un corps cristallisé en belles aiguilles.

Acide vanadotungstique à 10 TuO³. — $\text{V}^2\text{O}^5 \cdot 10\text{TuO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O} + 16\text{Aq}$. — Il s'obtient par voie sèche en chauffant, au contact de l'air, l'acide tungstique avec du vanadate d'ammonium; et en reprenant la masse par l'acide azotique; la dissolution prend une belle couleur orange et la liqueur acide laisse déposer de beaux cristaux d'un jaune de soufre (Rosenheim) ⁽¹⁸⁵⁾, Friedheim ^(185 bis).

BORURE DE TUNGSTÈNE $\text{B}^2\text{Tu} = 206$ (B: 40,67; Tu: 89,32)

Historique. — C'est le seul composé binaire du bore et du tungstène préparé jusqu'ici. Il a été isolé par A. Tucker et R. Moody ⁽¹⁸⁶⁾.

Préparation. — Un mélange de bore et de tungstène, chauffé au four électrique, donne une combinaison à aspect métallique et à apparence cristalline qui raie le rubis avec facilité (H. Moissan) ⁽¹⁸⁷⁾. En chauffant pendant cinq minutes les deux constituants avec un courant de

1896. — ⁽¹⁸⁵⁾ ROSENHEIM. An. Chem. Pharm. Lieb. **251**-197-1889. — ^(185 a) FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. **23**-4505-1890; B. Soc. Ch. (3)-**5**-24-1891. — ⁽¹⁸⁶⁾ TUCKER et MOODY. J. Chem. Soc. **81**-14-17-1902; B. Soc. Ch. (3)-**28**-559-1902. — ⁽¹⁸⁷⁾ H. MOISSAN. C. R. **123**-15-1896;

175 ampères et de 68 volts, on obtient un produit cassant contenant le bore (A. Tucker et R. Moody) ⁽¹⁸⁶⁾.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé en octaèdres microscopiques : d'une densité de 9,6 et d'une dureté de 8 ; il est peu attaquable par les acides, mais l'est assez facilement par l'eau régale.

Acides borotungstiques. — Les acides borotungstiques et leurs sels ont été découverts et étudiés par D. Klein ⁽¹⁸⁸⁾, toutes ces combinaisons peuvent rentrer dans trois groupes :

1° Dans l'un, une molécule d'anhydride borique se trouve associée à 14 molécules d'anhydride tungstique.

L'acide de ce groupe a été appelé par Klein *acide boroquatordécitungstique* ou plus simplement : *acide borotungstique* ; les sels qui lui correspondent sont les *borotungstates* ;

2° Dans le second, une molécule d'anhydride borique y est associée à 12 molécules d'anhydride tungstique ; l'acide a reçu le nom d'*acide boroduodécitungstique* correspondant aux *boroduodécitungstates* ;

3° Enfin, une molécule d'anhydride borique est combinée à 9 molécules d'anhydride tungstique ; l'acide porte le nom d'*acide tungstoborique* et correspond aux *tungstoborates* ; l'acide et les sels de ce groupe sont les plus nombreux et les mieux étudiés.

D. Klein pense qu'il existe encore un ou deux autres acides borotungstiques.

Acide borotungstique à 14TuO⁵. — Ce composé qui paraît instable à l'état de liberté n'a pu être isolé. Pour obtenir sa dissolution, la méthode consiste à former le borotungstate mercurieux et à le décomposer par l'acide chlorhydrique : ce borotungstate est préparé en partant du borotungstate de sodium qui prend naissance quand on ajoute 1 partie 1/2 d'acide borique cristallisé à la solution bouillante de 1 partie de tungstate neutre de sodium dans l'eau (voir page 829).

Le borotungstate mercurieux, soigneusement lavé par décantation, est traité par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante ; dans le liquide filtré, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter les dernières traces de mercure ; la filtration donne un liquide clair, quelquefois coloré en violet ; il ne peut être concentré par l'action de la chaleur ; chauffé, il se décompose pour donner un précipité d'hydrate tungstique et laisser en solution l'acide à 9TuO⁵ ou acide tungstoborique ; l'évaporation dans le vide le décompose également (D. Klein) ⁽¹⁸⁸⁾.

Borotungstates. — Ils s'obtiennent en partant du borotungstate de sodium ; tous ceux qui ont été préparés sont solubles dans l'eau, sauf le sel mercurieux qui est presque insoluble et celui d'argent qui est peu soluble. Ils cristallisent assez bien par évaporation de leurs solutions ; les acides à froid n'ont pas d'action ; à chaud, il y a formation d'un précipité d'hydrate tungstique et de tungstoborates ; les alcalis et les carbonates

paraissent les décomposer; leur réduction par l'acide chlorhydrique et le zinc est la même que pour les tungstates : coloration bleue (D. Klein).

Acide borotungstique à 12TuO^3 . — *Acide boroduodécitungstique* B^2O^3 , 12TuO^3 , $4\text{H}^2\text{O} + \text{Aq.}$ — En employant la même méthode dont s'est servi Marignac pour l'acide silicotungstique, on peut extraire du borodécitungstate dipotassique un acide; il se décompose en partie par la concentration à chaud en présence d'acide chlorhydrique : il se forme un précipité d'hydrate tungstique et de l'acide tungstoborique (D. Klein).

Boroduodécitungstates. — Il n'a guère été préparé que deux de ces sels : le dipotassique et le potassique barytique; ces deux composés sont plus stables que les borotungstates; ils ne sont décomposés que par l'acide chlorhydrique concentré et par dessiccation à 100° .

Acide borotungstique à 9TuO^3 . — *Acide tungstoborique* B^2O^3 , 9TuO^3 , $2\text{H}^2\text{O} + 22\text{Aq.}$ — Cet acide et ses sels se distinguent des autres combinaisons borotungstiques par leur stabilité qui est très grande.

Préparation. — L'acide tungstoborique peut s'obtenir par différents procédés :

1° Par concentration et évaporation à siccité de la solution contenant l'acide borotungstique; le résidu repris par l'eau dissout l'acide tungstoborique (D. Klein) ⁽¹⁹⁹⁾;

2° Le borotungstate mercurieux, obtenu par double décomposition à chaud entre le borotungstate strontianosodique et l'azotate mercurieux, décomposé par l'acide chlorhydrique donne, après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré, de l'acide tungstoborique (D. Klein);

3° Le tungstoborate de baryum ou le tungstoborate monosodique, traité par le même procédé que précédemment, donne également de l'acide tungstoborique (D. Klein);

4° Le meilleur procédé, le plus simple et le plus rapide, consiste à décomposer le tungstoborate dibarytique par l'acide sulfurique dilué; l'opération peut se faire à chaud à cause de la grande stabilité de l'acide tungstoborique. La solution est filtrée et concentrée par la chaleur; l'évaporation est terminée dans le vide (D. Klein).

Propriétés. — Il cristallise en octaèdres quadratiques basés excessivement voisins de l'octaèdre régulier; les cristaux sont généralement jaunes; ils sont rarement incolores et se conservent très bien à l'air; ils commencent à fondre dans leur eau de cristallisation à 35° , la fusion est complète à 50° .

L'action de la chaleur lui fait perdre son eau de combinaison en même temps qu'il y a perte d'acide borique; c'est une des raisons pour lesquelles il n'a pas été possible de doser directement l'acide borique

C. R. 91-415-1880. — ⁽¹⁹¹⁾ H. MOISSAN. C. R. 123-15-1896. — ⁽¹⁹²⁾ A. RICHER, An. Ch. Ph. (3)-

(D. Klein). Cet acide est très soluble dans l'eau et sa dissolution saturée à une très grande densité.

Il possède, vis-à-vis des alcaloïdes, les mêmes propriétés que l'acide métatungstique (D. Klein).

Tungstoborates. — Ce sont des composés très stables, bien cristallisés et très solubles dans l'eau, à l'exception du sel mercurieux qui est insoluble, du sel d'argent, et de celui de thallium qui sont peu solubles. La densité de leur solution saturée est très grande; celle du composé cadmique atteint 3,281; cette propriété a trouvé son application dans l'analyse mécanique des minerais (D. Klein). Le plus facile à obtenir directement et celui qui sert de point de départ de la préparation des tungstoborates est celui de baryum (dibarytique) (voir page 836).

CARBURE DE TUNGSTÈNE $\text{CTu}^2 = 580$ (C : 3,16; Tu : 96,84)

Historique. — Il a été préparé par H. Moissan ⁽¹⁹¹⁾.

Préparation. — A haute température le tungstène métallique, en contact avec du charbon, se carbure (A. Riche) ⁽¹⁹²⁾; la dissolution du carbone dans le métal augmente avec la température.

Pour préparer ce composé, il suffit de chauffer un mélange intime d'anhydride tungstique et de charbon au four électrique; on prend une quantité de charbon légèrement supérieure à celle indiquée par la réaction : $\text{TuO}_3 + 3\text{C}$; dans le cas contraire, il faudrait prolonger la chauffe, il se formerait du métal qui fondrait, mouillerait le creuset, et c'est celui-ci qui donnerait le carbone nécessaire pour obtenir le carbure. Le courant employé est de 900 ampères sous 50 volts (H. Moissan).

Propriétés. — C'est alors une masse fondue d'un gris de fer. Il est très dur, raie facilement le corindon; sa densité est de 16,06 à +18°.

Il possède les mêmes propriétés chimiques que le métal; les réactions s'effectuent généralement à une température légèrement inférieure; il dissout le carbone à la température du four électrique et l'abandonne par refroidissement sous forme de graphite. C'est le carbure stable à haute température : à celle de la fusion ou même de l'ébullition du tungstène (H. Moissan) ⁽¹⁹¹⁾.

CARBURE DE TUNGSTÈNE $\text{CTu} = 196$ (C : 6,12; Tu : 93,87)

Historique. — Il a été isolé et étudié par P. Williams ⁽¹⁹³⁾.

Préparation. — On l'obtient : 1° en chauffant à un violent feu de forge pendant une heure un mélange d'anhydride tungstique (120 gr.), de coke de pétrole (20 gr.) et de fer (150 gr.), ou en soumettant le même mélange pendant 5 à 6 minutes à la température du four électrique.

Le culot métallique est, après refroidissement, épuisé par l'acide chlor-

26-50-1857. — ⁽¹⁹³⁾ P. WILLIAMS. C. R. 126-1722-1898. — ⁽¹⁹²⁾ VIGOUROUX. C. R. 127-395-1898.

hydrique dilué pour éliminer le fer; le résidu est formé du carbure CTu et de carbures doubles. On les sépare en se basant sur la propriété qu'ils ont d'être magnétiques, tandis que le carbure CTu ne l'est pas. Le produit isolé est ensuite soumis à l'action du chlore, qui n'attaque pas ce carbure, même au rouge sombre; les impuretés plus légères que 3,4 sont éliminées par l'iodure de méthylène (P. Williams).

Propriétés. — C'est une poudre gris de fer formée de cubes à éclat métallique. Ce carbure est très dur et raie le quartz; sa densité est de 15,7 à 18°. Sous l'action de la chaleur, il se décompose en CTu² et carbone; c'est le carbure stable à la température d'ébullition du fer ou de l'alliage fer tungstène, quand celui-ci est en petite quantité (P. Williams).

Les propriétés chimiques sont semblables à celles du carbure précédent; cependant pour l'action des halogènes: chlore, brome, iode, il s'en différencie d'une façon remarquable: il n'est pas attaqué par ces corps simples; le chlore, en particulier, n'a aucune action sur ce carbure à une température supérieure à celle du rouge.

SILICIURE DE TUNGSTÈNE Si³Tu² = 453,2 (Si: 18,79; Tu: 81,20)

Préparation. — Ce composé binaire est le seul de cette série. En chauffant du silicium et du tungstène au four électrique il se forme une combinaison d'aspect métallique ayant une apparence cristalline et assez dure pour rayer le rubis (II. Moissan) ⁽¹⁹¹⁾.

Il a été isolé par Vigouroux ⁽¹⁹⁶⁾ qui l'a obtenu en appliquant la méthode précédente. La masse fondue est suspendue dans l'acide chlorhydrique au 1/10° ou elle sert d'anode; le dépôt est traité par l'eau régale, puis par l'ammoniaque pour dissoudre l'acide tungstique formé, puis par l'acide fluorhydrique pour éliminer la silice; l'iodure de méthylène en sépare les parties les plus légères, entre autre le siliciure de carbone.

Propriétés. — Il est formé de cristaux d'une densité de 10,9; il est fusible au rouge blanc, facilement attaqué par les halogènes. Les acides fluorhydrique, chlorhydrique, azotique n'ont aucune action ni à froid ni à chaud; l'acide chlorhydrique gazeux, même au rouge ne réagit pas; il en est de même de l'eau régale; l'eau régale fluorhydrique le dissout au contraire avec énergie; les mélanges oxydants et les carbonates alcalins fondus le décomposent (Vigouroux). Certaines propriétés font croire qu'il existerait un autre siliciure de tungstène (Vigouroux) ⁽¹⁹⁸⁾.

Acides silicotungstiques. — Ces curieuses combinaisons ont été découvertes par Marignac; elles ont été de sa part l'objet d'un travail minutieux et ont été décrites par lui avec une très grande précision.

Marignac ⁽¹⁹⁶⁾ a reconnu que les tungstates alcalins dissolvent la silice gélatineuse en donnant des composés complexes auxquels correspondent

— ⁽¹⁹⁶⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-3-5-76-1864; C. R. 58-809-1864. — ⁽¹⁹⁷⁾ DRESCHEL. Ber. Chem.

des acides silicotungstiques; il en a isolé trois dans lesquels le rapport des molécules de l'anhydride silicique à celle de l'anhydride tungstique est pour les 2 premiers comme 1 est à 12; pour le 3^e comme 1 est à 10. Ce sont :

L'acide silicoduodécitungstique $\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ ou acide silicotungstique.

L'acide tungstosilicique $12\text{TuO}^2, \text{SiO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$, isomère du précédent.

L'acide silicodécitungstique $\text{SiO}^2, 10\text{TuO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

Les sels d'où l'on isole ces acides s'obtiennent par dissolution de la silice gélatineuse dans les tungstates acides des métaux alcalins; la liqueur qui possédait une réaction acide prend alors une réaction alcaline.

Le sel de potassium du premier de ces acides s'obtient par dissolution de la silice gélatineuse dans le tungstate acide de potassium. Cet acide cristallise très bien ainsi que ses sels.

Le sel d'ammonium du troisième de ces acides se forme de même par dissolution de la silice gélatineuse dans le tungstate acide d'ammonium; cet acide silicodécitungstique est incristallisable ainsi que presque tous ces sels; il est très altérable et il se décompose sous l'action de la chaleur pour donner le deuxième acide ou acide tungstosilicique.

Acide silicotungstique $\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^2, 4\text{H}^2\text{O} + n\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{14}\text{H}^n + n\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — On le retire de son sel de potassium; la solution aqueuse de ce sel est traitée par l'azotate mercurieux; le silicotungstate mercurieux se précipite; après avoir été bien lavé, il est décomposé par la quantité exactement calculée d'acide chlorhydrique; ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur trouble s'éclaircit subitement; un courant peu prolongé d'hydrogène sulfuré précipite dans la solution les dernières traces de mercure. L'évaporation lente de cette solution laisse déposer l'acide en beaux octaèdres quadratiques (Maignac) ⁽¹⁹⁶⁾.

On peut encore l'obtenir en dissolvant le silicotungstate de potassium ou de sodium pur dans une très petite quantité d'eau bouillante, on neutralise la liqueur par l'acide azotique; par refroidissement, il se dépose des cristaux qui sont mis à bouillir avec de la silice; les dissolutions évaporées sont traitées par un grand excès d'acide sulfurique dilué. On agite avec de l'éther et l'on évapore au bain-marie (Dreschel) ⁽¹⁹⁷⁾.

Propriétés. — Les cristaux, formés par évaporation lente de leur solution, sont des octaèdres quadratiques volumineux, brillants, un peu jaunâtres et efflorescents; ils possèdent $29\text{H}^2\text{O}$ de cristallisation. Chauffés ils commencent à fondre à 36° et sont en fusion aqueuse à 53° . Cette dissolution laisse déposer par refroidissement un acide ayant $22\text{H}^2\text{O}$; il est en cristaux présentant l'apparence de cubo-octaèdres inaltérables à l'air. Cet hydrate se forme encore par l'évaporation à l'air d'une dissolution contenant un léger excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

L'acide silicotungstique a $29\text{H}^2\text{O}$, chauffé à 100° perd $25\text{H}^2\text{O}$ et lorsqu'il est maintenu longtemps à 220° il perd encore $6\text{H}^2\text{O}$ dont $2\text{H}^2\text{O}$ de constitution; il ne perd les dernières que vers 550° sans qu'il cesse d'être soluble dans l'eau; au-dessus de cette température, il se décompose en anhydrides tungstique et silicique.

L'acide silicotungstique se dissout à 18° dans 0,104 pour 100 d'eau; cette dissolution a une densité de 2,845; il est également très soluble dans l'alcool; la dissolution alcoolique traitée par son volume d'éther abandonne une couche sirupeuse soluble dans l'eau et contenant, outre l'acide silicotungstique une certaine quantité d'éther; le même produit se forme quand on abandonne des cristaux d'acide silicotungstique dans une atmosphère formée de vapeurs d'éther. L'acide silicotungstique donne encore avec les alcaloïdes des sels peu solubles. Il a été recommandé comme réactif de ces composés [Godefroy (¹⁹⁸), G. Bertrand (¹⁹⁹)].

Silicotungstates. — L'acide silicotungstique agit comme un acide fort; il décompose les carbonates; ses sels sont solubles et cristallisables sauf le sel mercurieux qui est insoluble et ceux de rubidium et de cæsium qui le sont peu; ils ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique même bouillant. Les alcalis les décomposent; le précipité, formé par l'ammoniaque, se redissout à l'ébullition.

Acide tungstosilicique $12\text{TuO}^3, \text{SiO}^2, 4\text{H}^2\text{O} + 20\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Tu}^{12}\text{SiO}^{12}\text{H}^8 + 20\text{H}^2\text{O}$. — Il est isomère du précédent.

Préparation. — L'acide tungstosilicique prend naissance par évaporation à sec, à l'aide de la chaleur, d'une dissolution d'acide silicodécitungstique. Le résidu, repris par l'eau, laisse une petite quantité de silice insoluble et la dissolution filtrée et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse laisse déposer des cristaux d'acide tungstosilicique (Marignac) (¹⁹⁶).

Propriétés. — Il est formé de beaux prismes anorthiques; ils sont déliquescents à l'air humide. Sous l'action de la chaleur, au-dessous de 100° , les cristaux fondent partiellement dans leur eau de cristallisation, puis le tout se boursoufle et se dessèche; à 200° ils se délitent et se réduisent en poudre fine; ils ne contiennent plus que $2\text{H}^2\text{O}$; l'acide tungstosilicique n'est pas décomposé à 500° ; il se redissout dans l'eau et recristallise. Il est soluble dans l'alcool et se conduit, avec l'éther, comme son isomère l'acide silicotungstique.

Tungstosilicates. — L'acide tungstosilicique décompose les carbonates et s'unit aux alcalis en solution pour donner des sels; ils sont très solubles dans l'eau et difficilement cristallisables. La transformation de ces composés isomériques avec les silicotungstates, les uns dans les autres, n'a jamais été observée.

Acide silicodécitungstique $\text{SiO}^2, 10\text{TuO}^3, 4\text{H}^2\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{36}\text{H}^8 + 5\text{H}^2\text{O}$.

C. R. 128-742-1898; B. Soc. Ch. (3)-21-434-1899. — (²⁰⁰) R. LECARME. B. Soc. Ch. 36-17-1881.

[ED. DEFAÇES.]

Préparation. — On prépare d'abord le silicodécitungstate d'ammonium qui se forme en faisant bouillir le paratungstate d'ammonium avec de la silice gélatineuse; par double décomposition, on obtient les silicodécitungstates mercureux ou d'argent qui sont complètement lavés à l'eau froide, puis décomposés par l'acide chlorhydrique en évitant d'en ajouter le moindre excès.

On concentre ensuite la solution dans le vide et à froid. Quand la préparation a été bien exécutée, il se forme une masse sirupeuse puis gommeuse qui se prend en un verre parfaitement limpide et bien desséché et qui, dans le vide, ne perd pas de poids à 100° et conserve toute sa transparence (Marignac).

Propriétés. — Il se présente sous la forme d'une masse vitreuse correspondant à la formule indiquée plus haut. Au contact de l'air, il tombe en déliquescence en produisant un curieux phénomène de décrépitation.

Soumis à l'action de la chaleur, sa solution, évaporée à sec, se transforme en acide tungstosilicique, en même temps qu'elle met en liberté de la silice. Sa solution ne trouble pas les sels de baryum, de calcium, de magnésium, d'aluminium, de plomb, elle donne, avec les sels d'argent un précipité blanc jaunâtre; elle précipite les sels mercureux (Marignac).

Silicodécitungstates. — Ces sels sont très solubles dans l'eau et très instables, difficilement cristallisables. Le sel d'ammonium seul a été obtenu avec des caractères bien définis.

Acide titanotungstique. — D'après R. Lecarme⁽²⁰⁰⁾ l'anhydride titanique jouerait, vis-à-vis des tungstates et de l'anhydride tungstique, le même rôle que l'anhydride silicique; il y aurait formation de composés complexes qui correspondraient aux acides silicotungstiques (acide silicoduoécitungstique et acide silicodécitungstique), mais de semblables combinaisons n'ont pas été isolées.

Quoique l'acide titanique gélatineux se dissolve en petites quantités dans les dissolutions bouillantes des paratungstates alcalins, il paraîtrait n'y avoir aucune combinaison (Hallopeau)⁽²⁰¹⁾.

Acide zirconotungstique. — La zircone gélatineuse se dissout à l'ébullition dans les paratungstates alcalins; il se forme des zirconotungstates analogues aux silicodécitungstates (Hallopeau)⁽²⁰¹⁾, mais l'acide correspondant n'a pas été isolé jusqu'ici.

Tungstate stanneux. — $TuO^4Sn, 6H^2O$ est obtenu en précipitant une solution de chlorure stanneux par le tungstate neutre de sodium (Anthon)⁽²⁰²⁾. C'est une poudre jaune qui brunit sous l'action de la cha-

— (201) HALLOPEAU. *Ann. Ch. Ph.* (7)-19-92-1900. — (202) ANTHON. *J. prakt. Chem.* 9-

leur en se déshydratant. Ce sel est soluble dans la potasse, dans l'acide oxalique, il se dissout lentement dans l'acide phosphorique; l'acide chlorhydrique le décompose en laissant un résidu d'anhydride tungstique partiellement réduit.

Tungstate stannique $9\text{SnO}^2, 15\text{TuO}^2$. — Une solution de chlorure stannique ammoniacal donne dans une solution de tungstate acide d'ammonium un précipité blanc floconneux soluble dans un excès de sel stannique. C'est un précipité amorphe soluble dans l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide phosphorique (Lotz) ⁽²⁰⁴⁾.

Silicotungstate de cæsium $\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^2, 4\text{Cs}^2\text{O}$. — Il se prépare quand on verse une solution d'acide silicotungstique dans une dissolution de chlorure de cæsium. C'est un précipité blanc cristallin. Ce sel, desséché à 100° , possède la formule indiquée. Il est très peu soluble dans l'eau froide, 1 partie se dissout dans 20 000 parties d'eau à 20° et dans 192 à 200 parties d'eau bouillante. Il n'a pu être obtenu en cristaux mesurables (R. Godefroy) ⁽²⁰⁶⁾.

Silicotungstate de rubidium $\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^2, 4\text{Rb}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient comme le précédent; c'est un précipité blanc cristallin; il est plus soluble dans l'eau que celui du cæsium : 1 partie se dissout à 20° dans 145 à 150 parties d'eau et à 100° dans 19 à 20 parties.

Comme le précédent, il n'a pas été obtenu en cristaux mesurables (R. Godefroy) ⁽²⁰⁶⁾.

TUNGSTATE NEUTRE DE POTASSIUM $\text{TuO}^2\text{K}^2 + \text{Aq}$

Préparation. — 1° On prépare facilement le tungstate neutre de potassium en traitant le wolfram pulvérisé ou mieux l'anhydride tungstique par son poids de carbonate de potassium fondu; la masse est reprise par l'eau et soumise à la cristallisation.

2° On fait dissoudre 450 grammes d'anhydride tungstique en poudre dans une dissolution de 400 grammes de carbonate de potassium marquant 45°C et maintenue de 60 à 80° ; il se fait, à chaque addition d'anhydride tungstique un abondant dégagement d'anhydride carbonique. Après filtration et concentration, il se dépose, par refroidissement, du tungstate cristallisé; on fait cristalliser à nouveau pour le séparer du carbonate de potassium (Riche) ⁽²⁰⁷⁾.

3° Par l'ébullition d'une solution de potasse ou de carbonate de potassium en présence d'anhydride tungstique [Marignac ⁽²⁰⁸⁾, Anthon ⁽²⁰⁹⁾].

4° On peut encore transformer le tungstate neutre obtenu par une des méthodes précédentes en paratungstate facile à purifier par cristallisation

341-1836. — ⁽²⁰³⁾ ZETZNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 130-16-240-634-1867. — ⁽²⁰⁴⁾ LOTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 49-91-1854. — ⁽²⁰⁵⁾ W. GIBBS. Am. Chem. J. 7-392-1885-1886. —

et le transformer de nouveau en tungstate neutre par l'addition, en quantité convenable, de potasse pure.

Propriétés. — Suivant son mode de cristallisation, on obtient le tungstate neutre de potassium sous des formes cristallines différentes: anhydre ou hydraté. Quand il cristallise par le refroidissement d'une solution saturée à chaud il est anhydre; quand il provient d'une évaporation lente à basse température, il contient 2 molécules d'eau (Marignac); il a été décrit avec $5H^2O$ (Anthon) et avec $1H^2O$ (Riche).

Le tungstate neutre de potassium est très soluble dans l'eau: dans son poids d'eau froide et la 1/2 de son poids d'eau bouillante. la réaction de sa dissolution est fortement alcaline; il est insoluble dans l'alcool. La chaleur ne le décompose pas, même au rouge, température à laquelle il fond difficilement; quand il est fondu, il peut dissoudre des quantités croissantes d'anhydride tungstique et les mélanges sont d'autant plus fusibles que la quantité d'anhydride ajouté est elle-même plus grande.

Le tungstate neutre anhydre TuO^3K^2 donne des cristaux aciculaires très minces; ils sont déliquescents; sous l'action de la chaleur il conserve toute sa transparence; il décrépite à une température élevée et fond très difficilement au rouge vif. Des cristaux lamellaires accompagnent souvent les cristaux aciculaires, mais ils ont la même composition (Marignac)⁽²⁰⁶⁾.

Le tungstate neutre de potassium hydraté peut renfermer 2 ou $5H^2O$.

$TuO^3K^2, 2H^2O$. — Il provient de l'évaporation de sa solution placée sous une cloche à côté de l'acide sulfurique à une température qui ne dépasse pas 10° . Il est formé de grands cristaux prismatiques ou tabulaires volumineux et brillants; ils présentent un grand nombre de faces qui ont été déterminées par Marignac; ils sont efflorescents dans l'air sec et déliquescents à l'air humide. Riche décrit ce sel comme formé d'aiguilles déliées; il aurait alors 1 molécule d'eau.

$TuO^3K^2, 5H^2O$. — Il serait formé par des prismes hexagonaux incolores; il a été préparé par Anthon⁽²⁰⁹⁾; mais d'après Ullik⁽²¹⁰⁾ ce sel d'Anthon serait un tungstate sodico-potassique.

Paratungstate de potassium $12TuO^3, 5K^2O + 11H^2O$. — C'est ce composé qui a été décrit par Anthon, par Riche⁽²⁰⁷⁾ et par Lefort⁽²¹¹⁾ comme un bitungstate de formule $Tu^2O^7K^2, 3H^2O$.

C'est pour cette classe de corps que Scheibler et Lotz⁽²¹²⁾ avaient indiqué le rapport de 7 mol. de TuO^3 pour 3 mol. M^2O ; ce rapport a du reste des chiffres de composition centésimale qui se rapprochent beaucoup de ceux du rapport 12 mol. de TuO^3 pour $5M^2O$ de Laurent⁽²¹³⁾ et de Marignac⁽²¹⁴⁾.

Préparation. — C'est le sel qui se forme couramment et constamment quand on ajoute un acide quelconque à une solution de tungstate neutre.

Un courant de gaz carbonique, barbotant dans une solution de tung-

(206) GODEFROY. Ber. Chem. Gesell. 9-1563-1876. — (207) RICHE. An. Ch. Ph. (5)-50-49-

state neutre, détermine une précipitation de paratungstate en fines lamelles nacrées (Riche).

De l'acide acétique concentré et froid ajouté jusqu'à réaction acide à une solution également concentrée et froide de tungstate neutre, détermine un précipité blanc caséux d'un tungstate de formule $Tu^2O^7K^2, 2H^2O$ (Lefort) ⁽²¹¹⁾. Ce sel dissous dans l'eau bouillante s'hydrate et laisse déposer, par refroidissement, des lamelles nacrées qui répondent à la composition : $Tu^2O^7K^2, 3H^2O$ (Lefort) ⁽²¹¹⁾. Il serait identique à celui obtenu par Riche par un courant de gaz carbonique.

Sa véritable préparation consiste à fondre le wolfram avec le tiers de son poids de carbonate de potassium, de reprendre la masse par l'eau et de terminer par le procédé de Riche.

Propriétés. — Ce sel est composé de fines lamelles nacrées douces au toucher ou de prismes obliques; il est isomorphe du paratungstate d'ammoniaque (Marignac). Il est peu soluble dans l'eau, mais l'est beaucoup plus dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. La solubilité de ce sel est donnée par des nombres très différents.

1 partie exige pour se dissoudre 45 parties d'eau froide; 15 parties d'eau bouillante (Riche), 100 parties d'eau froide et 8 p. 5 d'eau bouillante (Anthon); à 15° 12 p. 5. Marignac a montré que cette solubilité varie avec la durée de l'ébullition; il est probable que le sel se dédouble lorsqu'on fait bouillir sa dissolution en métatungstate très soluble et tungstate neutre qui ne se recombinent que très lentement pour régénérer le paratungstate peu soluble (Marignac). Il est insoluble dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, le paratungstate se déshydrate, jaunit, puis fond au rouge sombre en un liquide foncé qui prend une structure cristalline par le refroidissement; il s'est dédoublé par la fusion en tungstate neutre et tétradécitungstate presque insoluble dans l'eau et que l'on isole en épuisant la masse: il a pour formule $14TuO^3, 5K^2O$ (V. Knorre) ⁽²¹²⁾.

Tritungstate de potassium $3TuO^3, K^2O + 2H^2O$ ou $Tu^3O^{10}K^2 + 2H^2O$. PRÉPARATION. — Ce composé s'obtient en ajoutant la solution de tungstate neutre dans l'acide acétique bouillant et en opérant en liqueurs concentrées. Le précipité formé est jeté sur un filtre et lavé immédiatement à l'alcool pour éviter la production du métatungstate (Lefort) ⁽²¹⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — Il peut s'obtenir en cristaux formés par des aiguilles déliées ou en prismes. Il est soluble dans 5 à 6 fois son poids d'eau. Par l'ébullition, si elle est prolongée, il se transforme en paratungstate qui se

1857. — ⁽²⁰⁸⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (3)-69-5 et suiv. 1863; C. R. 55-888-1862. — ⁽²⁰⁹⁾ ANTHON (Voy. 202). — ⁽²¹⁰⁾ ULLIK. J. prakt. Chem. 103-147-1868; B. Soc. Ch. 11-50-1869. — ⁽²¹¹⁾ LEFORT. An. Ch. Ph. (5)-9-93-1876; (5)-15-321-1878; (3)-17-470-1879. — ⁽²¹²⁾ LOTZ. An. Ch. Ph. (3)-43-246-1855; An. Chem. Pharm. Lieb. 91-49-1854. — ⁽²¹³⁾ LAURENT. An. Ch. Ph. (3)-21-54-1847. — ⁽²¹⁴⁾ MARIGNAC (Voy. 208). — ⁽²¹⁵⁾ G. VON KNORRE. Ber. Chem. Gesell. 19-819-1886; B. Soc. Ch. 46-52-1886. — ⁽²¹⁶⁾ LEFORT. An. Ch. Ph. (5)-17-

dépose et en tungstate neutre qui reste en dissolution; la solution de ce sel maintenue chaude pendant plusieurs heures le transforme en métatungstate (Lefort).

Pentatungstate de potassium $5\text{TuO}^3, 2\text{K}^2\text{O} + 4\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Tu}^5\text{O}^{17}\text{K}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$. PRÉPARATION. — Une solution concentrée de tungstate neutre versée dans l'acide acétique froid en excès donne un dépôt blanc amorphe qui est lavé à l'alcool faible (Lefort).

PROPRIÉTÉS. — Ce composé est notablement soluble dans l'eau, 1 partie se dissout dans 20 parties d'eau. Sa solution, évaporée spontanément dans un appareil dessiccateur, abandonne des tables prismatiques assez épaisses. L'ébullition le décompose (Lefort) ⁽²¹⁶⁾.

Métatungstates de potassium. — $4\text{TuO}^3, \text{K}^2\text{O} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient en soumettant à l'ébullition une dissolution de tungstate de potassium à laquelle on ajoute de l'hydrate tungstique jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. Par évaporation sur l'acide sulfurique, le métatungstate cristallise en octaèdres brillants et efflorescents (Scheibler) ⁽²¹⁷⁾.

Cette même réaction avait donné à Margueritte un composé auquel il avait attribué la formule suivante : $5\text{TuO}^3\text{K}^2\text{O} + 8\text{H}^2\text{O}$; les cristaux de ce sel sont prismatiques et sa composition centésimale le rapproche beaucoup du composé suivant.

— $4\text{TuO}^3, \text{K}^2\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$. — L'addition de l'alcool à une solution de métatungstate de potassium à $8\text{H}^2\text{O}$ donne un précipité; la chaleur le redissout pour former une solution claire qui, par refroidissement, laisse déposer le métatungstate à $5\text{H}^2\text{O}$ (Marignac).

Une solution de tungstate neutre est portée à l'ébullition avec une quantité d'acide tungstique égale à celle qu'il renferme (Riche) ⁽²¹⁸⁾.

La cristallisation du sel octaédrique contient souvent un sel en fines aiguilles qu'une nouvelle cristallisation transforme en sel octaédrique (Scheibler); les fines aiguilles forment précisément le métatungstate à $5\text{H}^2\text{O}$ (Marignac).

Ce sont des cristaux prismatiques paraissant appartenir au système monoclinique; ils sont très solubles dans l'eau. Ce métatungstate ne diffère du précédent que par la proportion d'eau; il ne s'effleurit pas à la température ordinaire et perd 4 mol. d'eau à 100° (Marignac).

Bronze de tungstène $\text{TuO}^4\text{K}^2, \text{Tu}^2\text{O}^6$ ou $\text{K}^2\text{Tu}^4\text{O}^{12}$. — Cette classe de corps avait été envisagée par Wöhler ⁽²¹⁹⁾ comme des combinaisons du bioxyde de tungstène TuO^2 ; mais, quelques années plus tard, Malaguti ⁽²²⁰⁾ montra que cette conception était inexacte et qu'il fallait considérer ces corps comme des combinaisons d'acide tungstique avec le bioxyde et un alcali, d'où le nom de *tungstates tungstoalcalins* qu'on leur donna en

470-1879. — ⁽²¹⁷⁾ SCHEIBLER. J. prakt. Chem. **30**-204-1860; **33**-273-1861; Ber. Chem. Gesell. **5**-801-1872. — ⁽²¹⁸⁾ A. RICHE. An. Ch. Ph. (3)-**50**-5 et suiv. 1857. — ⁽²¹⁹⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **2**-350-1824; An. Ch. Ph. (2)-**29**-46-1825. — ⁽²²⁰⁾ MALAGUTI. An. Ch. Ph. (2)-**60**-

même temps que celui de *bronzes de tungstène* qui leur fut assigné pour rappeler leurs couleurs éclatantes.

En général on les obtient par la réduction partielle des tungstates acides des métaux alcalins. Le bronze potassique a été isolé par Laurent ⁽²²¹⁾.

Préparation. — On fait passer un courant d'hydrogène sec sur du tungstate acide de potassium chauffé au rouge. La masse saline est reprise par l'eau, elle abandonne du tungstate neutre de potassium qui entre en solution et il reste de petites aiguilles d'un rouge violacé, cuivreux, très foncé et d'un grand éclat, ressemblant à de l'indigo sublimé (Laurent) ⁽²²¹⁾.

L'électrolyse du tungstate acide de potassium fondu donne des cristaux brillants, rouges, de 1 centimètre de long sur 1 millimètre d'épaisseur. Ils auraient une formule différente de la précédente $TuO^2K^2 + 4TuO^2$ (Zettnow) ⁽²²²⁾.

La réduction par l'hydrogène ou le gaz d'éclairage d'un mélange fondu de 1 mol. de potasse et de 3 à 4 mol. d'anhydride tungstique; ou celle obtenue par l'étain sur un semblable mélange ou l'électrolyse d'un mélange fondu de 1 mol. de potasse et de 2 mol. d'anhydride tungstique donne un tungstate tungsto-potassique qui aurait pour formule TuO^2K^2 , $TuO^2_2TuO^2$ ou $K^2Tu^4O^{12}$ (V. Knorre) ⁽²²³⁾.

L'expérience de Laurent a été répétée par Hallopeau ⁽²²⁴⁾, qui a isolé un composé rouge violacé aux reflets cuivreux auquel il assigne la formule $TuO^2K^2TuO^2$, ou $K^2Tu^2O^6$. D'après Knorre et Schäfer ⁽²²⁴⁾ il n'existe que le composé $(TuO^2)^4K^2$ et non les composés $(TuO^2)^3K^2$ et $(TuO^2)^5K^2$ admis par Hallopeau.

Propriétés. — Ce corps se présente en petits prismes de couleur d'un rouge violacé à reflets cuivreux, ressemblant au microscope à des cristaux de permanganate de potassium; leur poussière est bleue (Laurent), leur densité est 7,1 (V. Knorre); ou 7,095 quand ils proviennent de la réduction du tungstate acide par l'hydrogène; ils sont insolubles dans l'eau, dans les acides et les alcalis.

Fluoxytungstates de potassium. — C'est Berzélius qui, le premier, étudia quelques fluoxytungstates. Quand on fait dissoudre les tungstates dans l'acide fluorhydrique en excès et qu'on les soumet longtemps à l'action de cet acide bouillant, on ne parvient à chasser que la moitié de l'oxygène, et les produits obtenus peuvent être considérés comme des combinaisons de tungstates et de fluotungstates (Mari-gnac) ⁽²²⁵⁾; ils sont nommés par lui fluoxytungstates.

Ces sels sont presque tous solubles et cristallisables. Ils s'obtiennent par l'action de l'acide fluorhydrique sur les tungstates ou sur les méta-

271-1835. — ⁽²²¹⁾ LAURENT. An. Ch. Ph. (2)-67-219-1838. — ⁽²²²⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 430-250-1867. — ⁽²²³⁾ G. VON KNORRE. J. prakt. Chem. (2)-27-49-1883; B. Soc. Ch. (2)-44-625-1884. — ⁽²²⁴⁾ HALLOPEAU. C. R. 127-57-1898 et An. Ch. Ph. (7)-19-92-1900. —

tungstates. L'analyse de ces sels est assez difficile, à cause de la présence du fluor (Marignac).

Fluoxytungstate neutre de potassium $TuF^1O^2K^2 + 2H^1O$.

PRÉPARATION. — On le prépare le plus habituellement en traitant un tungstate de potassium quelconque, mais surtout le neutre, par l'acide fluorhydrique. On peut le faire cristalliser plusieurs fois sans aucune altération (Marignac) ⁽²²⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous forme de lamelles nacrées très minces; il est soluble dans l'eau, une partie se dissout dans 17 parties d'eau à 15°. Il est inaltérable à l'air. Chauffé à 100° il perd toute son eau. Au rouge il entre en fusion et se décompose petit à petit; le grillage le convertit à la longue en tungstate neutre (Marignac). Berzélius lui avait assigné la même composition. Il peut être considéré comme résultant de combinaison de l'oxyfluorure de tungstène et du fluorure de potassium $TuF^2O^2, 2KF + 2H^1O$.

Fluoxytungstate acide de potassium $Tu^2F^4O^4K^2 + 2H^1O$.

PRÉPARATION. — On l'obtient en dissolvant le composé précédent dans l'acide fluorhydrique ou en traitant le paratungstate de potassium dans l'acide fluorhydrique en excès (Marignac).

PROPRIÉTÉS. — Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits; ce sel est isomorphe avec le sel correspondant d'ammonium. L'eau le dissocie; on ne peut donc le faire cristalliser qu'en présence d'acide fluorhydrique. Chauffé à 100°, il se déshydrate et se décompose au rouge.

Comme le précédent sa formule de constitution peut être :



Tungstioiodate de potassium $2K^1O, 2TuO^2I^2O^6 + 3H^1O$. —

Ce sel est formé par une addition en quantité calculée d'iode à une solution de tungstate neutre; il se sépare d'abord des plaques brillantes de tungstate ne contenant pas d'iode, puis le tungstioiodate se dépose en aiguilles microscopiques (Blomstrand).

SULFOTUNGSTATE DE POTASSIUM K^2TuS^4

C'est le plus important des sulfures doubles obtenus par Berzélius ⁽²²⁶⁾.

PRÉPARATION. — 1° Il s'obtient en saturant d'hydrogène sulfuré une dissolution de tungstate neutre de potassium (Berzélius).

Ce procédé a l'inconvénient de donner un sulfotungstate contenant toujours du tungstate de potassium et du soufre par suite de l'oxydation de la liqueur.

2° Il se prépare plus facilement en dissolvant à chaud le sulfotungstate d'ammonium dans une dissolution concentrée de sulfhydrate de sulfure de potassium (Corleis) ⁽²²⁹⁾. Si la solution est trop étendue pour qu'elle

^{(228) a} KNORRE et SCHÄFER. Ber. Chem. Gesell. 35-3407-1902. — ⁽²²⁶⁾ MARIGNAC. C. R. 55-888-1862; An. Ch. Ph. (3)-69-5 et suiv. 1865. — ⁽²²⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg.

crystallise, on ajoute de l'alcool qui le précipite; on le redissout de manière à en faire une solution concentrée; il contient comme impureté un peu de sulfotungstate d'ammonium; on peut s'en débarrasser par une nouvelle cristallisation dans le sulfhydrate de sulfure de potassium.

PROPRIÉTÉS. — C'est une substance cristallisée en prismes. Les constantes des cristaux ont été déterminées par Kalkowski; il est anhydre; soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, ne précipite pas par le sulfate de zinc, précipite par le nitrate de mercure (Corleis). Il donne une combinaison avec l'azotate de potassium (Berzélius).

— $K^2TuS^4, KAzO^5$. — Le sulfotungstate de potassium forme avec le nitrate de potassium une combinaison cristallisée (Berzélius). Ce sont de gros cristaux transparents rouge rubis; solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, ils sont anhydres. Traitée par les acides, la solution dégage de l'hydrogène sulfuré. Le sel sec, au contact des acides concentrés, donne des vapeurs nitreuses.

Monosulfotungstate de potassium $TuSO^3K^2 + H^2O$. — Ce composé est un oxysulfotungstate (voir page 789).

PRÉPARATION. — Il se prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de 10 gr. de tungstate neutre dans 5 cc. d'eau, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler. La liqueur filtrée est mélangée avec 4 ou 5 fois son volume d'alcool. Les cristaux obtenus sont lavés à l'alcool et à l'éther (Corleis).

PROPRIÉTÉS. — Cristaux incolores, déliquescents; la dissolution de monosulfotungstate précipite par le sulfate de zinc, et le précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique (Corleis)⁽²²⁹⁾.

Trisulfotungstate de potassium $TuS^5OK^2 + H^2O$. — **PRÉPARATION.** — Il faut employer une dissolution moins concentrée que dans le cas précédent et prolonger l'action de l'hydrogène sulfuré. On fait donc passer ce gaz pendant trois ou quatre heures dans une dissolution contenant 10 gr. de tungstate neutre pour 10 cc. d'eau (Corleis).

PROPRIÉTÉS. — Cristaux quadratiques d'un jaune-citron, ils sont déliquescents à l'air humide et efflorescents à l'air sec; ils sont très solubles dans l'eau. La dissolution donne, avec le sulfate de zinc, un précipité jaune-citron (Corleis)⁽²³⁰⁾. Le sel auquel Berzélius a donné la formule $TuO^2S^3K + Aq$ est peut-être le même composé; la quantité d'eau est la même, quoique les chiffres de Berzélius soient légèrement supérieurs à ceux de la composition centésimale de trisulfotungstate. Le bisulfotungstate n'a pu être reproduit par Corleis.

Phosphotungstates de potassium — $3K^2O, P^2O^5 24TuO^3 + 11H^2O$. — Il s'obtient directement par l'action du phosphate dipotassique sur le tungstate neutre de sodium en présence de l'acide chlorhy-

8-26-1826. — (229) CORLEIS. An. Chem. Pharm. Lieb. 232-244-1886. — (230) KEHRMANN et BÖHM. Z. anorg. Chem. 4-158-1895; 6-386-1894. — (231) KEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. 20-1805-1887; B. Soc. Ch. 48-502-1887; An. Chem. Pharm. Lieb. 245-45 et suiv. 1889; Z.

drique en excès. Ce sont des cristaux grenus peu solubles dans l'eau (W. Gibbs, Kehrman).

— $7K^2O, P^2O^5, 20TuO^3, H^2O + 27 Aq.$ (Gibbs).

— $8K^2O, P^2O^5, 20TuO^3 + 18H^2O.$ — Ces deux composés ont été obtenus par Gibbs en partant d'un sel de soude de cette même série.

— $5K^2O, P^2O^5, 18TuO^3 + 14H^2O.$ — Sel jaune obtenu par Kehrman et Böhm ⁽²³⁰⁾.

— $5K^2O, P^2O^5, 17TuO^3 + 24H^2O.$ — Le sel précédent, traité par le carbonate acide de potassium, donne ce composé (Kehrman et Böhm). L'action de l'acide chlorhydrique étendu régénère à l'ébullition le sel précédent.

— $K^3PTu^2O^{28} + 8H^2O.$ — Ce composé a primitivement été décrit par Kehrman avec $20H^2O.$ Ce sont des prismes raccourcis altérables à l'air, isomorphes avec le sel d'ammonium (Kehrman) ⁽²³¹⁾.

— $4K^2O, 2H^2O, P^2O^5, 16TuO^3 + 18H^2O.$ — Il se prépare par ébullition du paratungstate de sodium avec l'acide phosphorique (W. Gibbs) ⁽²³²⁾.

— $K^2O, P^2O^5, 12TuO^3 + 9H^2O.$ — Ce sont les sels correspondant à l'acide phosphotrimétatungstique de Péchard. On les obtient par l'action de cet acide sur les carbonates ou les bases. (Péchard) ⁽²³³⁾.

Arséniotungstates de potassium $K^2O, As^2O^5, 19TuO^3 + 16H^2O.$

— Il a été préparé en traitant la solution de l'acide correspondant par le nitrate de potassium et en concentrant au bain-marie (Fremery). Cristaux efflorescents.

— $K^2AsTu^2O^{38} + 8H^2O.$ — Il est isomorphe avec le sel d'ammonium correspondant (Kehrman) ⁽²³⁴⁾.

— $3K^2O, As^2O^5, 6TuO^3 + 5H^2O.$ — Ce sel se forme par l'évaporation du mélange du paratungstate et de l'arséniate de potassium (Gibbs) ⁽²³⁵⁾.

— $10K^2O, 4As^2O^5, 21TuO^3 + 26H^2O.$ — Précipité blanc cristallin résultant de l'ébullition de l'anhydride arsénieux avec le paratungstate de sodium, puis en traitant par le chlorure de potassium (W. Gibbs).

Antimonio-tungstates de potassium $6K^2O, 4Sb^2O^5, 12TuO^3 + 25H^2O.$ — Il se dépose par l'ébullition d'un mélange d'une dissolution de tungstate et d'une dissolution d'antimoniate de potassium (Gibbs) ⁽²³⁶⁾.

— $5K^2O, 5Sb^2O^5, 4TuO^3 + 61H^2O.$ — L'ébullition d'une solution de paratungstate de potassium avec un excès d'hydrate antimonique donne cet antimoniotungstate. Ce sont des cristaux prismatiques (Hallopeau) ⁽²³⁷⁾.

Borotungstates de potassium $3K^2O, B^2O^3, 14TuO^3, H^2O, 22H^2O.$

— Ce composé se prépare par double décomposition avec le sel de baryum; il cristallise en fines aiguilles (D. Klein) ⁽²³⁸⁾.

anorg. Chem. 1-432-1892. — ⁽²³¹⁾ W. GIBBS. Am. Chem. J. 7-414-1885-1886. — ⁽²³²⁾ PÉCHARD. C. R. 110-754-1890; B. Soc. Ch. (5)-3-802-1890. — ⁽²³³⁾ W. GIBBS. Am. Chem. J. 7-313-1885-1886. — ⁽²³⁴⁾ HALLOPEAU. C. R. 123-1065-1896. — ⁽²³⁵⁾ ROSENHEIM. An. Chem. Pharm. Lieb. 251-197-1889; B. Soc. Ch. (5)-3-85-1890. — ^(236 a) FRIEDHEIM.

— $2K^2O, B^2O^3, 12TuO^3, 2H^2O + 16Aq.$ — C'est le boroduodécitungstate qui s'obtient en faisant bouillir le pentamétatungstate de potassium avec l'hydrate tungstique (D. Klein).

— $2K^2O, B^2O^3, 9TuO^3 + 13H^2O.$ — Il se prépare en versant, dans 5 litres d'eau bouillante, un mélange de 500 grammes d'acide borique et 500 grammes de paratungstate de potassium. Il se forme en outre des polyborates; le tungstoborate reste dans les eaux mères; il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid et cristallise en aiguilles hexagonales (D. Klein).

Silicotungstates de potassium correspondant à l'acide silicotungstique (*Acide à $12TuO^3$*). — **Sel octopotassique** $SiTu^{12}O^{12}K^8 + 14H^2O.$ — Il s'obtient en ajoutant à de l'eau bouillante, tenant de la silice en suspension, du tungstate acide de potassium jusqu'à ce que le liquide ne se trouble plus sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Les croûtes cristallines qui se déposent sont purifiées par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante. Ces cristaux ont une apparence de cubes, ils possèdent cependant la double réfraction. Ils sont plus solubles à chaud qu'à froid. Chauffé à 100° , ils perdent $10H^2O$ (Marignac)⁽²⁴⁰⁾.

Sel tétrapotassique $SiTu^{12}O^{12}K^4H^4 + 16H^2O.$ — L'acide chlorhydrique en excès réagit sur la solution du sel précédent pour donner ce silicotungstate. Ce sont de beaux cristaux limpides et brillants, ayant la forme d'un prisme hexagonal surmonté d'une pyramide obtuse. Ils sont efflorescents; à 100° ils perdent toute leur eau de cristallisation et une molécule d'eau de constitution. Ils sont très solubles dans l'eau (une p. pour 5 d'eau à 20°) (Marignac)⁽²⁴⁰⁾.

Sel tripotassique $2SiTu^{12}O^{12}K^3H^3 + 25H^2O.$ — La solution du sel octopotassique concentrée, en présence d'un excès d'acide sulfurique, donne un dépôt blanc, puis du sel tétrapotassique; ces deux produits en présence disparaissent tous deux pour former le sel tripotassique. Les cristaux sont inaltérables à l'air. La solution se décompose par concentration en donnant d'abord du sel tétrapotassique, puis du sel tripotassique en petite quantité, enfin de l'acide silicotungstique impur (Marignac).

Silicotungstates de potassium correspondant à l'acide tungstosilicique (*Acide à $12TuO^3$*). — **Sel octopotassique** $Tu^{12}SiO^{12}K^8 + 20H^2O.$ — Ce sont des cristaux prismatiques mal déterminés (Marignac).

Sel tétrapotassique $Tu^{12}SiO^{12}K^4H^4 + 7H^2O.$ — Il a été isolé sous deux variétés: soit en prismes courts, soit en lamelles hexagonales; il est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide (Marignac).

Ber. Chem. Gesell. **23**-1505-1891; B. Soc. Ch. (5)-**5**-28-1891. — ⁽²³⁹⁾ D. KLEIN. B. Soc. Ch. (2)-**36**-205-1881; An. Ch. Ph. (5)-**28**-570 et suiv. 1885. — ⁽²⁴⁰⁾ MARIIGNAC (Voy. **216**). — ⁽²⁴¹⁾ FRIEDHEIM et HENDERSON. Ber. Chem. Gesell. **35**-5242-1902; B. Soc. Ch. (5)-**30**-519-

Silicotungstates de potassium correspondant à l'acide silicodécitungstique. — Sel octopotassique $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{26}\text{K}^8 + 17\text{H}^2\text{O}$. — L'acide silicodécitungstique est neutralisé par une quantité déterminée de carbonate de potassium; la concentration donne différents produits: des lames rhomboïdales qui sont le sel neutre, un sel aciculaire qui est une combinaison de silicotungstate et de silicodécitungstate ($\text{SiTu}^{11}\text{O}^{29}\text{K}^8 + 14\text{H}^2\text{O}$) (Marignac).

Sel tétrapotassique $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{26}\text{K}^4\text{H}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$. — L'addition à la même quantité d'acide de la moitié de la quantité précédente de carbonate de potassium donne une solution, qui, par concentrations successives, laisse déposer finalement le sel tétrapotassique.

Silicovanadiotungstates. $5\text{K}^2\text{O}, \text{SiO}^2, \text{V}^2\text{O}^5, 10\text{TuO}^3 + 22\text{H}^2\text{O}$. — Une dissolution chaude de silicotungstate de potassium a été ajoutée au vanadate de potassium. Ce sont des cristaux d'un brun rouge qui se forment dans la préparation du sel suivant à 9TuO^3 (Friedheim et Henderson) ⁽²¹⁾.

— $7\text{K}^2\text{O}, 2\text{SiO}^2, 3\text{V}^2\text{O}^5, 18\text{TuO}^3 + 42\text{H}^2\text{O}$. — Comme précédemment on chauffe au bain-marie un mélange de silicotungstate de potassium et de vanadate de potassium, puis on ajoute de l'acide acétique. Ce sont des cristaux d'un rouge carmin (Friedheim et Henderson).

— $6\text{K}^2\text{O}, \text{SiO}^2, 3\text{V}^2\text{O}^5, 18\text{TuO}^3 + 51\text{H}^2\text{O}$. — Le sel précédent, redissous dans l'eau, se change en un composé qui est également clinorhombique et rouge carmin (Friedheim et Henderson).

Zirconotungstates de potassium $4\text{K}^2\text{O}, \text{ZrO}^2, 10\text{TuO}^3 + 15\text{H}^2\text{O}$.

— La zircone gélatineuse se dissout dans une solution bouillante de paratungstate de potassium. La solution est évaporée dans le vide, et on fait recristalliser le dépôt. Ce sont des cristaux microscopiques (Hallopeau) ⁽²²⁾.

— $4\text{K}^2\text{O} \cdot 2\text{ZrO}^2 \cdot 10\text{TuO}^3 + 20\text{H}^2\text{O}$. — Les eaux mères, provenant de la cristallisation du sel précédent, laissent déposer celui-ci. Ce sont des cristaux prismatiques (Hallopeau).

Tungstate neutre d'ammonium. — Ce sel n'a pu être isolé; la dissolution d'acide tungstique dans l'ammoniaque perd de l'ammoniaque par concentration et laisse un sel acide.

Tungstates acides d'ammonium. — Toutes les combinaisons qui ont été décrites peuvent se ramener à quatre types en faisant attraction de l'eau de cristallisation.

Tritungstate tétrammonique $2(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 3\text{TuO}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. — On l'appelle sesquitungstate d'ammonium. L'évaporation d'une solution ammoniacale, très concentrée, laisse parfois déposer des cristaux mamelonnés. Il est peu stable et se transforme en paratungstate, soit simplement

1905. — ⁽²²⁾ HALLOPEAU. Ann. Ch. Ph. (7)-19-125-1900; B. Soc. Ch. (5)-15-917-1896. —

au contact de l'eau froide ou au contact de l'air par perte d'ammoniaque (Marignac).

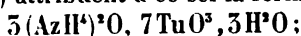
Paratungstate d'ammonium.—*a*) $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 12\text{TuO}^3, 11\text{H}^2\text{O}$. — C'est parmi les tungstates d'ammonium celui qui se forme et que l'on obtient le plus fréquemment. La dissolution d'acide tungstique dans l'ammoniaque ou l'addition d'ammoniaque à une dissolution de métatungstate d'ammonium le laisse déposer par concentration. Il est dimorphe (Laurent): il cristallise en prismes aciculaires ou en prismes aplatis (variété lamellaire); les deux variétés sont peu solubles dans l'eau (Marignac).

α) PARATUNGSTATE ACICULAIRE D'AMMONIUM. — La forme de ce sel n'a pas été nettement déterminée; elle serait très compliquée (Marignac). La formule, établie par Marignac, est : $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 12\text{TuO}^3, 11\text{H}^2\text{O}$; celle donnée par Lotz et Scheibler serait $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 7\text{TuO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$. Les nombres des compositions centésimales sont du reste très voisins.

β) PARATUNGSTATE PRISMATIQUE D'AMMONIUM. — Ce sont des prismes quelquefois très minces et lamellaires.

— *b*) $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 12\text{TuO}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. — C'est celui qui se dépose quand on évapore une dissolution de paratungstate d'ammonium à une température voisine de l'ébullition (Marignac).

Lotz et Scheibler⁽²⁴³⁾ attribuent à ce sel la formule



à la place de celle qui est indiquée plus haut proposée par Laurent et admise par Marignac. Ce sel a été également décrit par Riche. Anthon et Wöhler ont obtenu ce composé en traitant à l'ébullition un tungstate alcalin par du chlorhydrate d'ammoniaque. Par le même procédé, F. Jean⁽²⁴⁴⁾ a isolé le même sel avec $2\text{H}^2\text{O}$.

Le paratungstate d'ammonium a une saveur amère et une réaction faiblement acide; une partie se dissout, à la température de 15° , dans 26 à 28 parties d'eau; il est peu soluble dans une dissolution d'ammoniaque; il est insoluble dans l'alcool. A 160° , il perd 2 molécules d'eau. Le sel à $5\text{H}^2\text{O}$, par dissolution dans l'eau froide et évaporation lente, se transforme en sel à $11\text{H}^2\text{O}$ (Scheibler). Calciné au contact de l'air, il laisse un résidu d'anhydride tungstique d'aspect cristallin.

Tungstate acide d'ammonium $2(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 5\text{TuO}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'appelle encore *Pentatungstate tétrammonique*; c'est celui qui a été nommé par Marignac *tungstate octogonal*. Il se forme quand on fait dissoudre dans l'eau bouillante le paratungstate et que les cristaux se déposent par refroidissement (Marignac). Il cristallise en lamelles octogonales du système triclinique et contient 5 molécules d'eau.

Tungstate acide d'ammonium $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 8\text{TuO}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — On l'appelle aussi *octotungstate hexammonique*. Il a été obtenu une fois

⁽²⁴³⁾ SCHEIBLER. J. prakt. Chem. **83**-275-1861; **80**-204-1860; B. Soc. Ch. IV-256-1862; B. Soc. Ch. III-51-1861. — ⁽²⁴⁴⁾ F. JEAN. C. R. **78**-1436-1874. — ⁽²⁴⁵⁾ MARGUERITE. An. Ch. Ph. (5)-**17**-475-1846; J. Pharm. Ch. (5)-**7**-222-1845. — ⁽²⁴⁶⁾ CORLEIS. An. Chem. Pharm.

par Marignac en faisant cristalliser à nouveau le composé précédent; il est en cristaux lamellaires. Laurent avait déjà signalé un sel qui contenait 9 molécules d'eau $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 8\text{TuO}^5 + 9\text{H}^2\text{O}$.

Métatungstates neutres d'ammonium. 1° — $(\text{AzH}^4)^2\text{O}^5, 4\text{TuO}^5 + 8\text{H}^2\text{O}$. PRÉPARATION. — 1° On l'obtient en maintenant à la température de 250° du paratungstate d'ammonium aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniac; le résidu dissout dans l'eau est mis à cristalliser (Scheibler).

2° En faisant bouillir pendant plusieurs jours une dissolution de tungstate ammonique; il se dépose de l'acide tungstique insoluble et du métatungstate (Margueritte) ⁽²⁴⁵⁾.

3° En ajoutant à une dissolution de tungstate acide d'ammonium quelques gouttes d'acide azotique; on filtre et l'on évapore (Laurent). Il est difficile cependant de séparer le nitrate d'ammonium.

PROPRIÉTÉS. — Ce sont des octaèdres quadratiques difficiles à distinguer des octaèdres réguliers, les cristaux sont transparents, incolores, quelquefois colorés en jaune; il est isomorphe du sel de potassium.

Chauffé il fond dans son eau de cristallisation; à 100° il perd :

12,17	pour 100 d'eau.	(Lotz)
10,95	—	(Riche)
10,84	—	(Marignac)

Il est très soluble dans l'eau : une partie se dissout dans 0,84 d'eau à 15° (Lotz); dans 0,55 d'eau à 45° (Riche); cette solution est presque neutre. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; sa dissolution aqueuse n'est pas précipitée à froid par l'acide chlorhydrique.

Les formules suivantes lui ont été attribuées.

$(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 4\text{TuO}^5 + 8\text{H}^2\text{O}$ (Scheibler) (Marignac).

$(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 4\text{TuO}^5 + 7\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ (Lotz).

$(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 5\text{TuO}^5 + 5\text{H}^2\text{O}$ (Margueritte).

$(\text{AzH}^4)^6\text{H}^5\text{Tu}^2\text{O}^{10}$ (Laurent).

$(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 2\text{TuO}^5, 5\text{H}^2\text{O} + 10\text{H}^2\text{O}$ (Riche).

La principale cause d'erreur provient de ce que le métatungstate d'ammonium dissout facilement l'acide tungstique, et, malgré les cristallisations, il peut en rester une petite quantité en dissolution (Marignac).

2° — $(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 4\text{TuO}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$. — La dissolution chaude du sel précédent est additionnée d'alcool et, par refroidissement, donne le métatungstate à 6 molécules d'eau. Lames rhomboïdales minces; elles perdent 8 pour 100 d'eau à 100° ; la dissolution est neutre.

Métatungstate acide d'ammonium $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{TuO}^5, \text{H}^2\text{O} + 16\text{Aq}$. — La solution de métatungstate neutre, abandonnée à l'évaporation après addition d'acide chlorhydrique, fournit des cristaux incolores et limpides; ils s'effleurissent rapidement à l'air. La dissolution de ce sel

Lieb. 232-244 et suiv. 1886; B. Soc. Ch. 47-190-1887. — ⁽²⁴⁵⁾ FREMERY, Ber. Chem. Gesell. 17-296-1884; B. Soc. Ch. 42-457-1884. — ⁽²⁴⁹⁾ W. GIBBS, Am. Chem. J.

est acide; il est décomposable par l'eau pure et donne du métatungstate neutre.

Métatungstate d'ammonium et azotate d'ammonium $Tu^4O^{15}(AzH^4)^2, AzO^2(AzH^4) + 2H^2O$ (Marignac). — Il s'obtient quand on fait cristalliser un mélange de deux solutions d'azotate d'ammonium en excès et de métatungstate neutre. Ce sont des prismes hexagonaux réguliers, volumineux, qui se décomposent par l'eau.

Fluoxytungstate neutre d'ammonium $TuF^4O^2(AzH^4)^2$. — Il se prépare par la méthode générale: action de l'acide fluorhydrique sur le paratungstate d'ammonium.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, très solubles dans l'eau; chauffé, il se décompose sans fondre; par grillage, il laisse un résidu d'anhydride tungstique. Calciné très rapidement, il donnerait des vapeurs lourdes de fluorure de tungstène. Il ne subit aucune altération à 100°. On pourrait l'écrire $TuF^2O^2, 2(AzH^4)F$.

Fluoxytungstate basique d'ammonium $TuF^3O^3(AzH^4)^2$. — Ce composé se forme quand on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution concentrée du sel précédent. Ce sont des octaèdres réguliers, qui ne se dissolvent pas complètement dans l'eau pure; mais se dissolvent entièrement dans l'eau ammoniacale. Il ne subit aucune altération à 100°; le grillage le transforme en anhydride tungstique.

Fluoxytungstate acide d'ammonium $Tu^3O^4F^6(AzH^4)^2 + 2H^2O$. — Il prend naissance accidentellement quand on traite le paratungstate ammonique par l'acide fluorhydrique. Ce sont des prismes du système orthorhombique. Il se décompose au contact de l'eau; on peut le faire cristalliser en présence d'acide fluorhydrique.

Sulfotungstate d'ammonium $TuS^4(AzH^4)^2$.

PRÉPARATION. — Par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux sur une dissolution concentrée de paratungstate d'ammonium; le sel, peu soluble dans l'eau, se dépose (Berzélius). Pour que la préparation se fasse bien, il faut employer 100 cc. d'ammoniaque de densité 0,94, 20 cc. d'eau et 100 gr. d'acide tungstique hydraté. Les cristaux obtenus sont lavés avec une petite quantité d'eau saturée d'hydrogène sulfuré, puis à l'alcool, à l'éther, et séchés dans le vide sec.

PROPRIÉTÉS. — Les cristaux sont rouge clair (Berzélius), jaune orange (Corleis) ⁽²⁴⁶⁾; ils sont orthorhombiques (H. Vater). Le sulfotungstate est assez stable quand il est sec; à l'air humide il se décompose facilement; il est très peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique en excès précipite de sa dissolution du trisulfure pur.

Bisulfotungstate d'ammonium $TuO^2S^2(AzH^4)^2$. — C'est un

oxysulfotungstate. Il se prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution ammoniacale de tungstate d'ammoniaque. Les cristaux isolés appartiennent au système triclinique et se décomposent facilement quand ils sont humides ou abandonnés à l'air humide; ils sont au contraire très stables quand ils sont secs (Berzélius, Corleis).

Phosphotungstates d'ammonium $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 24\text{TuO}^3, 20\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été préparé par W. Gibbs, puis par Kehrman.

— $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 18\text{TuO}^3, 14\text{H}^2\text{O}$. — Sel jaune, préparé comme le sel de potassium correspondant (Kehrman et Böhn) ⁽²³⁰⁾.

— $(\text{AzH}^4)^2\text{PTu}^6\text{O}^{28} + 8\text{H}^2\text{O}$ ou $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 16\text{TuO}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — S'obtient en ajoutant du sel ammoniac aux combinaisons potassique ou sodique correspondantes.

Ce sont des grands prismes d'apparence anorthique facilement mesurables; il a été décrit aussi comme cristallisant avec 20 molécules d'eau, mais n'en a en réalité que 8; il est isomorphe avec le sel de potassium (Kehrman) ⁽¹⁶⁴⁾.

— $6(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 16\text{TuO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il a été préparé par W. Gibbs en partant du sel de sodium.

— $2(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Sel d'ammonium de l'acide phosphobimétatungstique, qui a été isolé par Péchard ⁽²³³⁾.

Arséniotungstates d'ammonium $4(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{As}^2\text{O}^5, 6\text{TuO}^3, 2\text{H}^2\text{O} + 3\text{Aq}$. — Ce sel prend naissance quand on évapore une solution de paratungstate d'ammonium avec un excès d'arséniate d'ammonium (W. Gibbs) ⁽²³⁷⁾.

— $(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{As}^2\text{O}^5, 19\text{TuO}^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par Fremery ⁽²⁴⁸⁾ par l'action du nitrate d'ammonium sur l'acide arséniotungstique.

Tungstovanadates d'ammonium $4(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{V}^2\text{O}^5, 5\text{TuO}^3 + 11\text{Aq}$. — C'est Gibbs ⁽²⁴⁹⁾ qui, le premier, isola de semblables combinaisons; on mélange une dissolution bouillante de paratungstate d'ammonium avec une dissolution de métavanadate d'ammonium.

— $7(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{V}^2\text{O}^5, 14\text{TuO}^3 + 16\text{Aq}$. — Par la même méthode, Rosenheim a obtenu ce composé.

— $6(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 5\text{V}^2\text{O}^5, 15\text{TuO}^3 + 50\text{H}^2\text{O}$. — Ce tungstovanadate se forme par l'action d'une solution bouillante de tungstate d'ammonium sur l'acide vanadique; ce sont des octaèdres brillants très foncés, modifiés sur les angles (A. Ditte) ^(249 a)

— $8(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 4\text{V}^2\text{O}^5, 16\text{TuO}^3, 9\text{H}^2\text{O} + 4\text{Aq}$. — On le prépare en traitant le paratungstate d'ammonium par l'hydrate vanadique (Rosenheim) ^(249 b).

Borotungstates d'ammonium $9\text{TuO}^3, \text{B}^2\text{O}^3, 2(\text{AzH}^4)^2\text{O} + 18\text{H}^2\text{O}$.

1888. — ^(249 b) ROSENHEIM. An. Chem. Pharm. Lieb. 254-197-1889; B. Soc. Ch. (5) 3-85-1890.

— C'est le tungstoborate d'ammonium; il se présente sous la forme d'octaèdres se confondant presque avec l'octaèdre régulier; il est très efflorescent et perd de l'ammoniaque à 200° (D. Klein) ⁽²³⁹⁾

Silicotungstate d'ammonium $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{26}(\text{AzH}^4)^8 + 16\text{H}^2\text{O}$. — C'est le silicotungstate *octoammonique*. Il s'obtient soit par saturation directe, soit encore par ébullition prolongée du silicodécitungstate d'ammonium (Marignac).

— $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{22}(\text{AzH}^4)^4\text{H}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel acide prend naissance par l'ébullition de la solution du composé précédent avec l'acide chlorhydrique (Marignac).

Tungstosilicate d'ammonium. — Il n'a pas été isolé de sel défini d'ammonium de l'acide tungstosilicique; avec une quantité insuffisante d'alcali, on obtient un sel blanc ressemblant au composé précédent (silicotungstate d'ammonium), avec un excès d'alcali, il se forme du paratungstate et du silicodécitungstate (Marignac).

Silicodécitungstate d'ammonium $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{26}(\text{AzH}^4)^8 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare facilement par l'ébullition de la solution du paratungstate d'ammonium avec la silice gélatineuse; pendant l'ébullition, on ajoute, de temps en temps, une petite quantité d'ammoniaque.

Ce sont des prismes courts orthorhombiques. Ce sel est neutre et très soluble dans l'eau chaude; il perd 4 molécules d'eau à 100°; il donne facilement des sels doubles (Marignac).

Silicovanadiotungstates d'ammonium $3(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{SiO}^2, \text{V}^2\text{O}^5, 10\text{TuO}^3 + 21\text{H}^2\text{O}$. — Par le mélange des 2 composants: silicotungstate d'ammonium (10 parties) et vanadate d'ammonium (une partie), on obtient, en concentrant au bain-marie, de grands cristaux octaédriques d'un rouge brun foncé (Friedheim et Henderson) ⁽²⁴¹⁾.

— $5(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{SiO}^2, \text{V}^2\text{O}^5, 9\text{TuO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Si dans la préparation précédente on n'a pas évaporé à sec, on recueille des cristaux semblables aux précédents, mais de formule légèrement différente (Friedheim et Henderson).

Zirconotungstates d'ammonium $3(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{ZrO}^2, 10\text{TuO}^3, \text{H}^2\text{O} + 13\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare en faisant bouillir une dissolution de paratungstate d'ammonium avec de la zircone gélatineuse en excès. Les cristaux que l'on obtient sont très solubles dans l'eau et faciles à purifier par cristallisations successives; ils ont une réaction acide au tournesol (Hallopeau) ⁽²⁴²⁾.

Stanniphosphotungstate d'ammonium $2(\text{AzH}^4)^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 2\text{SnO}^2, 22\text{TuO}^3 + 15\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient en traitant le phosphotungstate de soude $\text{P}^2\text{O}^5, 24\text{TuO}^3, 2\text{Na}^2\text{O} + 27\text{H}^2\text{O}$ par le chlorure d'étain ammoniacal; c'est un précipité blanc cristallin (Gibbs) ⁽²⁰⁵⁾.

— ⁽²³⁰⁾ F. JEAN. C. R. 84-95-1876; B. Soc. Ch. (2)-25-65-1876. — ^(230 a) B. FRANZ. J. prakt. Chem. (n. s.) 4-258-1871; B. Soc. Ch. (2)-16-358-1871. — ⁽²³¹⁾ LEFORT. An. Ch. Ph. (5)-93-9-

TUNGSTATE NEUTRE DE SODIUM $TuO^4Na^2 + 2H^2O$

PRÉPARATION. — On suit la même méthode que pour la préparation du tungstate de potassium; ou bien on attaque le wolfram par le carbonate de sodium; on emploie encore le procédé de F. Jean⁽²⁵⁰⁾. Pour l'avoir pur, il est préférable de le transformer en paratungstate, de purifier ce dernier sel par cristallisation et de le retransformer ensuite en tungstate neutre.

PROPRIÉTÉS. — Il cristallise en lames orthorhombiques nacrées très-minces, dont la forme a été déterminée par Rammelsberg et par Marignac. Il a une saveur amère et possède une réaction alcaline. Il est inaltérable à l'air; soluble dans l'eau froide, il est plus soluble dans l'eau chaude. Les densités de ses solutions aqueuses ont été déterminées par B. Franz^(250 a); il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de ses solutions aqueuses. Sous l'action de la chaleur, à 200°, il perd son eau et devient opaque, il fond au rouge. L'acide acétique, ajouté à sa solution aqueuse, a des réactions analogues à celles qu'il a données avec le tungstate de potassium: il y a formation de sels acides (Lefort). L'acide tartrique et l'acide citrique forment des combinaisons (Lefort)⁽²⁵¹⁾. Le zinc a une action à peu près nulle sur le tungstate de sodium fondu (Hallopeau^(251 a)). L'emploi du tungstate de sodium a été préconisé comme mordant, et recommandé comme apprêt ignifuge pour les étoffes (Oppenheim et Nersman)^(251 b).

Paratungstates de sodium. — Les paratungstates de sodium, différemment hydratés, se préparent en appliquant les méthodes qui ont été déjà indiquées au sel de potassium correspondant et aux généralités sur les tungstates.

— $12TuO^3, 5Na^2O + 28H^2O$ ou $Tu^{12}O^{31}Na^{10} + 28H^2O$. — Ce sont les beaux cristaux obtenus par concentration lorsque la cristallisation se fait à froid; ce sont des prismes obliques souvent aplatis et offrant l'aspect de tables hexagonales, ou même de prismes quadrangulaires terminés par un pointement à 4 pans (Marignac). Leur forme a été également déterminée par Scheibler. La formule, indiquée plus haut, est celle de Marignac et de Laurent; Lotz, Scheibler et Forcher⁽²⁵²⁾ lui ont assigné la formule suivante: $7TuO^3, 5Na^2O + 16H^2O$, comme à tous les paratungstates.

Sa densité est de 3,897 à 14°. Il perd à 100° 21 molécules d'H²O, ce qui correspond à 10,5 pour 100; la perte totale est de 15,96 pour 100: il reste entièrement soluble. Sa densité est alors de 5,49. Il est fusible et la masse fondue se dédouble sous l'action de l'eau en une partie soluble et une partie insoluble; Scheibler et Marignac ne leur assignent pas la même composition. Ce paratungstate de sodium hydraté exige environ douze fois son poids d'eau froide pour se dissoudre; mais, à

1876; B. Soc. Ch. (2)-27-567-1877. — ^(251 a) HALLOPEAU. C. R. 139-283-1904; B. Soc. Ch.

l'ébullition, il subit diverses transformations [Marignac, V. Knorre⁽²⁵⁵⁾]. Le zinc réagit sur ce paratungstate fondu pour donner le bronze jaune de Wöhler et du tungstate neutre de zinc; quelquefois il se forme un peu de tungstène (Hallopeau)^(251 a).

— $12\text{TuO}^3, 5\text{Na}^2\text{O} + 25\text{H}^2\text{O}$. — Ce sont les cristaux qui se déposent quand la cristallisation a lieu vers $60^\circ\text{-}80^\circ$. Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques aplatis suivant l'une des faces du prisme. Chauffés à 100° , ils perdent 18 molécules d' H^2O (9,15 pour 100) (Marignac)⁽¹⁹⁶⁻²⁰⁸⁾.

— $12\text{TuO}^3, 5\text{Na}^2\text{O} + 21\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme quand la cristallisation se fait vers 100° . Ce sont des octaèdres obliques non symétriques du système triclinique qui perdent 15 molécules d' H^2O à 100° (Marignac).

Tungstates acides de sodium $7\text{TuO}^3, 5\text{Na}^2\text{O} + 21\text{H}^2\text{O}$. — C'est un des sels qui se dépose d'une solution de paratungstate de sodium modifiée par l'ébullition. Quand on le redissout dans l'eau, il se convertit en paratungstate. A 100° , il perd $17\text{H}^2\text{O}$ (Marignac).

— $7\text{TuO}^3, 5\text{Na}^2\text{O} + 16\text{H}^2\text{O}$. — Ce tungstate a été obtenu par la cristallisation d'une solution de paratungstate, renfermant du carbonate de sodium (Marignac). Forcher⁽²⁵⁴⁾, dans des conditions analogues, a isolé un composé ayant $15\text{H}^2\text{O}$ au lieu de 16. Il perd 12 molécules d' H^2O à 100° ; redissous dans l'eau, il donne le paratungstate.

— $5\text{TuO}^3, 2\text{Na}^2\text{O} + 11\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été trouvé par Marignac au milieu de cristaux de paratungstate, mais il n'a pu le reproduire à volonté; il a été décrit par Lefort comme *tungstate acide de sodium intermédiaire*; il le préparait en traitant le tungstate de sodium par l'acide acétique dans des conditions déterminées.

Bitungstate de sodium $2\text{TuO}^3, \text{Na}^2\text{O}$. — Forcher l'a obtenu anhydre en fondant une molécule de tungstate neutre avec une molécule d'anhydride tungstique;

— $2\text{TuO}^3, \text{Na}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel à 2 molécules d'eau est une poudre cristalline qui se précipite par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de tungstate neutre (Rammelsberg)⁽²⁵⁵⁾;

— $2\text{TuO}^3, \text{Na}^2\text{O}, 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par Lefort⁽²¹¹⁾ par l'addition d'une demi-molécule d'acide acétique à une dissolution de une molécule de tungstate neutre. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 15 parties.

Tritungstate de sodium $5\text{TuO}, 5\text{Na}^2\text{O} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme quand on verse goutte à goutte une solution concentrée de bitungstate dans l'acide acétique cristallisable étendu de son poids d'eau et bouillant (Lefort). Il a été également préparé par V. Knorre.

Hexatungstate de sodium $6\text{TuO}^3, \text{Na}^2\text{O} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Il a été obtenu par l'ébullition prolongée de l'acide tungstique avec le paratungstate de sodium par Marignac.

(5)-31-1054-1904. — (251 b) OPPENHEIM et NERSMAN. Diction. Würtz 3-525-1882. — (252) FORCHER. J. prakt. Chem. 86-227-1862; B. Soc. Ch. V-107-1865. — (255) G. VON KNORRE. Ber. Chem.

Octotungstate de sodium $8\text{TuO}^3, \text{Na}^2\text{O} + 12\text{H}^2\text{O}$. — Une solution de métatungstate de sodium additionnée d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique donne, par concentration, des cristaux clinorhombiques de ce sel (Ullik) ⁽²⁵⁶⁾; le métatungstate sodique, fondu au rouge, puis repris par l'eau, laisse un résidu d'octotungstate (V. Knorre) ⁽²⁵⁵⁾.

Métatungstate de sodium $4\text{TuO}^3, \text{Na}^2\text{O} + 10\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Tu}^4\text{O}^{12}\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. — **PRÉPARATION.** — Il s'obtient par la méthode générale de préparation de ces composés : ébullition prolongée du paratungstate avec un excès d'hydrate tungstique (Scheibler, Margueritte).

PROPRIÉTÉS. — Ce sont de beaux cristaux octaédriques, probablement réguliers, pouvant atteindre de grandes dimensions; très efflorescents: leur densité est de 3,84; il est très soluble dans l'eau: une partie d'eau froide dissout 10,69 parties de sel; l'eau bouillante le dissout en toutes proportions. Il se déshydrate complètement sous l'action de la chaleur (Scheibler, Marignac, Forcher). Margueritte a décrit un sel renfermant 4 mol. d'eau. Le métatungstate de sodium à 10 mol. d'eau est isomorphe avec celui de manganèse, de cadmium à 10 mol. d'H²O et avec celui d'ammonium à 8 mol. d'H²O (Wyrouboff) ⁽²⁵⁸⁾.

BRONZES DE TUNGSTÈNE SODIQUES

Il a déjà été dit, à propos des bronzes potassiques, quelles étaient les combinaisons qu'il fallait comprendre sous ce nom. Ce sont des produits de réduction des tungstates alcalins.

Les bronzes sodiques ont surtout été étudiés par : Wöhler ⁽²¹⁹⁾ qui, en 1825, prépara le premier de ces composés; par Malaguti, Scheibler ⁽²⁵⁹⁾, Zettnow ⁽²⁶⁰⁾, Wright ⁽²⁶¹⁾, G. V. Knorre ⁽²⁶²⁾, Philipp et Schwebel ⁽²⁶³⁾, puis J. Philipp ⁽²⁶⁴⁾. Ils sont utilisés dans l'industrie des papiers peints et présentent toutes les colorations et l'éclat métallique.

Préparation. — 1° Le tungstate neutre de sodium fondu dissout facilement l'anhydride tungstique, la masse obtenue est réduite par l'hydrogène au rouge sombre (Wöhler) ⁽²¹⁹⁾.

2° Par électrolyse du tungstate acide de sodium (Zettnow) (Scheibler) ⁽²⁵⁹⁾.

3° En plongeant une lame de fer dans du tungstate acide de sodium fondu (Zettnow) ⁽²²²⁾.

4° Réduction du tungstate acide de sodium fondu par l'étain (Wright) ⁽²⁶¹⁾.

Propriétés. — Ces composés ont une couleur éclatante; ils sont d'un jaune d'or, rouge pourpre et bleu, à reflets cuivrés; ces couleurs sont dif-

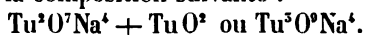
Gesell. 19-819-1886; B. Soc. Ch. 46-52-1886. — ⁽²⁵⁴⁾ FORCHER (Voy. 252). — ⁽²⁵⁵⁾ RAMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 94-514-1855. — ⁽²⁵⁶⁾ ULLIK. J. prakt. Chem. 103-147-1868; B. Soc. Ch. 41-50-1869. — ⁽²⁵⁸⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. 45-65 et suiv. 1892; B. Soc. Ch. (5)-7-661-1892. — ⁽²⁵⁹⁾ SCHEIBLER (Voy. 245). — ⁽²⁶⁰⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem.

férentes suivant leur mode de production, il en est de même de leur composition. Ils résistent à presque tous les agents chimiques; ni l'acide azotique, ni l'acide sulfurique, ni l'eau régale ne les attaquent; l'oxygène, le soufre, le chlore réagissent, mais à une température élevée; l'acide fluorhydrique les dissout assez facilement; l'acétate ou l'azotate d'argent ammoniacal les décompose; il se sépare une quantité d'argent métallique correspondant à la proportion du bioxyde de tungstène contenu dans le produit; tandis qu'il reste du tungstate alcalin en dissolution. Cette réaction a servi à Philipp et Schwebel pour analyser ces composés.

Classification. — J. Philipp a préparé les bronzes, obtenus par les nombreux savants qui s'en étaient occupés, en employant la méthode de Wright; les produits obtenus ont les couleurs déjà indiquées : jaune d'or ou orangé, rouge pourpre et bleu; la nature du produit dépend de l'acidité du tungstate employé, de la quantité d'étain, de la température et de la durée de la chauffe.

Il admet l'existence de 4 combinaisons : TuO^2Na^2 (réduction totale); $TuO^2Na^2 + TuO^2$; $TuO^2Na^2 + TuO^2, TuO^2$; $TuO^2Na^2 + TuO^2, 5TuO^2$; qu'elles soient seules ou combinées entre elles, elles donnent les diverses variétés de bronzes; on peut du reste passer de l'une à l'autre. Le bronze pourpre ou le bronze bleu fondu avec du tungstate *neutre* sera converti en bronze jaune par soustraction d'anhydride tungstique; inversement, les bronzes jaunes seront transformés en bronzes rouges ou bleus par fusion avec du tungstate acide de sodium (J. Philipp).

Bronze jaune. — Il a été préparé par Wöhler, par Malaguti, par Zettnow et Wright. On l'obtient en ajoutant 50 grammes d'étain à 60 et 80 grammes de tritungstate de sodium fondu et en purifiant le produit obtenu; il répond à la composition suivante :



Cristaux cubiques $D = 6.617$ (Wright) ⁽²⁶¹⁾.

La variété *jaune rouge* aurait pour formule $Tu^3O^{14}Na^4 + 2TuO^2$ ou $Tu^5O^{15}Na^4$. Ce sont des cristaux cubiques.

Bronze rouge pourpre. — Il a été d'abord obtenu par Wright. On fond une molécule de carbonate de sodium avec 3 molécules d'anhydride tungstique et 20 grammes d'étain (J. Philipp) ⁽²⁶⁴⁾. Il répond à la formule $Tu^2O^5Na^2 + TuO^2$ ou $Tu^3O^9Na^2$, cristallisé dans le système cubique.

Bronze bleu. — C'est Scheibler qui l'obtint le premier; il a été préparé à nouveau par Philipp et Schwebel. Sa composition est : $Tu^4O^{15}Na^2 + TuO^2$ ou $Tu^5O^{15}Na^2$. Il cristallise en prismes.

D'après Hallopeau ⁽²⁶⁵⁾, les formules de J. Philipp représentant les variétés jaune et jaune rouge n'ont aucune espèce de vraisemblance.

Bronze sodico-potassique. — Par électrolyse au rouge sombre d'un

Pogg. 130-16-240-654-1867; Z. für Chem. 3-282-1867; B. Soc. Ch. 8-174-1867. — ⁽²⁶¹⁾ WRIGHT. An. Chem. Pharm. Lieb. 79-221-1851. — ⁽²⁶²⁾ G. von KNORRE. J. prakt. Chem. (2)-27-49 et suiv. 1883. — ⁽²⁶³⁾ J. PHILIPP et SCHWEBEL. Ber. Chem. Gesell. 12-2254-1879;

mélange à molécules égales de paratungstate de potassium et de paratungstate de sodium, il se forme des prismes quadratiques d'un rouge pourpre foncé de composition : $5\text{Tu}^4\text{O}^{12}\text{K}^2 + 2\text{Tu}^3\text{O}^{12}\text{Na}^4$, ou des cristaux d'un rouge plus foncé de formule : $5\text{Tu}^4\text{O}^{12}\text{K}^2 + 2\text{Tu}^3\text{O}^{12}\text{Na}^2$ (Feit)⁽²⁶⁷⁾. (G. V. Knorre).

Pertungstates de sodium. — Ces composés ont été obtenus par l'action de l'eau oxygénée à basse température sur le paratungstate de sodium. On a décrit $2\text{TuO}^4, 3\text{Na}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}^2, 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{TuO}^4, \text{Na}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}^2$ (266).

Fluoxytungstate neutre de sodium $\text{TuF}^4\text{O}^2\text{Na}^2$. — Ce composé a été isolé par Berzélius; c'est le seul sel que Marignac ait pu obtenir en dissolvant dans l'acide fluorhydrique, soit le tungstate neutre, soit le paratungstate de sodium.

Les cristaux ont l'aspect de petits octaèdres basés qui sont probablement des prismes rhomboïdaux obliques. Ce composé fond facilement au rouge naissant dans un creuset fermé et sans se décomposer. Calciné plus fortement au contact de l'air, par suite de décomposition et de réoxydation, il ne reste finalement que du tungstate neutre de sodium.

Sulfotungstate de sodium TuS^4Na^2 . — PRÉPARATION. — Cette combinaison a été primitivement préparée par Berzélius; Corleis l'obtient par double décomposition entre le sulfotungstate d'ammonium et le sulfhydrate de sulfure de sodium; les cristaux étaient purifiés par une nouvelle cristallisation dans le sulfhydrate de sulfure.

PROPRIÉTÉS. — Ce sont des cristaux de forme analogue à ceux du sel de potassium correspondant; ils sont beaucoup plus déliquescents.

Phosphotungstates de sodium $2\text{Na}^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 24\text{TuO}^3 + 27\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en traitant une solution de phosphate disodique par une solution de tungstate neutre de sodium en présence d'acide chlorhydrique; le résidu, obtenu par évaporation à siccité, est traité pour isoler ce composé à l'état pur; c'est un sel soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans une solution de chlorure de sodium [Brandhorst et Kraut, Gibbs⁽¹⁷²⁾, Kehrman].

— $5\text{Na}^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 24\text{TuO}^3 + 22\text{H}^2\text{O}$. — On emploie la même réaction que précédemment en partant de proportions moléculaires. Poudre cristalline, incolore, transparente [Brandhorst et Kraut, Kehrman et Freinkel⁽²⁶⁸⁾].

— $\text{Na}^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 20\text{TuO}^3 + 16\text{H}^2\text{O}$. — C'est de ce composé que Gibbs est parti pour préparer les sels à 20 mol. TuO^3 et l'acide phosphotungstique à 20 mol. TuO^3 . (Voir page 797.)

— $\text{Na}^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 20\text{TuO}^3 + 21\text{H}^2\text{O}$. — Il a été préparé par W. Gibbs; ce sont des prismes blancs.

— $2\text{Na}^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. — Il a été obtenu par Péchard en

B. Soc. Ch. 34-555-1880. — (264) J. PHILIPP. Ber. Chem. Gesell. 15-490-1882; B. Soc. Ch. 38-255-1882. — (265) HALLOPEAU. An. Ch. Ph. (7)-19-92-1900; C. R. 139-285-1904. — (266) FEIT. Ber. Chem. Gesell. 21-155-1888; B. Soc. Ch. (2)-49-629-1888. — (267) MELNORF

appliquant la méthode générale qu'il a indiquée : action de l'acide phosphotungstique correspondant sur le carbonate.

— $5\text{Na}^2\text{O}, 2\text{P}^2\text{O}^5, 14\text{TuO}^3 + 42\text{H}^2\text{O}$. — Par l'ébullition du paratungstate de sodium avec la 1,2 de son poids d'acide phosphorique, il se forme des prismes ayant cette formule (Gibbs).

— $5\text{Na}^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5, 7\text{TuO}^3 + x\text{H}^2\text{O}$. — Par l'ébullition du tungstate neutre de sodium avec un léger excès d'acide phosphorique [Kehrmann, Gibbs].

Vanadiotungstate de sodium $8\text{Na}^2\text{O}, 4\text{V}^2\text{O}^5, 16\text{TuO}^3, 9\text{H}^2\text{O} + 48\text{Aq}$. — On obtient ce sel par l'action du tungstate acide de sodium sur l'hydrate vanadique (Rosenheim) ou en mélangeant molécule à molécule une solution de paratungstate de sodium et une solution de trivanadate de sodium (Friedheim) ⁽²⁴⁾.

Borotungstate de sodium $2\text{Na}^2\text{O}, \text{B}^2\text{O}^3, 14\text{TuO}^3, 4\text{H}^2\text{O} + 25\text{Aq}$. — PRÉPARATION. — C'est le sel qui sert à la préparation de tous les autres borotungstates. On ajoute 1 partie 1/2 d'acide borique cristallisé à 1 partie de tungstate neutre de sodium dans l'eau. Des polyborates sodiques se déposent d'abord par refroidissement; puis, par concentration, il s'en dépose de nouveau, et finalement l'eau mère très dense, par concentration dans le vide, donne un dépôt cristallin. L'addition d'acide chlorhydrique à l'eau mère très concentrée fournit également un dépôt cristallin qui, redissout dans l'eau, donne par concentration dans le vide de magnifiques cristaux (D. Klein).

PROPRIÉTÉS. — Ce sont des prismes hexagonaux bipyramidés qui perdent 25 m. H^2O à 100° , et le reste au rouge (D. Klein).

Tungstoborates de sodium. — a) $9\text{TuO}^3, \text{B}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O} + 25\text{Aq}$. — Ce sont des octaèdres basés très voisins de l'octaèdre régulier. La solution saturée à 19° renferme 84 parties de sel; cette solution a une densité de 2,48 (D. Klein).

— b) $9\text{TuO}^3, \text{B}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O} + 11\text{Aq}$. — Prismes clinorhombiques très solubles dans l'eau. La solution saturée a une densité de 2,7 (D. Klein).

Silicotungstate octosodique $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{42}\text{Na}^8 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare comme le sel potassique correspondant. Sa solution saturée à 19° a une densité de 5,05 (Marignac).

Silicotungstate tétrasodique $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{42}\text{Na}^4\text{H}^4 + x\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme par addition d'acide chlorhydrique à la solution du sel précédent.

Quand il cristallise entre 50° - 60° , il contient 11 H^2O , à froid il en contient 18; ses cristaux sont efflorescents.

Il se combine à l'azotate de sodium pour former $5\text{SiTu}^{12}\text{O}^{42}\text{Na}^4\text{H}^4 + 4\text{AzO}^2\text{Na} + 59\text{H}^2\text{O}$ (Marignac).

Silicotungstate disodique. $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{42}\text{Na}^2\text{H}^6 + 14\text{H}^2\text{O}$. — La solution du sel précédent, traitée par l'acide sulfurique, laisse déposer,

et PISSARJEWSKY. J. Soc. Ch. russ. 30-479 et suiv. 1898; B. Soc. Ch. (5)-22-9-1899. —

[ED DEFACCS.]

par concentration, le sel disodique. Ce sont des prismes anorthiques (Marignac).

Tungstosilicate tétrasodique $Tu^{12}SiO^{12}Na^4H^4 + 10H^2O$. — Quand la solution de ce sel tétrasodique est additionnée de carbonate de sodium pour former le composé octosodique, elle donne, par concentration, une masse mielleuse. Le sel tétrasodique forme des cristaux volumineux de rhomboédres voisins du cube (Marignac).

Paratungstates sodico-potassiques. — Quand on fait cristalliser des dissolutions des deux paratungstates, en proportions à peu près équivalentes, il se dépose successivement : 1° du paratungstate de potassium; 2° un premier sel double; 3° un deuxième; 4° du paratungstate de sodium.

a) $12TuO^3, Na^2O, 4K^2O + 15H^2O$ ou $Tu^{12}O^{12}Na^2K^4 + 15H^2O$. — C'est le premier sel double qui se dépose; ce sont des petits cristaux en lames.

b) $12TuO^3, 5\left(\frac{5}{11}K^2O; \frac{5}{11}Na^2O\right) + 25H^2O$. — C'est le second sel: octaédres obliques non symétriques. L'ébullition du mélange de carbonates alcalins avec l'acide tungstique donne un tungstate sodico-potassique qui a pour formule $5TuO^3, K^2O, 2Na^2O + 14H^2O$ ou $(TuO^4)^5K^2Na + 14H^2O$ (Ullik) ⁽²⁵³⁾; il s'obtient également par voie sèche.

Paratungstates sodico-ammoniques. — Un mélange de paratungstate de sodium en léger excès, et de paratungstate d'ammonium, mis à cristalliser, donne deux sels doubles :

1° $12TuO^3, 5\left[\frac{1}{4}Na^2O + \frac{5}{4}(AzH^4)^2O\right] + 12H^2O$. — Ce sont des lamelles nacrées rhomboïdales très minces.

2° $12TuO^3, Na^2O, 5(AzH^4)^2O + 15H^2O$. — Les lamelles obtenues ressemblent aux précédentes, mais diffèrent par leurs angles (Marignac). Lotz ⁽²⁷¹⁾ a également préparé deux sels doubles différents des composés précédents.

3° $7TuO^3, Na^2O, 2(AzH^4)^2O + nAq$. — Par le mélange de dissolutions chaudes et concentrées de tungstate neutre de sodium et de chlorhydrate d'ammoniaque. V. Knorre a recommencé ces expériences et est arrivé à des résultats identiques.

4° $7TuO^3, 5Na^2O + 4(7TuO^3, 5(AzH^4)^2O) + 14H^2O$ ou $55TuO^3, 5Na^2O, 12(AzH^4)^2O + 14H^2O$. — C'est le deuxième sel de Lotz; on emploie alors 1 molécule de tungstate neutre et 2 molécules de chlorure d'ammonium.

5° $12TuO^3, Na^2O, 4(AzH^4)^2O + 15H^2O$. — Il a été isolé par Von Knorre en suivant le dernier procédé de Lotz et par W. Gibbs par un procédé différent. La composition centésimale de ces deux derniers sels dif-

⁽²⁵³⁾ KEHRMANN. Z. anorg. Chem. 1-428-1892. — ⁽²⁵⁹⁾ D. KLEIN. B. Soc. Ch. (2)-34-25-25-1880. — ⁽²⁷¹⁾ LOTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 91-49-1854; An. Ch. Ph. (5)-43-246-1855. — ⁽²⁷²⁾ LAT-

fière peu, et se rapproche de celle du premier composé double de Marignac.

6° $16\text{TuO}^3, 3\text{Na}^2\text{O}, 4(\text{AzH}^4)^2\text{O} + 18\text{H}^2\text{O}$. — Il a été préparé par Gibbs; d'après Knorre, il pourrait s'écrire $12\text{TuO}^3, 2\text{Na}^2\text{O}, 5(\text{AzH}^4)^2\text{O} + 18\text{H}^2\text{O}$; il se rapprocherait, à la quantité d'eau près, du deuxième sel double de Marignac.

Paratungstate potassico-sodico-ammonique Tu^4O^{14}

$\overset{5}{\text{K}}\overset{3}{\text{Na}}\overset{5}{\text{AzH}}\overset{14}{\text{H}}\overset{2}{\text{O}} + 4\text{Aq}$. — Ce sel triple de potassium, sodium et ammonium, a été obtenu par Laurent⁽²⁷³⁾; il fait partie de la série $\text{Tu}^4\text{O}^{14}\text{R}^3\text{H}^2$.

Silicodécitungstate sodico-ammonique $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{34}\text{Na}^4(\text{AzH}^4)^3\text{H} + n\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance par addition du chlorure de sodium à une solution chaude de silicodécitungstate d'ammonium (Marignac).

Tungstate neutre de lithium TuO^4Li^2 . — Ce sel peut s'obtenir en faisant bouillir l'anhydride tungstique en suspension dans l'eau avec le carbonate de lithium (Gmelin)⁽²⁷³⁾ ou bien en fondant l'anhydride tungstique et le carbonate de lithium, et en reprenant la masse par l'eau (Anthon)⁽²⁷⁴⁾. Les cristaux sont des prismes courts; ils sont assez solubles dans l'eau; la solution aqueuse a une réaction alcaline.

Paratungstate de lithium $12\text{TuO}^3, 5\text{Li}^2\text{O} + 33\text{H}^2\text{O}$. — Par l'addition d'acide tungstique hydraté à une solution de carbonate de lithium jusqu'à réaction neutre au tournesol, on obtient une liqueur qui, par une évaporation lente au-dessus de l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux de paratungstate (Scheibler).

Il se présente sous forme de tables ou de prismes orthorhombiques; inaltérables à l'air, et beaucoup plus solubles que les sels correspondants de sodium et de potassium. Fondu et soumis à l'action de réducteurs: hydrogène, étain, courant électrique, il donne du bioxyde de tungstène cristallisé, un bronze lithinique ou du métal cristallisé (Hallopeau)⁽²⁷⁵⁾.

Métatungstate de lithium. — Quand on sature l'acide métatungstique par le carbonate de lithium, ou que l'on fait réagir le sulfate de lithium sur le métatungstate de baryum, on n'obtient qu'une liqueur sirupeuse incristallisable (Scheibler). Cependant, quand on fond un mélange de 5 molécules de carbonate de lithium avec 12 molécules d'anhydride tungstique, on a, en reprenant la masse par l'eau, un résidu d'aiguilles cristallines qui répond à la formule $4\text{TuO}^3\text{Li}^2\text{O}$ (G. Von Knorre)⁽²⁶⁵⁾.

RENT. C. R. 29-150-1849. — ⁽²⁷³⁾ GMELIN. Handbuch der anorg. Chem. 2-86. — ⁽²⁷⁴⁾ ANTHON. J. prakt. Chem. 9-341-1856. — ⁽²⁷⁵⁾ HALLOPEAU. C. R. 127-512-1898; B. Soc. Ch. 49-748-1898.

Bronze de lithium $\text{Li}^2\text{Tu}^5\text{O}^{15}$. — PRÉPARATION. — Scheibler l'a isolé; il se forme lorsqu'on réduit le tungstate de lithium par l'étain, et non par l'hydrogène ou par l'électrolyse; il paraît avoir la formule ci-dessus (G. Von Knorre) ⁽²⁵³⁾; il a été reproduit par Hallopeau ⁽²⁷⁵⁾, en réduisant le paratungstate de lithium par l'étain; il en a définitivement fixé la formule. C'est une poudre bleue (Feit) composée de prismes microscopiques complètement opaques (Hallopeau) qui peut être considérée comme : $\text{TuO}^3\text{Li}^2\text{O}$, TuO^3 , 3TuO^3 (Hallopeau).

Phosphotungstate de lithium $2\text{Li}^2\text{O}$, P^2O^5 , $12\text{TuO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Préparé par Péchard ⁽¹⁶³⁾, et appelé par lui phosphotrimétatungstate de lithium, il s'obtient en appliquant la méthode générale : action de l'acide phosphotrimétatungstique sur le carbonate de lithium ou de l'acide métatungstique sur le phosphate.

Tungstate neutre de calcium TuO^4Ca . — A l'état naturel et cristallisé, ce composé constitue la scheelite.

PRÉPARATION. — 1° Par la fusion d'un mélange de tungstate de sodium et de chlorure de calcium anhydre. La masse fondue est, après refroidissement, reprise par l'eau, et il reste de petits cristaux octaédriques appartenant au système quadratique identique à ceux de la scheelite (Manross) ⁽²⁷⁸⁾.

2° Par la fusion au rouge vif de une partie de tungstate de sodium, une partie 1/2 de chlorure de calcium et 2 parties de chlorure de sodium (Michel) ⁽²⁷⁹⁾. Les cristaux obtenus sont semblables à ceux de la scheelite.

3° Debray ⁽²⁸⁰⁾ a également reproduit le tungstate de calcium naturel, cristallisé en octaèdres réguliers, en faisant passer, au rouge vif, un courant de gaz chlorhydrique sur un mélange de tungstate de calcium et de chaux vive.

4° Ou en fondant le tungstate de calcium précipité avec du chlorure de sodium (Cossa) ⁽²⁸¹⁾.

5° Par voie humide, il suffit de précipiter une dissolution de tungstate de sodium par une solution d'un sel de calcium. Il cristallise en octaèdres d'une densité de 6,02 à 6,08.

Tungstates acides de calcium. — 1° 3CaO , $7\text{TuO}^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. — Les précipités, obtenus par double décomposition entre les deux constituants, sont assez mal déterminés; cependant, quand on verse une dissolution chaude de paratungstate de sodium dans une dissolution chaude de chlorure de calcium en excès, on obtient un précipité légèrement soluble dans l'eau bouillante qui possède la formule ci-dessus (Knorre).

— 2° $\text{Tu}^5\text{O}^{10}\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$ ou CaO , 5TuO^3 , $6\text{H}^2\text{O}$. — Ce précipité est obtenu en traitant le tungstate de sodium par le chlorure de calcium (Lefort).

— ⁽²⁷⁸⁾ MANROSS. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **81**-245-1852. — ⁽²⁷⁹⁾ MICHEL. *B. Soc. Min.* **2**-142-1879. — ⁽²⁸⁰⁾ DEBRAY. *C. R.* **56**-287-1862. — ⁽²⁸¹⁾ COSSA. *Encycl. Chim. Frém.* Tungst.

Métatungstate de calcium $4\text{TuO}^3\text{CaO} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Préparé par Scheibler par l'action de l'acide métatungstique sur le carbonate de calcium, il cristallise difficilement.

Sulfotungstate de calcium. — Il prend naissance quand on fait passer à reflux un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau, tenant en suspension du tungstate calcique. Masse jaune pâle.

Phosphotungstates de calcium $\text{CaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 16\text{TuO}^3, 5\text{H}^2\text{O} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été isolé par Gibbs ⁽²⁰⁵⁾.

— $2\text{CaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^3 + 19\text{H}^2\text{O}$. — Péchard ⁽²⁰⁶⁾ a préparé ce composé en appliquant la méthode générale qu'il a indiquée.

Arséniotungstate de calcium. — Kehrmann ⁽²⁰⁷⁾ a préparé un arséniotungstate de calcium, soluble dans l'eau, qui reste après évaporation sous l'aspect d'un vernis.

Borotungstate de calcium $9\text{TuO}^3, \text{B}^2\text{O}^3, 2\text{CaO} + 15\text{H}^2\text{O}$. — Ce sont des cristaux groupés en houppes, ils sont solubles dans 10 pour 100 de leur poids d'eau froide; la solution saturée a une densité de 3,10 (D. Klein) ⁽²⁰⁸⁾.

Silicotungstate bicalcique $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{42}\text{Ca}^2\text{H}^4 + 22\text{H}^2\text{O}$. — Sa solution s'obtient en neutralisant l'acide correspondant par le carbonate de calcium, cristaux rhomboédriques limpides et brillants (Marignac).

Tungstosilicate pentacalcique $(\text{Tu}^{12}\text{Si}^{42})^2\text{Ca}^5\text{H}^6 + 47\text{H}^2\text{O}$. — Il a été préparé une seule fois par Marignac en prismes anorthiques.

Tungstosilicate tétracalcique. — Ce composé se présente sous la forme d'une masse mielleuse (Marignac) ⁽¹⁹⁶⁾.

Tungstosilicate bicalcique $\text{Tu}^{12}\text{SiO}^{42}\text{Ca}^2\text{H}^4 + 20\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a l'aspect de tables hexagonales, il n'est pas déliquescent (Marignac).

Bronze potassicocalcique $\text{CaTu}^4\text{O}^{12} + 5\text{K}^2\text{Tu}^4\text{O}^{12}$. — Ce bronze complexe se prépare d'une manière analogue à ceux de strontium et de baryum (Engels) ^(206 b).

Tungstate de sodium et calcium $\text{Na}^4\text{Ca}^2\text{Tu}^{12}\text{O}^{44} + 34\text{H}^2\text{O}$. — Pour l'obtenir on traite une solution bouillante de paratungstate de sodium par le chlorure de calcium (Gonzalès) ⁽²⁰³⁾.

Bronzes sodicocalciques $\text{CaTu}^4\text{O}^{12} + 5\text{Na}^2\text{Tu}^5\text{O}^{15}$ et $\text{CaTu}^4\text{O}^{12} + 10\text{Na}^2\text{Tu}^5\text{O}^9$. — Ces deux composés ont été préparés par Engels ^(206 b).

154. — ⁽²⁰²⁾ KEHRMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **245**-45-57-1889; B. Soc. Ch. (5)-**19**-1889. — ⁽²⁰⁵⁾ C. GONZALÈS. J. prakt. Chem. (2)-**36**-44-56-1887; B. Soc. Ch. (2)-**49**-115-1888. — ⁽²⁰⁶⁾ SCHULTZE. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-49-1865; B. Soc. Ch. V-405-1865. — ⁽²⁰⁸⁾ PÉCHARD. C. R. **110**-754-1890. — ⁽²⁰⁶⁾ D. KLEIN. An. Ch. Ph. (5)-**28**-550-452-1885; Thèse. PARIS, n° 497, 18-1885. — ⁽²⁰⁷⁾ GEUTHER et FORSBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **120**-270-1861; B. Soc. Ch.

Tungstate neutre de strontium TuO^4Sr . — Il se prépare :

1° En fondant une partie de tungstate neutre de sodium avec 2 parties de chlorure de strontium et 2 de chlorure de sodium (Schultze) ⁽²⁸⁴⁾, (Michel) ^(287 b);

2° Par voie humide, comme le sel de calcium correspondant. Ce sont des octaèdres quadratiques.

Tungstates acides de strontium 1° $5SrO, 7TuO^5 + 4H^2O$. — Précipité blanc obtenu par Lotz, en traitant le paratungstate de sodium par un sel de strontium; mais d'après Anthon, le composé ainsi préparé aurait pour formule $SrTu^2O^7, 4H^2O$ ou $2TuO^5, SrO + 4H^2O$.

— 2° $5SrO, 8TuO^5 + 16H^2O$. — C'est un précipité blanc cristallin obtenu en employant une solution chaude de paratungstate de sodium et une solution de chlorure de strontium en excès (G. Von Knorre).

— 3° $Tu^3O^{10}Sr, 5H^2O$ ou $SrO, 5TuO^5 + 5H^2O$. — Obtenu par Lefort ⁽²¹¹⁾ en précipitant le tritungstate de sodium par un sel de strontium.

Métatungstate de strontium $4TuO^5SrO + 8H^2O$. — Préparé par Scheibler ⁽²⁴⁵⁾ par l'acide métatungstique et le carbonate de strontium; ce sont des octaèdres quadratiques.

Sulfotungstate de strontium. — Il s'obtient comme le composé correspondant de calcium.

Phosphotungstate de strontium $2SrO, P^2O^5, 12TuO^5 + 17H^2O$. — C'est un des sels de la série des phosphotungstates isolés par Péchard ⁽²⁸⁵⁾.

Bronze potassicostrontianique. — $SrTu^4O^{12} + 5K^2Tu^3O^{12}$. — Ce bronze a été préparé comme le composé barytique par Engels ^(298 b).

Tungstate de sodium et de strontium $Tu^{12}O^{44}Na^3Sr^4 + 29H^2O$. — Il a été obtenu par Gonzalez en appliquant la méthode qui lui avait servi pour isoler le sel de calcium correspondant.

Bronzes sodicostrontianiques 1° $SrTu^4O^{12} + 5Na^2Tu^3O^{12}$. 2° $SrTu^4O^{12} + 12Na^2Tu^3O^9$. — L'électrolyse d'un mélange de tungstate de strontium et de tungstates ou de carbonates métalliques correspondants et d'anhydride tungstique fournit ces composés (Engels) ^(295 b).

Borotungstate sodicostrontianique $14 TuO^5B^2O^5 (5\frac{1}{2}SrO + 1\frac{1}{2}Na^2O), 6H^2O + 29Aq$. — Il a été préparé en ajoutant à la solution dense, de laquelle on extrait le borotungstate de sodium, une solution chaude et aussi concentrée que possible, de chlorure de strontium.

Ce sel se sépare très rarement en cristaux isolés (D. Klein) ⁽²⁸⁶⁾.

Tungstate neutre de baryum TuO^4Ba . — Ce tungstate se prépare par voie sèche en fondant 2 parties de tungstate neutre avec 7 parties

de chlorure de baryum et 4 parties de sel marin (Geuther et Forsberg)⁽²⁸⁷⁾ ou par voie humide en traitant une solution de paratungstate de sodium préalablement additionnée d'acide acétique par le chlorure de baryum (Zettnow)⁽²⁹⁰⁾, ou encore en additionnant le tungstate sodicobarytique d'eau de baryte (Scheibler)⁽²⁴³⁾. Octaèdres quadratiques (Michel)^(297^b).

Sa densité anhydre est de 5,0055 à 15° (Clarke)⁽²⁸⁸⁾. Suivant son mode de préparation, il répond aux formules suivantes : $TuO^2Ba + \frac{1}{3}H^2O$ (Scheibler). $TuO^2Ba + \frac{2}{3}H^2O$ [Zettnow, Smith et Bradburg⁽²⁸⁹⁾]. $TuO^2Ba + 4H^2O$ (Pécharde)⁽²⁹⁰⁾.

Son emploi a été préconisé dans la peinture (Sacc)^(290^a) et la coloration de la porcelaine du bleu clair à l'indigo (Granger)^(290^b).

Tungstates acides de baryum $2BaO, 5TuO^3$. — Il prend naissance en décomposant le tungstate $5TuO^3 2Na^2O$ par l'acétate de baryum (Lefort)⁽²⁹¹⁾.

— $BaO, 5TuO^3 + 4H^2O$. — C'est le tritungstate qui se précipite par double décomposition entre le tritungstate de sodium et l'acétate de baryum (Lefort)⁽²⁹¹⁾.

— $BaO, 5TuO^3 + 6H^2O$. — Obtenu par Scheibler par dissolution du métatungstate dans l'eau.

-Paratungstates de baryum $3BaO, 7TuO^3 + 16H^2O$. — C'est la formule qui leur a été assignée par Knorre, il pourrait correspondre à $5BaO, 12TuO^3 + 28H^2O$ (Hallopeau)⁽²⁹²⁾. Il est produit par double décomposition entre le paratungstate d'ammonium et le chlorure de baryum (Lotz) ou par le paratungstate de sodium et le chlorure de baryum (G. von Knorre). Le précipité est homogène, grenu, cristallin, peu soluble dans l'eau et perd 8 mol. d'eau, quand il est séché sur l'acide sulfurique.

— $BaO, 8TuO^3 + 8H^2O$. — Quand on ajoute, à la dissolution de paratungstate de soude, assez d'acide phosphorique pour que la liqueur ne précipite pas par l'acide chlorhydrique, puis de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum, on isole un précipité qui possède la formule ci-dessus (Zettnow); il n'a pas, d'après Scheibler, une composition constante.

Metatungstate de baryum $BaO, 4TuO^3 + 9H^2O$. — Préparé par Zettnow dans des conditions spéciales, il s'obtient facilement en mélangeant deux dissolutions concentrées et bouillantes de métatungstate de sodium et de chlorure de baryum (Scheibler)⁽²⁴³⁾. Ce sont des cristaux d'un blanc laiteux à aspect nacré; d'une densité de 4,928, ils s'effleurissent lentement à l'air; à 100°, ils perdent 6 mol. d' H^2O ; l'eau froide le décompose.

Bronze de baryum $BaOTuO^3 + TuO^3 5TuO^3$. — Comme tous les composés analogues, il prend naissance par réduction du paratungstate

Chem. Gesell. **24**-2030-1892; B. Soc. Ch. (5)-**8**-279-1891. — (290) PÉCHARDE. C. R. **108**-1167-1889. — (290^a) SACC. C. R. **68**-515-1869. — (290^b) GRANGER. C. R. **116**-106-1893. —

de baryum par l'hydrogène au rouge. C'est une substance amorphe de couleur bleue foncée (Hallopeau) ⁽²⁹²⁾.

Sulfotungstate de baryum. — Berzélius a obtenu une solution jaune contenant peu de matière en employant le procédé déjà indiqué au composé calcique analogue.

Phosphotungstates de baryum $\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 24\text{TuO}^2 + 60\text{H}^2\text{O}$. — $2\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 24\text{TuO}^2 + 59\text{H}^2\text{O}$. — $3\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 24\text{TuO}^2 + 58\text{H}^2\text{O}$. — Ces trois sels ont été isolés par Sprenger en saturant l'acide à 24 mol. de TuO^2 par des quantités convenables de carbonate de baryum.

— $4\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 22\text{TuO}^2 + 41\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par Gibbs par un procédé identique à celui qui déjà a été indiqué pour l'obtention de sel calcique.

— $7\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 22\text{TuO}^2 + 59,5\text{H}^2\text{O}$ (Sprenger). — Ce sel n'aurait que 53 mol. d'eau d'après Kehrman et Frenckel.

— $2\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 20\text{TuO}^2, 6\text{H}^2\text{O} + 24\text{Aq}$. — $6\text{BaO}, \text{P}^2\text{O}^5, 20\text{TuO}^2, 2\text{H}^2\text{O} + 44\text{Aq}$. — Ces deux derniers composés ont été obtenus par Gibbs par double décomposition en partant du sel de sodium correspondant.

— $5\text{BaOP}^2\text{O}^5, 16\text{TuO}^2 + x\text{H}^2\text{O}$. — Il est composé d'agréats de petites lamelles groupées; inaltérable à l'air; c'est un des sels de l'acide B. de Kehrman ⁽¹⁷⁴⁾.

— $2\text{BaOP}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$. — C'est le sel barytique de la série des composés de l'acide phosphotrimétatungstique de Péchard ⁽¹⁶⁵⁾.

Arséniotungstate de baryum $\text{BaO}, \text{As}^2\text{O}^5, 19\text{TuO}^2 + x\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance par l'addition du nitrate de baryum à la solution de l'acide arséniotungstique à 19 mol. d'eau (Fremery) ⁽²⁹⁴⁾.

Borotungstates de baryum 1° $14\text{TuO}^2, \text{B}^2\text{O}^3, 5\text{BaO} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Il est difficile à obtenir pur; il se prépare par double décomposition entre le sel sodique correspondant et le chlorure de baryum en évitant de faire bouillir, pour éviter sa transformation, par suite de l'acide chlorhydrique, en tungstoborate (D. Klein) ⁽²⁹⁵⁾.

— 2° $9\text{TuO}^2, \text{B}^2\text{O}^3, 2\text{BaO} + 18\text{H}^2\text{O}$. — C'est le plus important des tungstoborates, c'est de lui que l'on part pour obtenir les autres et il se prépare directement. On forme d'abord le composé précédent ou borotungstate de baryum, et on le traite par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; il se convertit en tungstoborate avec mise en liberté d'acide tungstique.

Il cristallise en octaèdres quadratiques ou en cubo-octaèdres volumineux et efflorescents (D. Klein) ^(295 a).

Silicotungstates de baryum $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{42}\text{Ba}^2\text{H}^4 + 44\text{H}^2\text{O}$. — $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{42}\text{Ba}^2\text{H}^4 + 22\text{H}^2\text{O}$. — Ces deux silico-tungstates résultent de la

²⁹¹ LEFORT. *Ann. Ch. Ph.* (5) 45-524-1878. — ²⁹² HALLOPEAU. *Thèse. Paris.* n° 1006, 52-1899. — ²⁹⁴ FREMERY. *Ber. Chem. Gesell.* 47-296-1884; *B. Soc. Ch.* 42-457-1884. — ²⁹⁵ D. KLEIN.

saturation de l'acide silicotungstique par le carbonate de baryum. Le liquide filtré concentré laisse déposer le premier sel; ce sont des prismes clinorhombiques; laissé en contact avec son eau mère, il se transforme, c'est le deuxième sel qui cristallise en rhomboédres (Marignac).

— $Tu^{12}SiO^{12}Ba^4 + 9H^2O$. — C'est le tungstosilicate qui constitue une masse vitreuse qui, à 100° , renferme $9H^2O$. Au contact de l'eau chaude, cette masse devient pulvérulente et renferme $27H^2O$ (Marignac)⁽¹⁹⁶⁾.

— $SiTu^{10}O^{56}Ba^4 + 2H^2O$. — C'est le silicodécitungstate. Il constitue une masse vitreuse insoluble dans l'eau (Marignac).

Vanadiotungstates de baryum $16TuO^5, 4V^2O^5, 8BaO, 9H^2O + 44aq$ et $12TuO^5, 4V^2O^5, 4BaO + 41aq$. — Ces deux combinaisons ont été préparées par Rosenheim.

Bronze potassicobarytique $5K^2Tu^4O^{12} + BaTu^4O^{22}$. — Ce composé a été obtenu en électrolysant un mélange de carbonate de baryum, de carbonate de potassium et d'anhydride tungstique, fait dans les proportions déterminées (Engels)^(205 a).

Tungstate sodicobarytique. — On l'obtient en même temps que le tungstate neutre de baryum (Scheibler)⁽²⁴²⁾. Il aurait pour formule $7TuO^5, BaO^3, 2Na^2O + 14H^2O$ (Scheibler), c'est-à-dire $Tu^7O^{24}BaNa^4 + 14H^2O$, ou mieux $12TuO^5, 2BaO, 5Na^2O + 24H^2O$ (Marignac)⁽²⁰⁸⁾, c'est-à-dire $Tu^{12}O^{41}Ba^2Na^6 + 24H^2O$.

Bronzes sodicobarytiques $1^\circ 2BaTu^4O^{12} + 2Na^2Tu^5O^{15}$, $2^\circ BaTu^4O^{12} + 5Na^2Tu^3O^9$. — Ces deux corps se préparent comme le composé précédent par l'électrolyse d'un mélange de tungstate de baryum et de tungstate de sodium, en proportions calculées (Engels)^(205 b).

Phosphotungstates ammoniacobarytiques $1^\circ xBaO (AzH^4)O P^2O^5, 22TuO^5 + yH^2O$. — Ce sel a été isolé par Kehrmann et Frenkel⁽²⁶⁸⁾.

$2^\circ BaAzH^4PTu^5O^{26} + xH^2O$. — Ce composé a été également obtenu par Kehrmann⁽¹⁷⁴⁾.

Phosphotungstate sodicobarytique $Na^2O, BaO, P^2O^5, 24TuO^5 + 46H^2O$. — Ce sel a été préparé par Sprenger.

Borotungstate potassicobarytique $12TuO^5, B^2O^3, 5BaO, K^2O + 28aq$. — Une solution concentrée et chaude du borodécitungstate de potassium additionnée de chlorure de baryum et d'acide chlorhydrique donne, par refroidissement, de gros cristaux de ce composé (D. Klein).

Borotungstate sodicobarytique $12TuO^5 [B^2O^3 (3/4), BaO, 4/5, Na^2O, 5H^2O] + 29aq$. — Ce composé a été obtenu par D. Klein⁽²⁶⁶⁾ par le même procédé que le borotungstate sodicostrontianique.

C. R. 99-55-1884; B. Soc. Ch. (2)-33-466-1880. — ^(205 a) D. KLEIN. B. Soc. Ch. (2)-36-205-1881. — ^(205 b) ENGELS. Z. anorg. Chem. 37-125 et 151-1905; B. Soc. Ch. (5)-32-661-1904. —

Silicotungstate sodicobarytique $\text{SiTu}^{12}\text{O}^{12}\text{Ba}^2\text{Na}^2 + 28\text{H}^2\text{O}$.

— La solution chaude de silicotungstate tétrasodique en excès, additionnée de chlorure de baryum, dépose des petits octaèdres de ce composé (Marignac) ⁽¹⁹⁶⁾. Il est décomposable par l'eau.

Silicodécitungstate ammoniacobarytique $\text{SiTu}^{10}\text{O}^{10}\text{Ba}^2$ $(\text{AzH}^4)^2\text{H}$. — Il a été préparé par Marignac en partant du silicodécitungstate d'ammonium; il est incristallisable (Marignac).

Tungstate de thorium. — Le tungstate de thorium se forme par précipitation d'un sel de thorium avec les tungstates alcalins; c'est un précipité blanc floconneux (Berzélius) ⁽²⁰⁷⁾.

Tungstate neutre de magnésium — a) **Anhydre** TuO^4Mg . — Ce composé a été obtenu par Geuther et Forsberg ⁽²⁰⁷⁾ en fondant au four à vent dans un creuset de porcelaine : du tungstate de soude (1 part.), du chlorure de magnésium (2 part.) et du chlorure de sodium (2 part.).

La masse, reprise par l'eau, laisse de petits cristaux très brillants; ils sont orthorhombiques (Michel) ^(207 b).

— b) **Hydraté** $\text{TuO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$. — On obtient ce composé en chauffant de l'acide tungstique et du carbonate de magnésie en suspension dans l'eau (Ullik) ⁽²⁰⁶⁾.

Tungstates acides de magnésium 1° $7\text{TuO}^5, 5\text{MgO} + 24\text{H}^2\text{O}$.

— C'est le paratungstate magnésien décrit par Knorre, et préparé par double décomposition entre le paratungstate de sodium et le sulfate de magnésium.

2° $3\text{TuO}^5.\text{MgO} + 4\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Tu}^3\text{O}^{10}\text{Mg} + 4\text{H}^2\text{O}$ ou tungstate magnésien obtenu par Lefort par double décomposition entre le sel sodique correspondant et l'acétate de magnésium.

Métatungstate de magnésium $4\text{TuO}^5.\text{MgO} 8\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Tu}^4\text{O}^{15}\text{Mg} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Ce sont de beaux cristaux brillants qui se forment en traitant le métatungstate barytique par le sulfate de magnésium (Scheibler) ⁽²⁰⁵⁾.

Phosphotungstate de magnésium $2\text{MgO}, \text{P}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^5 + 10\text{H}^2\text{O}$. — Sel rhomboédrique de la série de l'acide phosphotrimétatungstique de Péchard et isolé par lui.

Borotungstate de magnésium $9\text{TuO}^5, \text{B}^2\text{O}^3, 2\text{MgO} + 22\text{aq}$. — Ce sel cristallise difficilement; ce sont des prismes clinorhombiques; sa solution saturée a une densité de 2,6 (D. Klein) ⁽¹⁹⁸⁾.

Silicotungstate de magnésium $\text{SiTu}^{13}\text{O}^{13}\text{Mg}^2\text{H}^4 + 16\text{H}^2\text{O}$. — Ce sont des prismes anorthiques limpides inaltérables à l'air; ils perdent $2\text{H}^2\text{O}$ à 100° (Marignac) ⁽¹⁹⁶⁾.

⁽²⁰⁷⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 16-385-1829. — ^(207 a) BRIGGS. Chem. Soc. 85-672-1904; B. Soc. Ch. (5)-32-1287-1904. — ^(207 b) MICHEL. B. Soc. min. 2-142-1879. — ⁽²⁰⁶⁾ GONZALEZ.

Tungstate ammoniacomagnésien $1^{\circ} 2(\text{AzH}^4)^2\text{O}, 5\text{MgO}, 12\text{TuO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Ce paratungstate double a été préparé par Marignac⁽²⁹⁸⁾ en versant du sulfate de magnésium dans une solution bouillante de paratungstate d'ammonium.

$2^{\circ} (\text{AzH}^4)^2\text{O} 2\text{MgO}, 7\text{TuO}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été isolé par Lotz⁽²¹²⁾ en mélangeant les deux paratungstates constituants; il paraît identique au précédent et sa formule, indiquée par Marignac, représente mieux les résultats analytiques que celle-ci.

Tungstate potassicomagnésien $\text{TuO}^4\text{K}^2, \text{TuO}^4\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été isolé par Ullik⁽²⁵⁶⁾.

Tungstate sodicomagnésien $5\text{Na}^2\text{O}, 5\text{MgO}, 14\text{TuO}^3 + 53\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été décrit par G. Von Knorre⁽²¹⁵⁻²²³⁾ comme résultant du mélange de deux dissolutions contenant poids moléculaires égaux des deux composants et chauffées à 70° .

Tungstate neutre de zinc TuO^4Zn . — Il s'obtient par voie sèche en chauffant, au rouge vif, un mélange de tungstate neutre de sodium (1 partie), de chlorure de zinc (2 parties) et de chlorure de sodium (2 parties) [Geuther et Forsberg⁽²⁶⁷⁾, Zettnow]. Ce sont des cristaux du système orthorhombique (Michel)^(297b).

Paratungstate de zinc $5\text{ZnO}, 12\text{TuO}^3 + 57\text{H}^2\text{O}$. — Ce paratungstate a été isolé par Gonzalès⁽²⁹⁸⁾.

Métatungstate de zinc $\text{ZnO}, 4\text{TuO}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$. — Il fait partie de la série des métatungstates étudiée par Scheibler, il résulte de la double décomposition entre le métatungstate de baryum et le sulfate de zinc. C'est un sel très soluble et cristallisant difficilement.

Fluoxytungstate de zinc $\text{TuF}^4\text{O}^2\text{Zn} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare par la méthode générale de ces composés. Il cristallise dans le système du prisme anorthique; il est extrêmement sensible aux variations atmosphériques; il fond bien avant 100° dans son eau de cristallisation (Marignac)⁽²⁹⁹⁾.

Sulfotungstate de zinc. --- C'est une poudre jaune pâle qui ne précipite de sa solution qu'après 24 heures. Cette solution provient de l'action de l'hydrogène sulfuré sur du tungstate de zinc en suspension dans l'eau (Berzélius).

Phosphotungstate de zinc $2\text{ZnO}, \text{P}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Il a été obtenu par Péchard⁽³⁰⁰⁾ comme tous les composés de cette série de l'acide phosphotrimétatungstique. Cristaux rhomboédriques efflorescents.

Borotungstate de zinc. — C'est un tungstoborate correspon-

J. prakt. Chem. (2)-36-44-56-1887; B. Soc. Ch. (2)-49-115-1888. — ⁽²⁹⁹⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (3)-69-5 et suiv. 1863. — ⁽³⁰⁰⁾ PÉCHARD (Voy. 290). — ⁽³⁰¹⁾ ANTHON. J. prakt. Chem.

dant à l'acide, à 9TuO^5 . Il se présente sous la forme d'aiguilles enchevêtrées; il est très soluble dans l'eau; la densité de sa solution atteint 3,15. Il a été décrit très sommairement (D. Klein).

Tungstate ammoniacozincique $2\text{ZnO}, (\text{AzH}^3)^2 \text{O} 7\text{TuO}^5 + 13\text{H}^2\text{O}$. — Le mélange de paratungstate d'ammonium et de sulfate de zinc, tous deux en solution, donne un précipité peu soluble à froid de tungstate double; il est formé de fines aiguilles blanches, c'est un paratungstate (Lotz).

Tungstate sodicozincique $2\text{ZnO}, \text{Na}^2\text{O}, 7\text{TuO}^5 + 15\text{H}^2\text{O}$. — C'est également un paratungstate que G. Von Knorre a préparé par le mélange de deux solutions chaudes de paratungstate de sodium et de sulfate de zinc dans la proportion de une molécule du premier, pour 2 molécules du second.

Tungstate zincoammonique. — $\text{ZnTnO}^3, 4\text{AzH}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce tungstate double a été préparé par Briggs^(297 a).

Tungstate neutre de cadmium. — a) **Anhydre** TuO^4Cd . — Geuther et Forsberg l'ont isolé en appliquant leur méthode: fusion du tungstate neutre de sodium en présence de chlorure de cadmium et de chlorure de sodium. Cristaux incolores du système quadratique (Michel).

b) **Hydraté** $\text{TuO}^4\text{Cd} + n\text{H}^2\text{O}$. — Il fut obtenu par voie humide par Anthon⁽³⁰¹⁾ et par Smith et Bradbury⁽³⁰²⁾.

Paratungstate de cadmium $5\text{CdO}, 7\text{TuO}^5 + 16\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été étudié par Gonzalès⁽²⁸⁵⁾.

Tritungstate de cadmium $\text{CdO}, 3\text{TuO}^5 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé fait partie de la série des tritungstates métalliques de Lefort⁽²⁹¹⁾.

Métatungstate de cadmium $\text{CdO}, 4\text{TuO}^5 + 10\text{H}^2\text{O}$. — Il prend naissance comme tous les composés analogues. Ce sont des octaèdres brillants, inaltérables à l'air et solubles dans l'eau (Scheibler)⁽²⁴⁵⁾.

Floxytungstate de cadmium. — C'est un composé déliquescent obtenu par Marignac.

Sulfotungstate de cadmium. — Comme le sel correspondant de zinc et de magnésium, aucune formule n'indique sa composition; sa préparation est identique au composé zincique, le précipité est immédiat, pulvérulent et jaune citron.

Phosphotungstate de cadmium $2\text{CdO}, \text{P}^2\text{O}^5, 12\text{TuO}^5 + 15\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rhomboédriques, avec aspect d'octaèdres, peu efflorescents, obtenus par saturation de l'acide par le carbonate de cadmium (Pécharde)⁽¹⁶⁵⁾.

Borotungstate de cadmium $9\text{TuO}^5, \text{B}^2\text{O}^3, 2\text{CdO} + 18\text{Aq}$. — Ce sont des tables ou des octaèdres orthorhombiques excessivement

solubles dans l'eau; 100 parties de ce sel se dissolvent dans moins de 8 parties d'eau à 17°; sa solution saturée est d'un beau jaune clair; sa densité est de 5,281 à 19°. Les cristaux perdent leur eau de cristallisation vers 75-80° (D. Klein)⁽³⁰³⁾.

Par évaporation et refroidissement, la solution de ce composé donne un deuxième hydrate cristallisé en prismes anorthiques qui paraissent isomorphes avec le sel calcique [D. Klein⁽³⁰³⁾, G. Linck⁽³⁰⁴⁾].

Tungstate ammoniaco-cadmique $5(\text{AzH}^4)^3\text{O}, 12\text{CdO}, 55\text{TuO}^3 + 35\text{H}^2\text{O}$. — C'est un précipité blanc volumineux qui se forme entre le paratungstate ammonique et le sulfate de cadmium (Lotz)⁽³¹²⁾.

Tungstate sodico-cadmique $\text{Na}^2\text{O}, 2\text{CdO}, 7\text{TuO}^3, 18\text{H}^2\text{O}$. — C'est un paratungstate double isolé par G. Von Knorre, comme le composé zincique correspondant.

Alliages d'aluminium et de tungstène. — Ces alliages peuvent se préparer avec facilité par réduction de l'oxyde de tungstène par l'aluminium en fusion (Moissan)^(309a). On connaît 5 alliages cristallisés du tungstène et de l'aluminium.

1° AlTu^2 . — Il se prépare par l'aluminothermie : réduction de l'anhydride tungstique par l'aluminium; on mélange ces 2 corps dans les proportions de AlTu^{10} à Al^3Tu . Ce sont des cristaux insolubles dans l'eau régale (Guillet)⁽³⁰⁵⁾.

2° Al^3Tu . — Les proportions de matières premières correspondent dans ce cas de Al^3Tu à AlTu^5 ; ces cristaux, comme les précédents, sont difficilement attaqués par les acides (Guillet).

3° Al^4Tu . — Cet alliage cristallisé a été décrit pour la première fois par Wöhler et Michel⁽³⁰⁶⁾; il fondait au rouge soutenu de l'anhydride tungstique (15 p.), de la cryolithe (50 p.), du chlorure de sodium (15 p.), du chlorure de potassium (15 p.), et de l'aluminium (15 p.).

Il se produit également par l'aluminothermie en employant les proportions de la formule ou celles qui correspondent de AlTu à Al^{10}Tu (Guillet)⁽³⁰⁵⁾. Ce sont des prismes rhombiques d'une densité de 5,58 (Wöhler et Michel)⁽³⁰⁶⁾; facilement attaqués par l'acide azotique (Wöhler et Michel) et par les acides concentrés (Guillet)⁽³⁰⁵⁾.

Tungstates d'aluminium. — 1° **Tungstate neutre** $(\text{TuO}^4)^3\text{Al}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Le précipité qui se forme quand on mélange une solution de tungstate neutre de sodium et une solution d'alun possède la composition du tungstate neutre; il est soluble dans 1500 parties d'eau.

2° $\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{TuO}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$. — C'est le bitungstate d'alumine de Lefort; il résulte de la double décomposition entre une solution d'alun et une solution de bitungstate sodique.

1892; B. Soc. Ch. (5)-8-279-1892. — (303) D. KLEIN. An. Ch. Ph. (5)-28-370-1885; B. Soc. Ch. (2)-35-492-1881; B. Soc. Min. 4-149-1881. — (304) G. LINCK. Z. Kryst. 12-442-1887; B. Soc. Ch. (2)-47-562-1887. — (305) GUILLET. C. R. 132-1112-1901; Thèse. Paris, n° 1096, 12-

5° $Al^2O^3, 5TuO^3 + 6H^2O$. — Le mélange de tritungstate de sodium et d'acétate d'aluminium est additiopné d'alcool concentré; le dépôt blanc qui en résulte se change en quelques heures en une masse mielleuse.

4° $Al^2O^3, 7TuO^3 + 9H^2O$. — Le paratungstate d'ammonium précipite par un sel d'aluminium; il est considéré comme le paratungstate aluminique [Lotz⁽²¹²⁾, Anthon].

5° **Métatungstate**. — Ce sel est incristallisable, il se dessèche en une masse amorphe (Scheibler).

Borotungstate d'aluminium $(9TuO^3, B^2O^3)^3 2Al^2O^3 + 6H^2O + 59 aq$. — Le tungstoborate cristallise difficilement de sa solution sirupeuse (D. Klein)⁽¹⁸⁸⁾.

Silicotungstates d'aluminium. — 1° $(SiTu^{12}O^{42})^3 Al^3H^{12} + 87H^2O$ ou **silicotungstate bialuminique**. — Il se prépare par dissolution de l'alumine dans l'acide silicotungstique ou par addition de chlorure d'aluminium au même acide. Ce sont de magnifiques cristaux octaédriques limpides et très brillants. L'ammoniaque forme un sel double (Marignac)⁽¹⁹⁶⁾.

2° $(Tu^{12}SiO^{42})^3 (Al^3)^2 H^{12} + 75H^2O$ ou **tungstosilicate bialuminique**. — Par l'union directe de l'acide tungstosilicique et de l'alumine, il se sépare en gelée; il est extrêmement soluble dans l'eau (Marignac)⁽¹⁹⁶⁾.

Silicotungstate double d'ammonium et d'aluminium. — $(5SiO^2, 12TuO^3), 2Al^2O^3, 9(AzH^4)^2O + 75H^2O$. — C'est le composé qui prend naissance quand on ajoute de l'ammoniaque au silicotungstate bialuminique et que l'on chasse l'excès d'ammoniaque par la chaleur.

— $8(Na^2O Al^2O^3, 2SiO^2) + Na^2TuO^4 + 15H^2O$. — Cette combinaison a été préparée par Thugutt⁽³⁰⁷⁾ en chauffant du kaolin (6 gr.) avec de la soude (6 gr.) et du tungstate neutre (9 gr.) et 51 centimètres cubes d'eau entre 180° et 200°.

Tungstate neutre de cobalt. — a) **Anhydre** TuO^4Co . — Ce sel neutre anhydre résulte de l'action au rouge du tungstate neutre de sodium (1 partie) sur le chlorure de cobalt (2 parties) (H. Schultze)⁽³⁰⁴⁾, ou encore de la fusion de 6 parties de tungstate monosodique avec une partie de chlorure de cobalt et 6 parties de sel marin. Les cristaux sont alors d'un noir verdâtre et leur forme est celle du wolfram (Zettnow)⁽²⁶⁰⁾.

b) **Hydraté** $TuO^4Co + 2H^2O$. — Cet hydrate est fourni par double décomposition entre les tungstates neutres alcalins et les sels neutres de cobalt à chaud. C'est alors une poudre violette (Anthon)⁽¹⁵⁰⁾.

Tungstates acides de cobalt $CoO_2TuO^3 + 5H^2O$. — Précipité rouge brun obtenu par Anthon par double décomposition.

— $CoO_2TuO^3 + 5H^2O$. — C'est un précipité rose qui devient vert par dessiccation (Lefort).

1002. — (306) WÖHLER et MICHEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **115-102-1860**. — (307) THUGUTT.

— $\text{CoO}_2\text{TuO}_3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux microscopiques qui cristallisent de l'eau mère du sel précédent.

— $5\text{CoO} \cdot 7\text{TuO}_3, 25\text{H}^2\text{O}$. — C'est le paratungstate cobaltique; il a été isolé par Gonzalès ⁽²⁴⁵⁾.

Métatungstate de cobalt $\text{CoO}_4\text{TuO}_3 + 9\text{H}^2\text{O}$. — Ce sont des octaèdres quadratiques obtenus par Scheibler.

Borotungstate de cobalt $9\text{TuO}_3, \text{B}^2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO} + 18\text{Aq}$ ou **tungstoborate de cobalt**. — Il se prépare par double décomposition entre le tungstoborate barytique et le sulfate de cobalt; sa solution saturée constitue le plus dense des liquides transparents connus après l'éthylate de thallium de Lamy. Cette solution près de la saturation a une densité de 3,36 à + 19°. Il est difficile à obtenir cristallisé; ses cristaux sont rouges (D. Klein) ⁽¹⁸⁸⁾.

Tungstate de sodium et de cobalt $\text{Na}^6\text{Co}^2\text{Tu}^{12}\text{O}^{41} + 30\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par Gonzalès ⁽²⁸⁸⁾.

Tungstates neutres de nickel. — a) **Anhydre** TuO^3Ni . — Le tungstate neutre anhydre de nickel se prépare de la même manière que le sel correspondant de cobalt. Ce sont des prismes orthorhombiques d'un brun transparent (H. Schultze) d'une densité de 6,8845 à 20°,5 ou 6,8522 à 27° (Clarke) ⁽³⁰⁹⁾.

b) **Hydratés** $\text{TuO}^3\text{Ni} + 3\text{H}^2\text{O}$. — C'est alors un précipité blanc verdâtre amorphe qui donne le tungstate monosodique traité par l'acétate de nickel (Lefort) ⁽²⁹¹⁾.

— $\text{TuO}^3\text{Ni} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate est une poudre verdâtre obtenue par Anthon ⁽¹³⁰⁾.

Tungstates acides de nickel $\text{NiO}_2\text{TuO}_3, 5\text{H}^2\text{O}$. — Il résulte de la précipitation d'une solution concentrée de bitungstate de sodium par un sel de nickel (Lefort).

— $\text{NiO}, 2\text{TuO}_3, 7\text{H}^2\text{O}$. — L'eau mère du sel précédent laisse déposer ce sel (Lefort).

Paratungstate de nickel $5\text{NiO}, 7\text{TuO}_3 + 14\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été étudié par Anthon et Lotz, c'est ce dernier qui a proposé la formule ci-dessus, au lieu de $\text{NiO}, 5\text{TuO}_3 + 4\text{H}^2\text{O}$ indiquée par Anthon. C'est un précipité vert clair.

Métatungstate de nickel $\text{NiO}, 4\text{TuO}_3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Scheibler l'a obtenu sous forme de prismes clinorhombiques.

Borotungstate de nickel $9\text{TuO}_3 \cdot \text{B}^2\text{O}_3 \cdot 2\text{NiO} + 18\text{aq}$. — Sel en prismes d'une teinte vert pomme assez foncé; sa solution saturée à + 19° est de 3,32 à 3,54. Il fond dans son eau de cristallisation à 80° (D. Klein).

Z. anorg. Chem. 2-88-1892. — ⁽³⁰⁸⁾ SCHULTZE. An. Chem. Pharm. Lieb. 126-49-1865; B. Soc. Ch. 5-403-1863. — ⁽³⁰⁹⁾ CLARKE. Am. J. Sc. (5)-14-281-1877. — ^(309 a) MOISSAN. C. R. 122-

Alliages de fer et de tungstène. — Contrairement à ce qui se passe avec beaucoup de métaux, le tungstène s'allie au fer et de petites quantités de ce corps simple introduites dans les aciers communiquent à ceux-ci des qualités précieuses: les proportions de tungstène ajouté varient d'ailleurs suivant les qualités de l'alliage que l'on veut obtenir. Il nous est impossible de faire ici l'étude, même sommaire, des propriétés que communique ce métal au fer, à la fonte ou aux aciers: elle a été l'objet de nombreuses recherches de savants qui s'en sont occupés depuis de longues années. Moissan a préparé avec facilité un alliage aluminium-tungstène par la réduction de l'oxyde de tungstène par l'aluminium en fusion. Cet alliage, ajouté à un bain d'acier fondu, permet de faire passer avec facilité le tungstène dans cet acier (^{309 a}). Dans tous ces produits: fontes et aciers contenant du tungstène, on avait constaté que ce métal y était réellement combiné; on sait maintenant qu'il s'y trouve au moins en partie sous forme de carbure double ou peut-être même de siliciure ou de silico-carbure de tungstène et de fer [Philipp (⁵¹⁰), Bernouilli (⁵¹¹), Oxland (⁵¹²), Guitot et Chavanne (⁵¹³), Le Guen (⁵¹⁴), Caron (⁵¹⁵), Heppé (⁵¹⁶), Osmond (⁵¹⁷), Schneider, Gruner (⁵¹⁸), Carnot et Goutal (⁵²¹), Hadfield (^{521 a})].

— Fe^3Tu . — Quand on attaque un acier au tungstène par l'acide chlorhydrique étendu en chauffant doucement et à l'abri de l'air, on obtient un résidu répondant à cette composition (A. Carnot et Goutal) (^{521 a}).

— FeTu^2 . — Cet alliage a été préparé au four électrique; il se forme en même temps un carbure double FeTu^2C^2 . Ce sont des cristaux hexagonaux blanc d'argent, de la dureté du rubis (Poleck et Grützner) (⁵²⁰).

Carbures de fer et de tungstène. — On connaît deux de ces combinaisons: Fe^2C , TuC ; et $2\text{Fe}^3\text{C}$, $3\text{Tu}^2\text{C}$.

— Fe^2CTuC . — Les aciers carburés (à 2 pour 100 du carbone) et qui renferment du tungstène sont traités, à l'abri de l'air, par de l'acide chlorhydrique étendu de 10 fois son volume d'eau; le résidu est purifié.

Ce carbure est attirable à l'aimant (A. Carnot et Goutal) (⁵²¹).

— $2\text{Fe}^3\text{C}$, $3\text{Tu}^2\text{C}$. — La préparation, au four électrique, de carbure de tungstène, en présence du fer, donne une masse fondue qui contient, avec ce composé, un carbure double de fer et de tungstène et un carbure de fer. Ce carbure double se sépare par traitement à l'acide chlorhydrique qui détruit le carbure de fer; et au moyen de l'aimant, puisqu'il est magnétique. C'est une poudre cristalline de 15,4 de densité à $+18^\circ$ il est magnétique, attaquable par la potasse en fusion et

1502-1896. — (⁵¹⁰) PHILIPP, Hofman's Ind. 748. — (⁵¹¹) BERNOUILLI, An. Ph. Chem. POGG. 111-575-1860. — (⁵¹²) OXLAND, J. École Polytech., 1858. — (⁵¹³) GUITOT et CHAVANNE, D. R. P. 1881. — (⁵¹⁴) LE GUEN, An. Ch. Ph. (5.-69-280-1865; C. R. 56-595-1865; 59-786-1864; 63-967-1866; 64-619-1867; 68-592-1869. — (⁵¹⁵) CARON, An. Ch. Ph. (5.-68-145-1865. — (⁵¹⁶) HEPPE, Chem. Centr. Bl. 156-1887. — (⁵¹⁷) OSMOND, C. R. 104-985-1887. — (⁵¹⁸) GRUNER, C. R. 96-197-1885. — (^{519 a}) A. CARNOT et GOUTAL, C. R. 125-215-1897. — (⁵²⁰) POLECK et GRÜTZNER, Ber. Chem. Gesell. 26-55-1895. — (⁵²¹) CARNOT et GOUTAL, C. R. 128-207-1899. — (^{521 a}) HADFIELD, J. iron and steel institut. 1905. — (⁵²²) P. WILLIAMS, C. R. 127-410-1898. —

insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud (P. Williams)⁽³²²⁾.

Tungstate ferreux. — *Tungstate neutre* TuO^4Fe . — Geuther et Forsberg⁽²⁶⁷⁾ l'ont obtenu par voie sèche en chauffant dans un fourneau à vent du tungstate neutre sodique, du chlorure ferreux et du chlorure de sodium.

Il se forme également en chauffant au rouge blanc, dans un courant de gaz chlorhydrique, un mélange d'anhydride tungstique et d'oxyde de fer (Debray)⁽³²³⁾. Les cristaux nets et brillants ressemblent à ceux du wolfram.

— $TuO^4Fe + 3H^2O$. — Préparé par Anthon⁽¹³⁰⁾ en traitant un sel ferreux par le tungstate neutre de potassium.

Tritungstate ferreux $FeO, 5TuO^5, 4H^2O$. — C'est une masse pâteuse brune qui provient d'une double décomposition entre l'acétate ferreux et le tritungstate de soude en présence d'un excès d'alcool (Lefort)⁽²⁹¹⁾.

Métatungstate ferreux. — L'acide métatungstique dissout le fer métallique pour donner le métatungstate de fer; mais il est impur à cause de la réduction partielle de l'acide (Scheibler)⁽²⁴⁵⁾.

Tungstates ferriques. 1° $3TuO^5, 2Fe^2O^3 + 6H^2O$. — 2° $2TuO^5, Fe^2O^3 + 4H^2O$. — 3° $4TuO^5, Fe^2O^3 + 4H^2O$. — Ces trois sels sont des précipités obtenus par Lefort en traitant des tungstates alcalins par un sel ferrique.

Métatungstate ferrique. — Il n'existe pas à l'état cristallisé; l'évaporation de sa dissolution laisse une masse amorphe (Scheibler).

Acide ferrotungstique. — Pour isoler cet acide, il suffit de précipiter son sel de potassium à $9K^2O$ par le tétrachlorure de platine et l'alcool (Laurent)⁽³²⁴⁾.

Borotungstate ferreux. — C'est un tungstoborate dont la composition n'a pas été indiquée; il est extrêmement difficile à préparer à l'état de pureté; il se forme, comme produit secondaire, une très forte proportion d'oxyde bleu qui reste en solution sous forme de combinaison complexe (D. Klein)⁽¹⁸⁸⁾.

Borotungstate ferrique. — C'est également un tungstoborate; il cristallise difficilement, sa solution est très dense ($D = 3$ environ). (D. Klein)⁽¹⁸⁸⁾.

Cyanures de tungstène de fer et de potassium $Fe^2(CAz)^{12} Tu^{10}K^4, 4OH^2O$. — L'addition d'acide chlorhydrique aux solutions mixtes de tungstate de potassium et de ferrocyanure de potassium donne une solution d'un brun rouge et un précipité gélatineux (Atterberg)⁽³²⁵⁾. Ce ferrocyanure double se forme quand on est en présence d'un excès de

⁽³²⁵⁾ DEBRAY. C. R. 55-287-1802. — ⁽³²⁴⁾ LAURENT. C. R. 31-695-1850. — ⁽³²³⁾ ATTERBERG. B. Soc. Ch. (2)-24-555-1875. — ⁽³²²⁾ WYROUBOFF. An. Ch. Ph. (5)-8-454-486-1876; B. Soc. Ch. (2)-27-175-1876. — ⁽³²¹⁾ GROTH et ARZRUNI. An. Ph. Chem. Pogg. 149-255-1873. — ⁽³²⁰⁾ SCHAFF-

cyanure jaune; il a été isolé par Wyruboff⁽³²⁶⁾ qui en a indiqué la formule.

— $\text{Fe}(\text{C.Az})^{12}\text{Tu}^4\text{K}^2, 74\text{H}^2\text{O}$. — Celui-ci se produit quand il y a un excès de tungstate d'ammonium. Ce sont des corps d'un rouge brun, solubles dans l'eau, qui ne se précipitent que par l'addition d'acide chlorhydrique (Wyruboff)⁽³²⁶⁾.

Ferritungstates de potassium $9\text{K}^2\text{O}, 2\text{Fe}^2\text{O}^3, 12\text{H}^2\text{O}, 45\text{TuO}^5 + 54\text{H}^2\text{O}$. — C'est ce composé qui donne, par le chlorure platinique, l'acide ferritungstique. Le wolfram est fondu avec de l'azotate de potassium et du carbonate de potassium; la masse, épuisée par l'eau bouillante, donne une liqueur qui, par refroidissement, laisse déposer un sel brun gommeux; traité par l'acide chlorhydrique, il forme alors de gros prismes à 6 pans réguliers (Laurent)^(326a).

— $18\text{K}^2\text{O}, 2\text{Fe}^2\text{O}^3, 45\text{TuO}^5 + 54\text{H}^2\text{O}$. — Le sel précédent, traité par la potasse, donne ce nouveau composé potassique (Laurent).

Ferritungstate de baryum $21\text{BaO}, 2\text{Fe}^2\text{O}^3, 45\text{TuO}^5 + 27\text{H}^2\text{O}$. — Il a également été préparé par Laurent.

Tungstate neutre de manganèse TuO^4Mn . — Il suffit d'appliquer la méthode par voie sèche qui a servi à préparer les tungstates neutres de magnésium, de zinc, de cadmium, etc... [Geuther et Forsberg⁽³²⁷⁾, Zettnow]. Ce sont de gros cristaux rhomboïdaux de couleur grenat; ils sont transparents (Groth et Arzruni)⁽³²⁷⁾; leur densité est de 6,7. Le tungstate artificiel est identique à la hübnérite (tungstate manganéux naturel).

Paratungstate de manganèse $5\text{MnO}, 12\text{TuO}^5 + 54\text{H}^2\text{O}$. — Blanc amorphe isolé par Gonzalès⁽³²⁸⁾.

Tritungstate de manganèse $\text{MnO}, 5\text{TuO}^5 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Il ne s'obtient qu'en présence d'acool par double décomposition. L'eau le décompose (Lefort)⁽³²⁹⁾.

Métatungstate de manganèse $\text{MnO}, 4\text{TuO}^5 + 10\text{H}^2\text{O}$. — C'est un corps cristallisé en octaèdres quadratiques jaunâtres, inaltérables à l'air (Scheibler).

Borotungstate de manganèse $9\text{TuO}^5, \text{B}^2\text{O}^3, 2\text{MnO} + 18\text{Aq}$. — Il se présente sous l'aspect de magnifiques cristaux roses qui perdent leur éclat aussitôt qu'on les sépare de leur eau mère; ils ne peuvent être conservés. Il est extrêmement soluble dans l'eau (D. Klein)⁽³²⁸⁾.

Manganitungstate de sodium $5\text{Na}^2\text{O}, 5\text{TuO}^5, \text{MnO}^2 + 18\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé a été préparé par Just^(331a) par l'action du tungstate de

GOTSCHE. An. Ch. Ph. (5)-2-552-1841. — ⁽³³¹⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-8-505-1845. — ^(331a) JUST. Ber. Chem. Gesell. 36-5619-1905; B. Soc. Ch. (5)-32-568-1904. — ⁽³³²⁾ BERNARDINI. An. Ph. Chem. Pogg. 44-575-1860. — ⁽³³³⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-4-129-1841; An. Ph. Chem. Pogg. 53-60 et 245-1841. — ⁽³³⁴⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl.

sodium en excès sur le sulfate de manganèse en présence du persulfate d'ammonium; il est facilement décomposable par l'eau; anhydre, il aurait pour formule $Mn(TuO^3Na)^4TuO^3Na^2$.

Tungstate de sodium et de manganèse $5Na^2O, 5MnO, 14TuO^3 + 36H^2O$. — Quand on évapore à 70° une dissolution qui renferme des poids moléculaires égaux de paratungstate de soude et de sulfate de manganèse, on obtient un précipité blanc jaunâtre qui possède cette composition (G. Von Knorre) ⁽³¹⁵⁾.

Tungstate de fer et de manganèse. — Le tungstate de fer et de manganèse naturel est le wolfram; sa composition a été indiquée par Schaffgotsch ⁽³²⁰⁾, par Wöhler ⁽³⁵⁰⁾, par Ebelmen ⁽³⁵¹⁾ et Bernouilli ⁽³⁵²⁾. Le fer y est à l'état minimum et le rapport du protoxyde de fer à celui de manganèse varie de $\frac{1}{7}$ à $\frac{7}{1}$. Il a été reproduit par Geuther et Forsberg en fondant, en présence du sel marin, du tungstate de soude additionné en proportions diverses de chlorure de fer et de chlorure de manganèse anhydres; Zettnow a obtenu le produit dont le rapport des deux oxydes était $\frac{4}{1}$ et $\frac{1}{1}$. Ce sont des cristaux orthorhombiques d'un brun noir (Groth et Arzruni). Sa chaleur spécifique est 0,0978 et 0,09825 (Regnault) ⁽³³³⁾; 0,0894 (Kopp) ⁽³⁵⁴⁾.

Tungstate de manganèse de fer et d'ammonium $45TuO^3, 2Fe^2O^3, 6MnO, 12(AzH^3)^2O, 5H^2O + 81aq$. — Les eaux mères du paratungstate d'ammonium qui provient du traitement du wolfram par l'eau régale, sont traitées par l'acide chlorhydrique; il se dépose des fins cristaux; leur solution ne possède pas les réactions ordinaires du fer, du tungstène, ni du manganèse (Laurent) ⁽³³⁵⁾.

Chromite de tungstène $Cr^2O^3, 5TuO^3$. — Ce sont des cristaux bruns qui ont été obtenus par fusion du bichromate de potassium avec l'anhydride tungstique (Smith) ⁽³³⁷⁾.

Tungstates de chrome $(TuO^3)^3Cr^3 + 3H^2O$ (*tungstate neutre*). — Par réaction entre l'alun de chrome et le tungstate de sodium il se forme un précipité vert sale; il est peu soluble dans l'eau (Lotz) ⁽³¹²⁾.

— $2TuO^3Cr^2O^3 + 5H^2O$. — Ce tungstate est obtenu par double décomposition entre l'acétate chromique et le tungstate neutre de sodium. Poudre d'un vert bleuâtre.

— $4TuO^3Cr^2O^3 + 6H^2O$. — Celui-ci se forme en mélangeant l'acétate

3-1 et 289-1864-1865 B. Soc. Ch. IV-554-1858. — ⁽³³⁶⁾ LAURENT. C. R. 31-695-1850. — ⁽³⁵⁶⁾ MOISSAN et KOZNETZOW. C. R. 137-292-1905; B. Soc. Ch. (5)-31-565-1904. — ⁽³³⁷⁾ SMITH. J. Am. Chem. Soc. 15-151-1895. — ⁽³³⁸⁾ STAVENHAGEN et SCHEUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 32-1515; 32-5064-1899; 35-909-1902; B. Soc. Ch. (5)-28-518-1902. — ⁽³⁵⁹⁾ BERZÉLICS. An. Ph. Chem. Pogg. 16-585-1829. — ⁽³⁴⁰⁾ W. GIBBS. Am. Chem. J. 17-167-1895; B. Soc. Ch. (5)-14-1176-1895.

chromique et le bitungstate de sodium en présence d'alcool. Dépôt vert foncé poisseux (Lefort) ⁽²⁹¹⁾.

— $5\text{TuO}^3\text{Cr}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce dernier est obtenu par la réaction entre l'acétate chromique et le tritungstate de sodium en présence d'alcool, c'est un précipité blanc verdâtre.

Borotungstate de chrome $(\text{TuO}^3, \text{B}^3\text{O}^3)^2\text{Cr}^2\text{O}^3, 6\text{H}^2\text{O} + 68\text{aq}$. — C'est le tungstoborate chromique. Ce sont de petites lamelles rhomboïdales, violacées, indéterminables, très efflorescentes; sa solution saturée est d'un vert noirâtre; elle a une densité de 2,80 (D. Klein) ⁽¹²⁸⁾.

Carbure de tungstène et de chrome $\text{Tu}^2\text{C}, 5\text{Cr}^2\text{C}^2$. — Il se prépare : 1° en chauffant au four électrique un mélange de tungstène, de chrome, de charbon pur et de cuivre en excès; 2° en chauffant un mélange d'anhydride tungstique (45 gr.) de sesquioxyde de chrome (100 gr.) et de coke de pétrole (50 gr.). Le carbure double est isolé de la masse fondue en la traitant, soit par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique. Ce composé est gris, d'aspect métallique très dur; il n'est pas magnétique; sa densité est de 8,41 à 22°. Il est très stable, raye le quartz et la topaze avec facilité et n'est attaqué par aucun acide ni par l'eau régale. Les alcalis en fusion le dissolvent (Moissan et Kouznetzov) ⁽²⁵⁴⁾.

Alliage de tungstène et de molybdène TuMo . — Il se prépare au moyen de l'aluminothermie, par la réduction d'un mélange d'oxydes par de la poudre d'aluminium. Il répond à la formule TuMo (Stavenhagen et E. Schuchard) ⁽³³⁸⁾.

Acide tungstomolybdique. — Cet acide, dont la formule n'a pas été indiquée, est retiré de son sel d'ammonium qui prend naissance quand on traite le chlorure de molybdène par le paratungstate d'ammonium. Les alcalis le décomposent avec mise en liberté d'hydrate molybdique (Berzélius) ⁽³³⁹⁾.

Alliage de tungstène, de molybdène et de titane. — Il s'obtient comme précédemment et répond à la formule TiTuMo (Stavenhagen et Schuchard).

Tungstomolybdates de potassium, de calcium, de baryum $12\text{TuO}^3\text{MoO}^2,5\text{K}^2\text{O} + 16\text{H}^2\text{O}$. $12\text{TuO}^3\text{MoO}^2,5\text{CaO} + 52\text{H}^2\text{O}$. $12\text{TuO}^3, \text{MoO}^2,5\text{BaO} + 30\text{H}^2\text{O}$. Ces trois derniers composés ont été obtenus par Gibbs. L'hydrate molybdique se dissout en jaune orangé dans une solution de tungstate de sodium. Cette liqueur précipite par les sels de calcium, strontium, baryum, ammonium, potassium; ces précipités par cristallisation dans l'eau donnent des prismes bruns correspondant aux compositions ci-dessus (Gibbs) ⁽³⁴⁰⁾.

ED. DEFACQZ,

Chef de travaux à l'École supérieure de Pharmacie
de l'Université de Paris.

URANIUM $U = 239,5$

État naturel. — L'uranium, comme la plupart des corps simples à poids atomique élevé, est peu répandu dans la nature. Il entre dans la constitution d'un petit nombre d'espèces minéralogiques qui ont leur origine dans les parties les plus profondes de l'écorce terrestre⁽¹⁾. Dans ces minéraux, l'uranium est constamment associé à l'oxygène et, le plus souvent, aux éléments rares, aux corps radioactifs et à l'hélium.

Le plus abondant des composés naturels de l'uranium, que l'on exploite presque exclusivement en Europe, est la *pechblende* (Klaproth)^(2 à 15) ou *pechurane*, substance très complexe qui renferme de 40 à 90 pour 100 d'oxyde anhydre U_3O_8 . Son principal gisement se trouve à Joachimsthal en Bohême; on la rencontre encore à Przibrah (Bohême), à Johann-Georgenstadt et à Schneeberg (Saxe), à Rezbanya (Hongrie), à Vale (Norvège), à Redruth (Cornouailles), à Andrinople (Turquie), au Canada et au Colorado. La *clévéite*⁽¹³⁾ (Norvège) et la *bröggerite*⁽¹⁴⁾ (Norvège) sont des variétés de pechblende riches en terres rares. La *gummite*⁽¹⁵⁾, l'*étiasite*⁽¹⁶⁾ et la *pillinite*⁽¹⁷⁻¹⁸⁾ constituent des oxydes d'uranium hydratés impurs. Tous les oxydes naturels d'uranium sont fortement radioactifs. C'est dans la clévéite de Carlsruus (Norvège) qu'a été signalée pour la première fois par Clève la présence de l'hélium⁽¹⁹⁾.

L'uranium figure encore comme constituant principal dans la composition d'un petit nombre de minéraux soit à l'état de sel oxygéné, soit à l'état de combinaison complexe d'uranium de calcium ou de cuivre, plus rarement d'uranium de baryum ou de bismuth. La *zippéite*⁽²⁰⁾, sulfate d'uranium hydraté, l'*uraconise*⁽²¹⁾ et la *vogliante*⁽²²⁾, sulfates basiques d'uranium, accompagnent la pechblende à Joachimsthal.

La *meljéidite*⁽²³⁾, sulfate double d'uranium et de calcium, la *joannite*⁽²⁴⁾,

⁽¹⁾ DE LAUNAY. C. R. **438-712-1904**; Revue générale des Sciences, 30 avril 1904. — ⁽²⁾ KLAPROTH. Beiträge zur chem. Kenntniss der Mineralkörper **2-197-1789**. — ⁽³⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-**8-498-1843**. — ⁽⁴⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. **76-526-1859**. — ⁽⁵⁾ PFAFF. J. Chem. Ph. Schweig. **35-526-1822**. — ⁽⁶⁾ HAUER. Jahresh. geol. Reichsanst 197-1855. — ⁽⁷⁾ WHITNEY. Am. J. Sc. (2)-**7-454-1849**. — ⁽⁸⁾ GENTH. Am. J. Sc. **23-421-1857**. — ⁽⁹⁾ SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. **72-561-1847**. — ⁽¹⁰⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **232-500-1886**. — ⁽¹¹⁾ JANDA. Osterr. Z. Berg. Hütt. **50-285-1902**. — ⁽¹²⁾ NORDENSKIÖLD. N. Jahrbuch. Miner. **406-1878**. — ⁽¹³⁾ HOFMANN et HEIDEPRIEM. Ber. Chem. Gesell. **34-914-1901**. — ⁽¹⁴⁾ KERSTEN. J. Chem. Ph. Schweig. **66-18-1856**. — ⁽¹⁵⁾ RAGSKY. Pogg. Ergänz **4-548-1857**. — ⁽¹⁶⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. **76-526-1856**. — ⁽¹⁷⁾ HERMANN. Dana's Syst. 5^e édit. 175-1856. — ⁽¹⁸⁾ CLÈVE. C. R. **120-854-1895**. — ⁽¹⁹⁾ LINDACKER. Vogel's Gangverhält u. Miner. Joachimsthal Teplitz 95-1855. — ⁽²⁰⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-**26-208-1858**; Jahresh. 115-1858. — ⁽²¹⁾ LINDACKER. Vogel's Gangverhält u. Min. 1855; Dana's Syst. 5^e édit. 668-1864. — ⁽²²⁾ SMITH. Am. J. Sc. (2)-**5-357-1848**; Jahresh. 1220-1848. — ⁽²³⁾ LINDACKER. Vogel's Gangverhält

sulfate double d'uranium et de cuivre et l'*uranochalcite*⁽²⁴⁾, sulfate triple d'uranium de calcium et de cuivre se rencontrent à Andrinople, en Bohême et en Saxe, à côté des autres minéraux d'uranium.

Quelques composés phosphorés naturels sont assez importants pour être l'objet de traitements industriels notamment : la *chalcolite*⁽²⁵⁾ ou *torbérîte*, phosphate double d'uranium et de cuivre $(\text{PO}_4)^3(\text{UO}_2)^2\text{Cu}$, $10\text{H}_2\text{O}$ qui fait partie des filons métallifères en Saxe, en Bohême et dans les Cornouailles et l'*autunite*^(26 à 30) ou *uranite* phosphate double d'uranium et de calcium $(\text{PO}_4)^3(\text{UO}_2)^2\text{Ca} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ trouvé près d'Autun.

L'autunite est habituellement mélangée à l'*uranocircite*⁽³⁰⁾, phosphate double d'uranium et de baryum (Weisbach).

A la chalcolite et à l'autunite correspondent l'*uranospinite*⁽³¹⁾, arséniate double d'uranium et de calcium et la *zeunérite*⁽³²⁾, arséniate double d'uranium et de cuivre. Ces minéraux se trouvent dans les mêmes conditions de gisement que les phosphates correspondants, mais ils sont moins abondants. La mine de Weisser Hirsch, près de Schneeberg (Saxe), renferme encore de la *trögérite*⁽³³⁾, arséniate d'uranium hydraté, et de la *walpurgitte*⁽³⁴⁾, arséniate double d'uranium et de bismuth.

La *carnotite*⁽³⁵⁾, vanadate d'uranium et de potassium $(\text{VO}_4)^3(\text{UO}_2)^2\text{K}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été découverte en 1898 dans l'Amérique du Sud. Les minerais de l'état d'Utah, situé à l'ouest du Colorado, sont actuellement exploités pour l'extraction de l'uranium et des sels de baryum radifères.

La *liebigite*⁽³⁶⁾, carbonate double d'uranium et de calcium, et la *voglite*⁽³⁷⁻³⁸⁾, hydrocarbonate d'uranium, de calcium et de cuivre, forment un enduit sur la pechblende de Joachimsthal. D'autres minéraux, dont la composition se rapproche de la voglite, ont aussi été décrits⁽³⁸⁾.

L'*uranophane*⁽³⁹⁾ et l'*uranolite*⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾, silicates hydratés d'uranium, d'aluminium et de calcium, existent dans les mines de Kupferberg (Silésie) et en Géorgie. L'*uranosphérite*⁽⁴²⁾, uranate de bismuth, a été signalée par Winckler à Weisser Hirsch (Saxe).

Un grand nombre de composés naturels de niobium, de tantale, de titane et de thorium renferment des proportions variables d'uranium. Les principaux sont : La *samaraskite*^(43 à 44) désignée encore sous les noms d'uranoniobite, uranotantale, ytrotantalite. C'est un niobate d'uranium

u. Min. Joachimsthal Teplitz 95-1857. — (25) SCHURCH. Ber. Chem. Gesell. 7-1655-1874. — (26) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-383-1824. — (27) LAUGIER. An. Ch. Ph. 24-239-1825. — (28) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-5-5-1842. — (29) PISANT. C. R. 52-817-1861. — (30) WEISBACH. Jahrb. für Berg. u. Huttenwesen in Sachsen, 1877. — (31) WEISBACH. Jahrb. Miner. 869-1871. — (32) WINCKLER. J. prakt. Chem. (2)-7-1-1875; Chem. Centr. Bl. 542-1875. — (33) LINDACKER. Jahrb. 694-1857. — (34) WEISBACH. Jahrb. Miner. 869-1871; 514-1875. — (35) FRIEDEL et CUMENGE. B. Soc. Ch. (2)-21-528-1899. — (36) LINDACKER. Jahrb. geol. Reichsanst 4-221; Jahrb. 849-1855. — (37) LINDACKER. Jahrb. geol. Reichsanst 4-222-1855; Dana's syst. 5^e édit. 717-1854. — (38) ANTIPOFF. Verh. d. K. russ. Min. Gesell. 38-40; Z. Kryst. 36-175-1902. — (39) WEBSKY. Z. geol. Gesell. 11-384-1859; 22-92-1870. — (39^a) WATSON. Am. J. Sc. (4)-13-464-1902. — (40) ZEPHAROWICH. Jahrb. Miner. 780-1870. — (41) SCHRAUF. Miner. petrogr. Mitheil. Tschem. 158-1875. — (42) WINCKLER. J. prakt. Chem. (2)-7-5-1875. — (43) ALLEN. Dana's Text. of Mineral. 540-1877. — (44) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-2-658-1877; Jahrb. 544-1877. — (45) CERNIK. St-Pétersb. Z. russ.

de fer et d'yttrium qui fait partie des roches granitiques de Miask (Sibérie) et de la Caroline du Nord. La proportion d'uranium atteint parfois dans ce minéral 16 pour 100.

La *fergusonite*⁽⁴⁶⁾ et la *tyrite*⁽⁴⁷⁾ sont des niobates complexes d'yttrium de cérium, d'uranium, de calcium et de fer que l'on rencontre à Brewig et à Ytterby (Norvège). Elles renferment de 3 à 5 pour 100 d'oxyde d'uranium.

Le *pyrochlore*⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾ est un niobate de calcium riche en uranium. L'*annérodite*⁽⁴⁹⁾ est un niobotantalate d'uranium et de terres rares. L'*euxénite*⁽⁴⁵⁻⁵⁰⁾ est un titanoniobate de cérium et d'uranium. Le *polycrase*⁽⁴⁶⁾ est un titanotantalate d'uranium de zinc, de cérium et d'aluminium. La *thorite*⁽⁵¹⁾ et l'*orangite*⁽⁵²⁾ sont des silicates de thorium uranifères. La plupart des phosphates, silicates, zirconates des terres rares renferment de petites quantités d'uranium, en particulier : le *xénotime*⁽⁵³⁾, l'*œschénite*⁽⁵⁴⁾, la *columbite*⁽⁵⁵⁾, la *cérite*⁽⁵⁶⁾, la *monazite*⁽⁵⁷⁾, etc.

La présence de l'uranium dans le soleil a été démontrée par les observations spectroscopiques de Sir Norman Lockyer⁽⁵⁸⁾. Le même auteur a caractérisé les raies des gaz de la clévéite dans le spectre des étoiles les plus chaudes⁽⁵⁹⁾.

La production annuelle des sels d'uranium est d'environ 12 tonnes. La plus grande partie provient de la manufacture impériale de Joachimsthal. Les prix commerciaux de l'oxyde du nitrate et de l'acétate sont les suivants : Oxyde du commerce de 28 à 32 francs le kilogramme. Nitrate d'uranyle de 25 à 28 francs. Acétate d'uranyle de 38 à 50 francs.

Historique. — La connaissance de l'uranium date des travaux de Péligot publiés en 1842. Jusqu'à cette époque, tous les auteurs ont décrit comme élément simple l'oxyde UO^2 .

Au cours de recherches analytiques sur la pechblende que l'on croyait être un minerai de zinc, Klaproth⁽⁶⁰⁾ découvrit, en 1789, l'oxyde d'un métal inconnu auquel il donna le nom d'*urane* en l'honneur de la planète Uranie. L'étude de l'urane fut poursuivie par Bucholz⁽⁶¹⁾, Richter⁽⁶²⁾, Lecanu et Serbat⁽⁶³⁻⁶⁴⁾.

En 1825, Arfwedson⁽⁶⁵⁾ prépara, par réduction de la pechblende dans un courant d'hydrogène au rouge, de l'oxyde UO^2 à l'état pyrophorique

liz. Chim. 34-648-1002. — ⁽⁴⁶⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 150-200-1873. — ⁽⁴⁷⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 144-191-1871 et 150-198-1873. — ⁽⁴⁸⁾ CERNIK. Jezeg. geol. miner. i Varsava. 196-1002. — ⁽⁴⁹⁾ BLOMSTRAND. Neues Jahrbuch. f. Min. 1-351-1882. — ⁽⁵⁰⁾ MARIIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-8-71-1866. — ⁽⁵¹⁾ BERGMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 82-561-1851. — ⁽⁵²⁾ SCHILLING. Z. Angew. Chem. 15-921-1902. — ⁽⁵³⁾ KRAUSS et REITINGER. Z. Kryst. Leipzig. 34-268-1901. — ⁽⁵⁴⁾ MARIIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-13-24-1868. — ⁽⁵⁵⁾ BLOMSTRAND. Acta Univers. Lund. 1865. — ⁽⁵⁶⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 107-651-1859; KJERULF. An. Chem. Pharm. Lieb. 87-12-1853. — ⁽⁵⁷⁾ HOFMAN et ZERBAN. Chem. N. 85-100-1902; METJGER. J. Amer. Chem. Soc. 24-901-1902. — ⁽⁵⁸⁾ N. LOCKYER. Ph. Mag. 6-161-1879. — ⁽⁵⁹⁾ W. LOCKYER. Proc. of roy. Soc. 62-1897. — ⁽⁶⁰⁾ KLAPROTH. An. Crell. 2)-387-1789. — ⁽⁶¹⁾ BUCHOLZ. Beiträge 1-62; An. Gehl. 4-17 et 134-1823. — ⁽⁶²⁾ RICHTER. N. gegenst. der Chem. 1-1; 9-36; An. Gehl. 4-402-1825. — ⁽⁶³⁾ LECANU et SERBAT. J. Pharm. Ch. 9-141-1823. — ⁽⁶⁴⁾ LECANU. J. Pharm. Ch. 11-279-1825. — ⁽⁶⁵⁾ ARFWEDSON. An. Ph.

et le considéra comme un métal réduit. La propriété singulière de cet oxyde de s'unir par action directe au chlore et au brome, son aptitude à former des combinaisons analogues aux sels métalliques, rendaient très vraisemblable l'hypothèse d'Arfwedson qui fut généralement admise.

De nombreuses recherches, en particulier celles de Berzélius⁽⁶⁶⁾ et de Brande⁽⁶⁷⁾, se rapportent à cette première période de l'histoire de l'uranium.

En 1840, Péligot⁽⁶⁸⁾ obtint un nouveau chlorure dont la composition était incompatible avec la notion de l'urane, corps simple, et deux ans plus tard, il isola le métal *uranium* par l'action du potassium sur le tétrachlorure uraneux. Ebelmen⁽⁶⁹⁾, Wertheim⁽⁷⁰⁾, Rammelsberg⁽⁷¹⁾ et Hermann⁽⁷²⁾ confirmèrent les travaux de Péligot et firent connaître les principales combinaisons de l'uranium.

Récemment, Moissan⁽⁷³⁾ indiqua plusieurs procédés pratiques de préparation du métal pur, fixa ses propriétés et, par l'emploi du four électrique, obtint avec facilité la fonte d'uranium.

Préparation. — Les procédés de préparation de l'uranium sont basés sur la réduction des oxydes du métal par le carbone ou l'aluminium et sur la décomposition des chlorures par les métaux alcalins. L'électrolyse du chlorure double d'uranium et de sodium $UCl_2 \cdot 2NaCl$ permet également d'obtenir l'uranium.

1° Procédés basés sur la réduction des oxydes par le carbone et l'aluminium. — RÉDUCTION DE L'OXYDE VERT U_2O_5 PAR LE CARBONE AU FOUR ÉLECTRIQUE. — *Procédé Moissan*⁽⁷³⁾. — Les oxydes anhydres d'uranium sont facilement réduits par le carbone au four électrique. Le procédé suivant décrit par Moissan permet d'obtenir de grandes quantités du métal.

On part de l'azotate d'uranyle que l'on peut avoir très pur grâce à sa grande solubilité dans l'éther sulfurique. Ce sel desséché est transformé par calcination en oxyde vert que l'on mélange en excès à du charbon de sucre, par exemple, dans la proportion de 500 parties d'oxyde pour 40 parties de charbon. Le mélange bien tassé est placé dans un four électrique chauffé par un arc puissant. La réduction s'opère en quelques minutes, et, si la chauffe est bien conduite, le métal ne renferme que des traces de carbone.

Les échantillons, préparés par Moissan, titraient 99,5 pour 100 d'uranium.

La densité des courants à employer dépend des dimensions du four, elle ne doit pas être inférieure à 100 ampères (Aloy)⁽⁷⁴⁾.

AFFINAGE. — On peut affiner la surface extérieure du métal en le chauffant dans une brasque d'oxyde vert. Le creuset, contenant l'oxyde vert et l'uranium, doit lui-même être placé dans un second creuset rempli d'une brasque titanifère pour éviter la formation d'azoture (Moissan).

Chem. Pogg. 1-245-1824. — ⁽⁶⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-559-1824. — ⁽⁶⁷⁾ BRANDE. Quart. J. Sc. Litt. Arts 14-86. — ⁽⁶⁸⁾ PÉLIGOT. C. R. 12-753-1841; 22-487-1846; 42-75-1846. — ⁽⁶⁹⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-5-189-1842. — ⁽⁷⁰⁾ WERTHEIM. An. Ch. Ph. 5-11-49-1844. — ⁽⁷¹⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 55-518; 56-125-1842. —

ALUMINOTHERMIE DE L'URANIUM. — L'oxyde uranique anhydre UO^5 est assez facilement réduit par l'aluminium en poudre. En utilisant le dispositif indiqué par Goldschmidt⁽⁷⁵⁾, Aloy⁽⁷⁶⁾ a obtenu un culot métallique très riche en uranium. Stavenhagen⁽⁶⁸⁾ a également préparé de l'uranium par réduction de l'oxyde U^3O^8 au moyen de l'aluminium en présence d'air liquide. Mais le métal, produit dans ces conditions, renferme toujours des quantités notables d'aluminium (Aloy).

La réduction de l'oxyde vert par le magnésium (Aloy)⁽⁷⁶⁾ constitue encore un mode de formation de l'uranium.

2° Procédés basés sur la décomposition des chlorures d'uranium par les métaux. — **DÉCOMPOSITION DU CHLORURE DOUBLE D'URANIUM ET DE SODIUM $UCl^4 \cdot 2NaCl$ PAR LE SODIUM.** — *Procédé Moissan*⁽⁷⁷⁾. — Moissan place le chlorure double et le sodium par couches alternatives avec des fragments de sodium dans un tube en fer très épais fermé par un bouchon à vis. La réaction, amorcée par un feu de bois, dégage assez de chaleur pour porter le bloc à la température du rouge cerise. Après refroidissement, l'uranium reste sous la forme d'une matière pulvérulente que l'on doit épuiser par l'alcool absolu pour enlever le sodium et laver ensuite à l'eau bouillie froide, à l'alcool et à l'éther.

L'uranium, préparé dans les expériences de Moissan, renfermait 99,4 pour 100 environ de métal et des traces de sodium.

La décomposition du chlorure double $UCl^4 \cdot 2NaCl$ peut aussi être effectuée au moyen du magnésium (Moissan)⁽⁷⁷⁾.

DÉCOMPOSITION DU TÉTRACHLORURE D'URANIUM PAR LE POTASSIUM OU LE SODIUM. — Pélégot⁽⁷⁸⁾ a préparé pour la première fois l'uranium en chauffant dans un creuset de platine un mélange de deux parties de chlorure UCl^4 et d'une partie de potassium. Plus tard, Zimmermann⁽⁷⁹⁾ a substitué le sodium au potassium.

En opérant dans un cylindre en fer doux en présence d'un grand excès de chlorure de sodium fondu, Zimmermann a obtenu, à la température du rouge sombre, de l'uranium pulvérulent et, au rouge blanc, des globules fondus ayant l'éclat de l'argent.

Ces procédés donnent de mauvais rendements et sont d'une application très pénible à cause de la grande altérabilité du chlorure uraneux.

5° Procédé électrolytique. — **ÉLECTROLYSE DU CHLORURE DOUBLE D'URANIUM ET DE SODIUM FONDU.** — *Procédé Moissan*⁽⁷⁷⁾. — Moissan place le chlorure double $UCl^4 \cdot 2NaCl$ dans un vase de porcelaine fermé par un bouchon rodé qui livre passage à deux électrodes en graphite pur; deux tubes en verre recourbés traversent également le bouchon et permettent d'opérer dans un courant de gaz inerte. En employant un courant de

(75) HERMANN. Ueber einige Uranverbind. Göttingen, 1861. — (76) ALOY. Thèse de doctorat ès sciences. Toulouse, 1901. — (75) GOLDSCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 304-19-1898. — (76) ALOY. B. Soc. Ch. (3)-25-155-1901. — (76 a) STAVENHAGEN. Ber. Chem. Gesell. 32-3065-1899. — (77) MOISSAN. C. R. 122-1088-1896. — (78) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-5-5 et 12-1842. — (79) ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 216-1-1882. — (80) FÉRÉE. B. Soc. Ch. (2)-25-622-1901. — (81) ZIMMERMANN. An. Chem.

50 ampères sous 8 à 10 volts, la température est suffisante pour maintenir le bain en fusion. L'uranium se dépose au pôle négatif en une éponge cristalline que l'on épuise à l'eau bouillie froide, à l'alcool et à l'éther. Le métal, préparé par Moissan, renfermait environ 0,5 pour 100 d'impuretés.

Férée⁽⁸⁰⁾ a encore signalé un mode de formation de l'uranium à l'état pyrophorique par distillation de l'amalgame dans le vide.

Propriétés physiques. — Les propriétés physiques de l'uranium, préparé par Moissan, sont assez différentes de celles que l'on attribuait au métal de Peligot. Elles varient du reste avec les conditions de préparation. Lorsqu'il provient de la réduction de l'oxyde U^3O^8 par le charbon, l'uranium est un solide blanc moins bleuté que le fer. Il peut être poli et se lime avec facilité. Préparé par décomposition du chlorure double $UCl^4, 2NaCl$ par le sodium, il est amorphe et pulvérulent. Obtenu par électrolyse, il se présente en cristaux très nets pouvant atteindre au voisinage de l'électrode un millimètre de côté (Moissan)⁽⁷⁷⁾, D 18,4 (Peligot)⁽⁶⁸⁾, 18,68 Zimmermann⁽⁸¹⁾. La chaleur spécifique est 0,02 765 (Zimmermann)⁽⁸¹⁾.

Le point de fusion de l'uranium n'a pas été déterminé; dans le four électrique l'uranium est plus volatil que le fer (Moissan).

L'uranium n'est pas magnétique quand il est bien exempt de fer (Moissan). Le spectre de l'uranium a été étudié par Thalen⁽⁸²⁾ en faisant éclater de fortes étincelles à la surface du chlorure.

Cet auteur a caractérisé les raies principales suivantes :

	ORANGÉ	5481,5	Intensité 1	4724,0	Intensité 3
λ	5913,0	Intensité 2	5479,5	—	1
			5477,0	—	1
	JAUNE	5474,3	—	1	
λ	5619,0	Intensité 3	5384		
	5579,0	—	3		
	5562,5	—	3		
	5527,0	—	5		
	5409,0	—	3		
	5493,5	—	1		
			VERT		
λ	5027	Intensité 3			
			BLEU		
λ	4731,0	Intensité 3			
			INDIGO		
λ	4545,0	Intensité			
	4172,5	—	1		
	4595,5	—	3		
	4374,0	—	3		
	4362,0	—	1		
	4340,5	—	1		

La plupart des sels d'uranyle présentent des phénomènes de phosphorescence d'une grande intensité. Les propriétés de la lumière émise ont été étudiées par E. Becquerel⁽⁸³⁾.

Les composés jaunes d'uranium sont en général fluorescents et donnent un spectre d'absorption bien caractérisé⁽⁸⁴⁾. Ils possèdent, en outre, la propriété d'émettre de la lumière d'une manière continue et spontanée. Les sels qui présentent le phénomène avec le plus de netteté sont ceux dont la phosphorescence à la lumière est la plus vive; l'émission la plus intense est due au sulfate double d'uranyle et de potassium. Le

Pharm. Lieb. 232-310-1886. — ⁽⁸²⁾ THALEN. *Ann. Ch. Ph.* (4)-18-202-385-1869. — ⁽⁸³⁾ BECQUEREL. *Ann. Ch. Ph.* (5)-55-86-1859; 57-101-1859; 62-5-1861; (4)-27-559-1872. — ⁽⁸⁴⁾ MONTON et BOLTON. *Chem. N.* 28-47-115-164-1875. — ⁽⁸⁵⁾ H. BECQUEREL. *C. R.* 138-184-1904

nitrate d'uranyle du commerce est très nettement lumineux. (H. Becquerel)⁽⁸⁵⁾.

Becquerel attribue cette luminosité à la phosphorescence excitée sur le sel lui-même par la radioactivité du métal.

L'uranium et ses combinaisons possèdent en effet la propriété remarquable d'émettre des rayons invisibles découverts en 1896 par Henri Becquerel⁽⁸⁶⁾.

Dans les premiers tubes producteurs de rayons X, sans anticathode métallique, le rayonnement Röntgen prenait naissance sur la paroi du verre rendue fluorescente par les rayons cathodiques. On pouvait dès lors se demander si cette émission n'accompagnait pas nécessairement la fluorescence⁽⁸⁷⁾. Becquerel chercha à obtenir des impressions photographiques avec les sels fluorescents d'uranium et en particulier avec le sulfate double d'uranyle et de potassium. Ces essais ayant donné un résultat positif, Becquerel constata que le phénomène n'est pas relié à la fluorescence, car tous les sels d'uranium, fluorescents ou non, jouissent de la même propriété; l'uranium métallique est le plus actif. Becquerel en conclut qu'il s'agit d'une propriété atomique de l'uranium; il donna aux rayons particuliers émis par ce corps simple le nom de *rayons uraniques*.

Ces rayons peuvent traverser toutes les substances solides, liquides ou gazeuses sous une épaisseur suffisamment faible; ils ne subissent ni réflexion, ni réfraction, ni polarisation. En traversant les gaz, ils les ionisent et les rendent conducteurs de l'électricité.

Ce rayonnement est spontané et continu, il persiste aux plus basses températures et ne s'affaiblit pas sensiblement avec le temps. Des échantillons de sels d'uranium, maintenus pendant plusieurs années à l'obscurité, n'ont rien perdu de leur activité⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾. En général, les composés naturels d'uranium sont plus actifs que les espèces reproduites artificiellement à cause de la présence de petites quantités de radium (S. Curie)⁽⁹⁰⁾.

Le rayonnement de l'uranium est complexe comme celui des substances radioactives en général. On distingue trois sortes de rayons que l'on désigne par les lettres α , β , γ d'après la notation créée par Rutherford. Les rayons α , très peu pénétrants, déviables par un champ magnétique intense, sont formés d'ions positifs très gros. Les rayons β moins absorbables, déviables, mais inégalement, par le champ magnétique, transportent de l'électricité négative. Les rayons γ , très pénétrants, non déviables, sont analogues aux rayons X.

L'uranium émet surtout les variétés β et α , il se distingue du radium par l'absence d'émanation.

La radioactivité de l'uranium présente encore une particularité signalée déjà par Rutherford⁽⁹¹⁾ pour le thorium radioactif. On peut

— (86) H. BECQUEREL. C. R. 122-421-501-550-680-1086-1896. — (87) POINCARÉ. Revue générale des Sciences, 30 janvier 1896. — (88) H. BECQUEREL. C. R. 128-771-1899. — (89) ELSTER et GEITEL. Beib. 24-453-1901. — (90) S. CURIE. C. R. 127-175-1898. — (91) RUTHERFORD et

séparer de l'uranium un corps plus actif en précipitant par exemple un sel d'uranium par un excès de carbonate d'ammonium; le résidu, non dissous, qui jouit de cette propriété, porte le nom d'uranium X : l'uranium privé de ce corps nouveau continue à émettre des rayons α aisément absorbés; l'uranium X n'émet que des rayons β pénétrants qui agissent sur la plaque photographique. L'uranium X, abandonné à lui-même, perd peu à peu son activité, en même temps l'uranium recouvre la propriété d'émettre des rayons β . Ces faits ont amené Rutherford⁽⁹²⁾ à penser que la radioactivité de l'uranium se maintient constante par équilibre entre deux actions inverses : décroissance de l'activité avec le temps et production continue de matière active.

La similitude de rayonnement de l'uranium et du radium, l'association des substances radioactives dans les mêmes minéraux établissent entre les deux corps simples une étroite parenté. Le radium qui, par son émanation, produit l'hélium, pourrait lui-même avoir pour origine l'évolution de l'atome d'uranium. L'uranium donnerait ainsi naissance au radium, puis à l'hélium, par la série des transformations : uranium : \longleftrightarrow uranium X \longleftrightarrow radium \longleftrightarrow émanation \longleftrightarrow hélium (Mac Coy)⁽⁹³⁾.

Propriétés chimiques. — L'uranium, préparé par l'électrolyse, manifeste une grande affinité vis-à-vis de la plupart des corps simples. Le métal, porté à la haute température du four électrique, est beaucoup moins actif. L'hydrogène ne se combine pas directement à l'uranium.

Le fluor l'enflamme en donnant un fluorure de couleur verte; le chlore l'attaque avec incandescence à 180°; le brome à 210°; l'iode réagit totalement à 260° (Moissan)⁽⁷⁷⁾.

L'uranium n'est pas altéré dans l'oxygène ou dans l'air sec à la température ordinaire. Chauffé, il prend feu à 170° et brûle avec une flamme très belle. Un fragment d'uranium limé avec rapidité fournit une poussière métallique qui prend feu à l'air et brûle avec éclat (Moissan). Le soufre s'unit à l'uranium à 500° en donnant un sulfure noir, le sélénium l'attaque avec incandescence.

L'uranium se combine à haute température avec l'azote : des fragments de métal chauffés à 1000° dans un courant d'azote se recouvrent d'une couche jaune d'azoture (Moissan)⁽⁷⁷⁾. Le carbone forme, avec l'uranium, une combinaison définie et cristalline.

On connaît quelques alliages d'uranium. Pélitot avait signalé l'existence d'une combinaison d'uranium et de platine; Moissan⁽⁹⁴⁾ a obtenu des alliages d'uranium avec l'aluminium et le fer. Stavenhagen et Schuchard⁽⁹⁵⁾ ont préparé ceux de chrome, d'aluminium, de fer et de cobalt et de manganèse par la méthode de l'aluminothermie.

L'uranium en poudre décompose l'eau à la température ordinaire et plus rapidement à 100°. Cette propriété le rapproche du fer (Moissan).

SODDY, Philos. Magaz. (6)-570-569-1902. — ⁽⁹²⁾ RUTHERFORD, Ph. Mag. (6)-4-570-569-1909; 5-441-1905; J. Ph. (4)-72-614-1905. — ⁽⁹³⁾ MAC COY, Ber. Chem. Gesell. 37-2641-1904.

Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués le dissolvent en dégageant de l'hydrogène; l'acide azotique le transforme facilement en azotate.

L'uranium déplace à froid l'étain, le platine, l'or, le cuivre, le mercure et l'argent de leurs solutions salines (Zimmermann) ⁽⁹⁶⁾.

Propriétés physiologiques. — L'uranium, dans des combinaisons solubles, se montre toxique comme la plupart des métaux lourds (Rabuteau) et peu répandus dans la nature (Richet). Son action physiologique a été expérimentée surtout sur l'organisme animal.

Le caractère toxique des sels d'uranium, signalé par Gmelin en 1824, a été bien mis en évidence par Leconte ⁽⁹⁷⁾. Cet auteur montra qu'un des signes les plus caractéristiques de l'empoisonnement par l'uranium est l'apparition de quantités considérables de sucre dans les urines. Cette observation fut le point de départ de l'emploi des composés d'uranium dans le traitement homœopathique du diabète.

En 1886, Chittenden et Hutchinson montrèrent que de très faibles doses d'acétate d'uranyle annihilent l'action de la ptyaline et de la trypsine.

Chittenden et Lambert constatèrent l'action nocive exercée par le nitrate d'uranyle sur les animaux ⁽⁹⁸⁾.

Toutefois, l'expérimentation physiologique au moyen de l'acétate ou de l'azotate d'uranyle est rendue très difficile par la propriété de ces sels de coaguler l'albumine. Woroschilsky ⁽⁹⁹⁾ s'est servi de tartrate double d'uranyle et de sodium. Vis-à-vis des mammifères, l'uranium s'est révélé comme un poison violent, quel que soit son mode d'administration. A la dose de 0^m^{sr},5 à 2 milligrammes par kilogramme, la mort se produit avec les symptômes de l'empoisonnement aigu. Des doses plus faibles produisent les mêmes effets atténués. Au caractère pathologique des urines (sucre, albumine) ⁽¹⁰⁰⁾ succèdent de la gastro-entérite et de la néphrite. L'uranium porte son action sur les parois des petits vaisseaux qu'il dilate et sur l'hémoglobine qui cède moins facilement son oxygène.

Les composés de l'uranium paraissent moins toxiques vis-à-vis des végétaux. Lœw ⁽¹⁰¹⁾ a pensé que les sels d'uranyle, grâce à leur grande sensibilité à l'action de la lumière, pourraient favoriser l'accomplissement de la fonction chlorophyllienne. Il a cultivé des pois, de l'avoine et de l'orge dans des solutions nutritives additionnées de petites quantités de nitrate d'uranyle. La dose, de 0^{sr},01 pour 1000 ne s'est pas montrée préjudiciable. A très faible dose le nitrate d'uranyle a exercé une action stimulante se traduisant par une augmentation notable du poids de la tige et du grain.

L'uranium doit également agir sur les organismes par sa radio-activité,

— ⁽⁹⁶⁾ MOISSAN. C. R. 443-2-1891. — ⁽⁹⁸⁾ STAVENHAGEN et SCHECHARD. Ber. Chem. Gesell. 35-909-1902. — ⁽⁹⁶⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 216-14-1882. — ⁽⁹⁷⁾ LÉCONTE. Gazette méd. de Paris. 196-1854. — ⁽⁹⁸⁾ CHITTENDEN et HUTCHINSON. Studies from the lab. o. New-Haven. 2-55; Z. Biol. 23-515-1889. — ⁽⁹⁹⁾ WOROSCHILSKY. Dorp. Arb. Heft. 5-1; CHITTENDEN et LAMBERT. Chem. Zeitg. 1002-1890; Chem. Cent. Bl. 567-1891. — ⁽¹⁰⁰⁾ CARTIER.

mais l'influence des rayons uraniques sur les êtres vivants n'a pas encore été déterminée.

A cause de ses propriétés physiologiques, l'uranium figure sur la liste officielle des poisons dans plusieurs États (Allemagne, Russie). Quelques auteurs le considèrent même comme plus actif que l'arsenic (Fischer et Hartwich) ⁽¹⁰³⁾.

Caractères et analyse. — L'uranium est facilement attaqué par les acides dilués et peut être caractérisé à l'état de solution saline.

Les sels d'uranium existent principalement sous deux états : les sels au minimum ou sels uraneux et les sels au maximum, appelés plus souvent sels d'uranyle. Dans ces dernières combinaisons, en effet, le radical uranyle UO^2 fonctionne comme un métal.

Les sels uraneux solides sont verts ou blanc verdâtre; les solutions sont vertes, oxydables, et à réaction très acide. L'hydrogène sulfuré est sans action sur elles; les sulfures alcalins les précipitent en noir; les solutions de potasse, de soude ou d'ammoniaque en brun rouge. Les solutions des carbonates de potassium, de sodium ou d'ammonium produisent un précipité vert, avec dégagement d'anhydride carbonique. Les sels uraneux solubles sont également précipités par le phosphate disodique et par l'acide oxalique.

Les sels d'uranyle, à l'état solide, sont jaunes avec une nuance de vert, la plupart sont fluorescents et présentent un dichroïsme particulier. Les solutions sont jaunes et passent facilement à l'état de solutions vertes par l'action des agents réducteurs. L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas mais les réduit partiellement, les sulfures alcalins les précipitent en brun rouge. Les solutions de potasse, de soude, d'ammoniaque et les solutions de carbonates alcalins ou de carbonate d'ammonium donnent avec les solutions des sels d'uranyle un précipité jaune insoluble dans les alcalis mais soluble dans les bicarbonates alcalins.

Il existe aussi quelques réactions plus sensibles de l'uranium.

Le ferrocyanure de potassium produit dans les solutions des sels d'uranyle un précipité brun foncé. Cette réaction est sensible au cent millième.

Lorsque l'on traite un sel uraneux ou un sel d'uranyle à l'état solide ou dissous, par une solution d'eau oxygénée et que l'on ajoute un excès de carbonate de potassium solide, on obtient une liqueur possédant une belle coloration rouge (Aloy) ⁽¹⁰⁵⁾.

Par *voie sèche*, les sels d'uranium donnent, avec le sel de phosphore à la flamme oxydante, une perle jaune clair à chaud, verdâtre à froid; au feu réducteur, une perle verte.

Avec le borax, la perle est jaune en flamme oxydante et verte au feu réducteur.

Therapeutic gaz. 776-1891. — ⁽¹⁰¹⁾ LÆW. Bull. of the Coll. of Agric. Tokio. — ⁽¹⁰²⁾ FISCHER et HARTWICH. Handbuch Pharm. Praxis. 2-1070-1905. — ⁽¹⁰³⁾ STRENG. Ber. Oberh. Gesell. 22-

Réactions microchimiques. — On peut utiliser comme réaction microchimique la formation d'un acétate double d'uranyle et de sodium $UO^2(C^2H^3O^2)^2, NaC^2H^3O^2$ cristallisé.

La production d'un carbonate double d'uranyle et de thallium cristallisé $UO^2CO^3, (CO^3TI^2)^2$ est également caractéristique de la présence de l'uranium.

Pour déceler l'uranium dans une espèce rare, telle que la samarskite, on fond le minéral avec le bisulfate de potassium. On neutralise la solution par l'ammoniaque et l'on ajoute un excès de carbonate d'ammonium. On précipite ensuite l'uranium par le nitrate de thallium. On peut aussi évaporer la solution, reprendre le résidu par l'acide acétique et ajouter une solution d'acétate de sodium (Winckler)⁽¹⁰⁵⁾.

Dosage. — Pour doser l'uranium on l'amène à l'état de sel d'uranyle que l'on précipite par l'ammoniaque. On calcine le précipité de façon à le transformer en oxyde U^3O^8 . On se contente parfois de peser cet oxyde qui renferme 84,90 pour 100 d'uranium. Mais ce procédé n'est pas très exact car l'oxyde U^3O^8 est dissocié partiellement par l'action de la chaleur (Zimmermann)⁽⁷⁹⁾.

Pour pratiquer un dosage rigoureux, on transforme l'oxyde U^3O^8 en oxyde UO^2 dans un courant d'hydrogène au rouge. On laisse refroidir dans un courant d'hydrogène et l'on pèse. L'oxyde UO^2 renferme 88,24 d'uranium pour 100.

Pour essayer rapidement un minerai d'uranium au point de vue de sa teneur en métal, on utilise habituellement la méthode de Patera⁽¹⁰⁴⁾ : on dissout le minerai dans l'acide azotique et l'on sursature par du carbonate de sodium, on fait bouillir et l'on précipite l'uranium à l'état d'uranate de sodium que l'on calcine. Cet uranate de formule $NaO, 2U^2O^3$ renferme 88,5 pour 100 d'oxyde salin U^3O^8 . Cette méthode, appliquée à l'usine de Joachimsthal donne des résultats un peu trop élevés avec les minerais renfermant du cuivre (Winckler)⁽¹⁰⁵⁾.

L'uranium peut aussi être dosé par électrolyse à partir des sels d'uranyle principalement de l'acétate (Smith et Wallace)⁽¹⁰⁶⁻¹⁰⁷⁾.

Voyez pour les autres procédés de dosage, Rose⁽¹⁰⁸⁾, Pisani⁽¹⁰⁹⁾, Guyard⁽¹¹⁰⁾, Kern⁽¹¹¹⁾, Pulman⁽¹¹²⁾, Glasman⁽¹¹³⁾, Giolitti⁽¹¹⁴⁾ et Harry Brearley (*The analytical Chemistry of uranium*, London, 1905).

Poids atomique. — La détermination du poids atomique de l'uranium soulève deux problèmes distincts : 1° choix du multiple; 2° recherche de la valeur absolue de l'atome.

258; BEHRENS. *Microchemischen Analyse*. 123-211. Leipzig, 1895. — ⁽¹⁰⁴⁾ PLATERA. *Polyt. J. Dingler* 180 et 242-1866. — ⁽¹⁰⁵⁾ WINCKLER, *Z. f. An. Chem.* 8-587-1869. — ⁽¹⁰⁶⁾ SMITH et WALLACE. *Chem. Centr. Bl.* 2-1216-1898. — ⁽¹⁰⁷⁾ KOLLOCK et SMITH. *Am. Chem. Soc.* 23-607-1901. — ⁽¹⁰⁸⁾ ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* 116-552-1862. — ⁽¹⁰⁹⁾ PISANI. *C. R.* 52-72-1861. — ⁽¹¹⁰⁾ GUYARD. *B. Soc. Ch.* 1-93-1864. — ⁽¹¹¹⁾ KERN. *J. Am. Chem. Soc.* 23-685-1901. — ⁽¹¹²⁾ PULMAN. *Am. J. Sc.* (4)-16-220-1905. — ⁽¹¹³⁾ GLASMAN. *Ber. Chem. Gesell.* 37-189-1904. — ⁽¹¹⁴⁾ GIOLITTI. *Gaz. Chim. Ital.* 34-116-1904. — ⁽¹¹⁵⁾ MENDÉLÉEFF. *An.*

a) Choix du multiple. — Les premières expériences de Péligot d'Ebellen et de Wertheim avaient conduit à adopter pour équivalent de l'uranium un nombre voisin de 60 soit environ 120 pour le poids atomique. Cette valeur fut généralement admise jusqu'à l'époque des travaux de Mendéléeff⁽¹¹⁵⁾ sur la classification périodique des éléments. Cet auteur, se basant d'une part sur les analogies de l'uranium avec le chrome, le molybdène et le tungstène et d'autre part sur l'absence de lacunes dans la série des corps simples entre l'argent : 108 et l'iode : 127, proposa de doubler le poids atomique de l'uranium. Les déterminations de la chaleur spécifique du métal et des densités de vapeur du chlorure et du bromure uraneux (Zimmermann)⁽⁷⁹⁾ ont confirmé les vues de Mendéléeff, et l'on sait aujourd'hui que le poids atomique de l'uranium est approximativement 240.

b) Recherche de la valeur absolue de l'atome. — Les recherches primitives de Schönberg⁽¹¹⁶⁾ sur le chlorure d'uranyle, d'Arfwedson⁽¹¹⁷⁾ sur le sulfate double d'uranyle et de potassium, de Berzélius⁽¹¹⁸⁾ sur le chlorure double d'uranyle et de potassium, de Péligot⁽¹¹⁹⁾ sur les oxydes d'uranium se rapportent à l'urane UO^2 . Elles constituent de simples essais qui ont conduit à des résultats variant de 225,5 à 256,56.

Ebellen⁽¹²⁰⁾ est le premier auteur qui se soit préoccupé d'obtenir pour le poids atomique de l'uranium une valeur rigoureuse. Six analyses de l'oxalate d'uranyle très concordantes conduisent à adopter pour l'équivalent de l'uranium 59,45 pour $H=1$, soit 237,17 pour le poids atomique avec les données actuelles. Cette valeur, contestée par Wertheim⁽¹²¹⁾, fut acceptée jusqu'aux expériences de Péligot en 1846. Après avoir démontré que l'oxalate employé par Ebellen contenait un excès d'acide oxalique, Péligot prépara l'oxalate et l'acétate d'uranyle à l'état de pureté et confirma par des expériences très précises le nombre 240 qu'il avait trouvé précédemment. Trois déterminations de Zimmermann⁽¹²²⁾, en 1885, à partir de l'oxyde vert, de l'acétate double d'uranyle et de sodium et de l'hydrate peruranique, donnent pour résultats 259,02, 258,75 et 258,9, soit en moyenne 259.

En 1901, Aloy⁽¹²³⁾ prépare de l'azotate d'uranyle très pur et cherche le rapport entre le poids d'azote dosé en volume par la méthode de Dumas, et le poids de l'uranium dosé à l'état de UO^2 ; il obtient pour poids atomique de l'uranium déterminé par rapport à celui de l'azote 259,4.

Richard et Mérégold⁽¹²⁴⁾ en 1902, entreprennent une longue série d'expériences sur le même sujet et trouvent 258,5 par l'analyse du tétrabromure d'uranium.

Cet ensemble de recherches montre que le poids atomique de l'uranium

Chem. Pharm. Lieb. suppl. Band VIII-1869. — ⁽¹¹⁶⁾ SCHÖNBERG. De conjunctione chemica ejusque rationibus Upsalia, 1815. — ⁽¹¹⁷⁾ ARFWEDSON. An. Ph. Chem. Pogg. 1-254-1825. — ⁽¹¹⁸⁾ BERZÉLIUS. Jahresh. 22-115-1824. — ⁽¹¹⁹⁾ PÉLIGOT. C. R. 12-755-1841. — ⁽¹²⁰⁾ EBELLEN. An. Ch. Ph. (5)-5-191-1842. — ⁽¹²¹⁾ WERTHEIM. An. Ch. Ph. (5)-41-49-1844. — ⁽¹²²⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 232-275-1886. — ⁽¹²³⁾ ALOY. An. Ch. Ph. (7)-24-412-1901. — ⁽¹²⁴⁾ RICHARD et MÉRÉGOLD. Z. anorg. Chem. 31-255-1902. — ⁽¹²⁵⁾ CLARKE, SEGBERT, THORNTON et

est voisin de 259, mais la valeur absolue n'est pas connue avec certitude car les méthodes fondamentales de détermination des poids atomiques n'ont pu être appliquées. La commission internationale des poids atomiques a adopté pour valeur du poids atomique de l'uranium 239,5 en 1898 et 258,5 en 1904 ⁽¹²⁵⁾.

Valence. — L'uranium fonctionne comme hexavalent dans l'oxyde UO_2 et dans les sels d'uranyle qui résultent de l'union du radical UO_2^+ avec un résidu bivalent. Les sels uraneux correspondent à la tétravalence du métal. Dans quelques combinaisons particulières, chlorure, oxyde, l'uranium possède des valences différentes 3,5 et 8.

Applications. — L'uranium métallique n'a pas reçu d'applications. L'uranate de sodium provenant du traitement des minerais d'uranium est employé dans les cristalleries et les fabriques de porcelaine; il est connu sous les noms de jaune clair et de jaune orangé. L'uranate d'ammonium ou jaune citron sert aux mêmes usages. Les oxydes d'uranium sont utilisés pour colorer les verres en jaune avec reflets verts et pour la confection de l'émail sur porcelaine ⁽¹²⁶⁾.

La sensibilité des sels d'uranyle à l'action de la lumière est quelquefois utilisée en photographie (Niepce de Saint-Victor) ⁽¹²⁶⁾.

TÉTRAFLUORURE D'URANIUM UF_4 (U : 75,91; F : 24,09)

Préparation. — Le tétrafluorure d'uranium se prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'hydrate uraneux (Bolton) ⁽¹²⁷⁾ ou sur l'oxyde UO_2 (Hermann) ⁽¹²⁸⁾. On peut l'obtenir également en attaquant l'oxyde vert U_2O_3 par l'acide fluorhydrique dilué. Il se forme, dans ces conditions, une solution jaune et un précipité vert. Ce dernier, d'après Bolton, constitue le tétrafluorure, la solution contenant de l'oxyfluorure UO_2F_2 . Pour Ditte ⁽¹²⁹⁾, au contraire, le tétrafluorure reste dans cette expérience à l'état dissous.

Le tétrafluorure d'uranium prend encore naissance quand on fait brûler l'uranium dans le fluor (Moissan), ou que l'on soumet l'oxyfluorure UO_2F_2 à l'action des agents réducteurs (Bolton) ⁽¹²⁷⁾.

Propriétés. — Le tétrafluorure d'uranium, décrit par Bolton, est un produit vert, amorphe et pulvérulent, insoluble dans l'eau.

L'hydrogène l'attaque à la température du rouge en produisant des vapeurs d'acide fluorhydrique; il reste comme résidu de cette action une poudre rougeâtre que Bolton ⁽¹²⁷⁾ considère comme un sous-fluorure.

Le tétrafluorure est instable, il s'oxyde à l'air à la température ordinaire et se transforme complètement quand on le chauffe en oxyfluorure jaune UO_2F_2 . Les acides dilués ne dissolvent pas le tétrafluorure d'uranium, l'acide sulfurique concentré le décompose avec mise en liberté

MOISSAN. Ber. Chem. Gesell. 36-5-1904. — ⁽¹²⁶⁾ NIEPCE DE SAINT-VICTOR. C. R. 46-448-489-1858. — ⁽¹²⁷⁾ BOLTON. Fluor comp. of Uran. Berlin 15; Jahreshb. 209-1886. — ⁽¹²⁸⁾ HERMANN. Uran-

d'acide fluorhydrique. Le tétrafluorure d'uranium s'unit aux fluorures alcalins pour former des sels doubles.

La précipitation des sels d'uranium à l'état de fluorure après réduction des combinaisons UX^6 correspondant à l'hexavalence au type UX^4 peut être employée avec avantage pour le dosage du métal (Giolitti) ⁽¹¹⁴⁾.

Fluorure d'uranium hydraté. — Suivant Bolton ⁽¹¹⁷⁾, l'acide fluorhydrique produit dans la solution de tétrachlorure d'uranium un précipité vert volumineux qui, séché à 100°, a pour composition $UF^2 \cdot H^2O$.

Trichlorure d'uranium UCl^3 . — Le trichlorure d'uranium prend naissance, d'après Pélégot ⁽⁶⁶⁾, quand on chauffe le tétrachlorure dans un courant d'hydrogène au rouge. Rammelsberg ⁽¹³⁰⁾ l'a obtenu par l'action du gaz ammoniac sur le tétrachlorure; mais le composé formé dans cette réaction renferme toujours de l'azote (Uhrlaub).

Le trichlorure d'uranium est un produit brun foncé extrêmement soluble dans l'eau qu'il colore en rouge pourpre. La solution peut être obtenue par la réduction de la solution d'oxychlorure UO^2Cl^2 au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique ⁽¹³¹⁾. Elle est très instable, laisse dégager de l'hydrogène en prenant une coloration verte.

TÉTRACHLORURE D'URANIUM UCl^4 (U : 62,82; Cl : 37,18)

Historique. — Le tétrachlorure d'uranium a été découvert en 1840 par Pélégot qui se servit de ce composé pour isoler l'uranium. Son étude a été poursuivie par Zimmermann ⁽¹³¹⁾ et par Moissan ⁽⁷⁷⁾.

Préparation. — Le tétrachlorure d'uranium se prépare par l'action du chlore sur le carbure d'uranium chauffé au rouge sombre (Moissan) ⁽⁷⁷⁾. Pélégot ⁽⁷⁸⁾ l'obtenait en dirigeant un courant de chlore sec sur un mélange intime d'oxyde vert et de charbon. Le mélange, bien desséché, doit être chauffé au rouge dans un tube en verre peu fusible protégé par une enveloppe de clinquant. Le tétrachlorure se produit encore quand on fait agir l'acide chlorhydrique gazeux sur l'oxyde UO^2 (Rose) ⁽¹⁰⁸⁾.

Le plus souvent, le tétrachlorure résultant de ces diverses réactions est mélangé d'une petite quantité de pentachlorure que l'on doit enlever par un courant de gaz carbonique à la température de 255° (Roscoe) ⁽¹³²⁾.

Propriétés. — Le tétrachlorure d'uranium forme des cristaux octaédriques d'un vert foncé presque noir, à reflet métallique. Il est volatil à la température du rouge. Sa densité de vapeur, déterminée dans une atmosphère d'azote, a été trouvée égale à 15,35 (Zimmermann) ⁽¹³³⁾.

Le tétrachlorure d'uranium est extrêmement déliquescent et ne peut être conservé sans altération que dans le tube même où il est produit.

L'hydrogène à la température du rouge le transforme en trichlorure.

verbindungen. Göttingen 52; Jahresh. 260-1861. — ⁽¹²⁹⁾ DITTE. C. R. 94-115-1880. — ⁽¹³⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 55-318-1842. — ⁽¹³¹⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 213-520-1882. — ⁽¹³²⁾ ROSCOE. Ber. Chem. Gesell. 7-1131-1874. — ⁽¹³³⁾ ZIMMERMANN.

Les métaux alcalins, potassium et sodium, le décomposent avec mise en liberté d'uranium (Péligot)⁽⁷⁸⁾. L'hydrogène sulfuré le décompose avec production du sulfure US (Hermann)⁽¹³⁴⁾. Chauffé dans le gaz ammoniac, il donne naissance à un azoture Az^3U^3 (Uhrlaub)⁽¹³⁵⁾.

Le tétrachlorure d'uranium s'unit par action directe aux chlorures alcalins (Moissan)⁽¹³⁶⁾ et aux chlorures alcalino-terreux (Aloy)⁽¹³⁷⁾.

Le tétrachlorure anhydre se dissout dans l'eau avec sifflement en donnant une solution verte. Cette même solution peut être obtenue en réduisant la solution de l'oxychlorure UO^2Cl^2 par le cuivre et l'acide chlorhydrique en présence de traces de chlorure de platine (Arendt et Knop)⁽¹³⁸⁾, ou encore en exposant la solution d'oxychlorure UO^2Cl^2 et additionnée d'éther à l'action des rayons solaires (Gehlen)⁽¹³⁹⁾.

La solution de tétrachlorure d'uranium possède une réaction très acide; évaporée dans le vide, elle perd de l'acide chlorhydrique et laisse un résidu incristallisable constitué par un oxychlorure (Péligot, Aloy)⁽⁷⁴⁾.

Pentachlorure d'uranium UCl^5 . — Le pentachlorure d'uranium se produit mélangé de tétrachlorure quand on dirige un courant lent de chlore sur un mélange chauffé au rouge d'oxyde vert et de charbon. Il forme des aiguilles rouge rubis à reflets métalliques verts, très hygroscopiques. Sous l'action de la chaleur, il se dissocie en chlore et tétrachlorure. Le gaz ammoniac le transforme en azoture à la température du rouge (Roscoe)⁽¹⁴⁰⁾. Le pentachlorure d'uranium s'unit au pentachlorure de phosphore (Cronander)⁽¹⁴¹⁾.

Tribromure d'uranium UBr^3 . — Le tribromure d'uranium se prépare en réduisant par l'hydrogène, à la température du rouge, le tétrabromure. Il forme des aiguilles d'un brun foncé, peu volatiles, que l'eau décompose en donnant une solution pourpre (Alibegoff)⁽¹⁴²⁾.

TÉTRABROMURE D'URANIUM UBr^4

Préparation. — Le tétrabromure d'uranium a été obtenu par Hermann⁽¹⁴³⁾ en dirigeant des vapeurs de brome sur un mélange de bioxyde UO^2 et de charbon chauffé au rouge vif. Zimmermann⁽¹³³⁾ recommande d'entraîner le brome par un courant d'anhydride carbonique sec.

Propriétés. — Le tétrabromure d'uranium forme des aiguilles ou des lamelles brunes presque noires peu volatiles. La densité de vapeur est 19,46 (Zimmermann)⁽¹⁴⁴⁾.

Il se dissout dans l'eau avec sifflement et donne une solution verte que l'on peut obtenir en dissolvant l'hydrate uraneux dans l'acide brom-

An. Chem. Pharm. Lieb. **216-8-1882**. — ⁽¹³⁴⁾ HERMANN. Uranverb. Göttingen, 60-1861. — ⁽¹³⁵⁾ UHRLAUB. Verbind einiger m. Fet. Stickstoff. Göttingen. 27-1859. — ⁽¹³⁶⁾ MOISSAN. C. R. **122-1088-1896**. — ⁽¹³⁷⁾ ALOY. B. Soc. Ch. (2)-**21-264-1899**. — ⁽¹³⁸⁾ ARENDT et KNOP. Chem. Centr. Bl. **164-1857**. — ⁽¹³⁹⁾ GEHLEN. An. Gehl. **3-569-1840**. — ⁽¹⁴⁰⁾ ROSCOE. Ber. Chem. Gesell. **7-1153-1874**. — ⁽¹⁴¹⁾ CRONANDER. Jahrb. **222-1875**. — ⁽¹⁴²⁾ ALIBEGOFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **233-119-1882**. — ⁽¹⁴³⁾ HERMANN. Jahrb. **260-1861**. — ⁽¹⁴⁴⁾ ZIMMERMANN. An. Chem.

hydrique dilué. Cette solution, évaporée dans le vide, laisse déposer un hydrate de formule $U\text{Br}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ (Rammelsberg).

Le tétrabromure d'uranium possède la plupart des propriétés chimiques indiquées pour le tétrachlorure.

Pentabromure d'uranium. — Le pentabromure d'uranium n'existe pas d'après Zimmermann⁽¹⁴⁴⁾.

Iodure d'uranium. — Moissan a pu combiner l'uranium et l'iode en faisant brûler l'uranium préparé par électrolyse dans la vapeur d'iode ou encore en dirigeant des vapeurs d'iode sur le carbure d'uranium chauffé au rouge.

On obtient une solution verte qui renferme du tétraiodure (Rammelsberg, Berzélius)⁽¹⁴⁵⁾ en dissolvant l'hydrate uraneux dans l'acide iodhydrique dilué. Cette solution laisse déposer par évaporation des cristaux bruns dont la composition n'a pas été fixée.

Combinaisons de l'uranium avec l'oxygène. — L'uranium forme, avec l'oxygène, trois oxydes principaux : un bioxyde UO^2 , un trioxyde UO^3 ou oxyde uranique et un tétr oxyde UO^4 ou peroxyde d'uranium.

Par leur combinaison, les deux premiers donnent naissance à un oxyde intermédiaire U^3O^5 . On a encore décrit un oxyde noir U^2O^5 , des sous-oxydes et des oxydes supérieurs, mais l'existence de ces divers composés n'est pas absolument certaine.

Sous-oxydes d'uranium. — UO et U^3O^4 . — Ces oxydes ne sont pas connus à l'état de liberté. Guyard⁽¹⁴⁶⁾ admet leur existence dans la solution verte ou hyacinthe que l'on obtient par la réduction de la solution de chlorure uraneux au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. Cet auteur fixe la composition de ces oxydes d'après la quantité de permanganate de potassium nécessaire pour produire leur oxydation.

Ces résultats sont toutefois en désaccord avec les recherches analytiques de Hermann⁽¹⁴⁷⁾, Follenius⁽¹⁴⁸⁾, Belohoubeck⁽¹⁴⁹⁾ et Zimmermann⁽¹⁵⁰⁾.

— U^2O^5 . — Cet oxyde se produit, d'après Péligot, quand on ajoute de l'ammoniaque à la solution de trichlorure. C'est un précipité brun volumineux très instable qui se décompose au sein de la solution où il a pris naissance en dégageant de l'hydrogène.

BIOXYDE D'URANIUM $\text{UO}^2 = 271,5$ (U : 88,24 ; O : 11,78)

Historique. — Le bioxyde d'uranium constitue l'ancien uranium. Il a été considéré comme un corps simple jusqu'aux travaux de Péligot (1842).

Pharm. Lieb. 216-2-1882. — ⁽¹⁴⁵⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie. Édit. franç. 459-1845. — ⁽¹⁴⁶⁾ GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-1-89-1864. — ⁽¹⁴⁷⁾ HERMANN. Uranverbind. Göttingen 57-1861. — ⁽¹⁴⁸⁾ FOLLENIUS. Z. anal. Chem. 14-179-1877. — ⁽¹⁴⁹⁾ BELOHOUBEK. Z. anal. Chem. 16-104-

De nombreux auteurs ont fait connaître des procédés de préparation de ce composé à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

Préparation. — **BIOXYDE CRISTALLISÉ.** — Bucholz, Richter et Klaproth ont obtenu le bioxyde cristallisé en réduisant l'oxyde vert U^3O^8 par le charbon ou diverses matières organiques riches en carbone. Arfwedson ⁽¹⁵¹⁾ l'a préparé en chauffant dans un courant d'hydrogène un mélange d'oxychlorure UO^2Cl^2 et de potassium. On peut aussi dissoudre l'uranate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique, évaporer la solution et fondre le résidu avec un mélange de chlorure d'ammonium et de sel marin (Wöhler) ⁽¹⁵²⁾. Mais le procédé le plus pratique, d'après Ditte ⁽¹⁵³⁾, consiste à calciner dans un creuset de platine de l'oxyde vert d'uranium additionné de quelques gouttes d'acide fluorhydrique.

BIOXYDE AMORPHE. — On prépare facilement le bioxyde amorphe en réduisant l'oxyde vert U^3O^8 dans un courant d'hydrogène au rouge (Arfwedson) ⁽¹⁵¹⁾. La décomposition de l'oxalate d'uranyle par la chaleur, à l'abri de l'air ou dans un courant d'hydrogène, laisse comme résidu du bioxyde d'uranium à l'état pyrophorique [Péligot ⁽²⁸⁾, Ébelmen].

Le bioxyde d'uranium amorphe prend encore naissance dans un assez grand nombre de réactions; en particulier, dans l'action du soufre (Ebelmen) ou du soufre et du chlorure d'ammonium (Hermann) ⁽¹⁵⁴⁾, sur l'oxyde vert; dans la réduction de l'azotate ou du sulfate d'uranyle par l'hydrogène; dans l'action d'un mélange de carbonate et de cyanure de potassium sur le phosphate d'uranyle (Rose) ⁽¹⁵⁵⁾.

Propriétés. — Le bioxyde d'uranium, préparé par décomposition de l'oxychlorure UO^2Cl^2 au moyen du potassium, forme des cristaux noirs, octaédriques, très brillants. Lorsqu'il provient de la réduction de l'oxyde vert par l'hydrogène, il est constitué par une poudre noire inaltérable à l'air. D : 6,4, Klaproth; 6,9, Richter. Chaleur spécifique : 0,0619 (Regnault).

Dans la plupart de ses réactions, le bioxyde d'uranium se comporte comme un corps simple : il est irréductible par l'hydrogène aux plus hautes températures des fourneaux, et s'unit par action directe au chlore et au brome, à la température du rouge. Chauffé dans l'oxygène, il se transforme en oxyde vert U^3O^8 .

Le carbone le réduit dans le four électrique (Moissan).

Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués sont sans action sur le bioxyde d'uranium, les mêmes acides concentrés le dissolvent. L'acide azotique, même dilué, le convertit en azotate d'uranyle.

Hydrate de bioxyde d'uranium UO^2, H^2O . — L'addition d'ammoniaque à la solution de tétrachlorure d'uranium produit un précipité gélatineux qui, dans le vide, se transforme en une matière noire à cassure vitreuse de formule UO^2, H^2O ou $UO(OH)^2$.

1870. — ⁽¹⁵⁰⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **213**-301-1882. — ⁽¹⁵¹⁾ ARFWEDSON. An. Ph. Chem. Pogg. **4**-128-1825. — ⁽¹⁵²⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-545-1842. — ⁽¹⁵³⁾ DITTE. C. R. **91**-117-1880. — ⁽¹⁵⁴⁾ HERMANN. Uranverh. Göttingen 17-1861; Jahresh.

Cet hydrate, que l'on désigne souvent sous le nom d'hydrate uraneux. s'oxyde rapidement à l'air en produisant de l'hydrate de trioxyde UO^5, H^2O . Il se dissout facilement dans les acides dilués en donnant naissance aux divers sels uraneux.

Mis en présence d'une solution neutre de nitrate d'argent, l'hydrate uraneux se dissout en donnant une liqueur verte qui, bientôt, devient jaune. On peut admettre qu'il se forme dans une première phase de la réaction de l'azotate uraneux. Ce sel très instable se transforme rapidement en azotate d'uranyle (Isambert) ⁽¹⁵⁶⁾.

Oxyde noir U^3O^5 . — L'existence de cet oxyde est douteuse. Toutes les fois que l'on porte à une très haute température un oxyde d'uranium ou un sel à acide volatil, on obtient un produit noir que Peligot ⁽⁷⁹⁾ considère comme un composé défini répondant à la formule U^3O^5 mais qui serait simplement, d'après Zimmermann ⁽¹⁵⁷⁾, un mélange d'oxyde vert U^3O^8 et de bioxyde UO^2 provenant de la dissociation partielle de l'oxyde vert.

OXYDE VERT D'URANIUM $U^3O^8 = 846,5$ (U : 84,87 ; O : 15,12)

Historique. — L'oxyde vert d'uranium a été découvert par Klaproth dans la pechblende de Joachimsthal. Après lui, divers auteurs ont étudié cet oxyde et fait connaître de nombreux procédés d'extraction.

Préparation. — L'oxyde U^3O^8 est presque entièrement retiré de la *pechblende* qui est le plus abondant et le moins coûteux des minerais d'uranium. Une très petite quantité provient des autres composés naturels d'uranium.

TRAITEMENT DE LA PECHBLENDE. — La pechblende est une substance très complexe qui renferme habituellement de 60 à 75 pour 100 d'oxyde vert, mélangé à de la silice, des carbonates de calcium et de magnésium et des proportions plus ou moins grandes de plomb, de fer, de soufre, d'arsenic, de cuivre, de manganèse, d'aluminium, de bismuth, d'argent, de zinc, de nickel et de cobalt. Le sélénium, l'antimoine, le vanadium, le tungstène, le molybdène, le thallium, le niobium et les terres rares y existent en très petite quantité.

Les procédés, employés pour extraire l'oxyde U^3O^8 , varient suivant la nature du minerai et les conditions économiques, mais tous sont basés sur la transformation de l'uranium en uranate de sodium ou en uranate d'ammonium. Ce dernier composé donne l'oxyde vert par simple calcination. L'uranate de sodium doit tout d'abord être converti en uranate d'ammonium.

Dans l'industrie, on opère habituellement de la façon suivante : on se débarrasse tout d'abord de la plus grande partie du soufre, de l'arsenic et du molybdène par un premier grillage : 100 à 200 kilogrammes de

258-1861. — ⁽¹⁵⁶⁾ ROSE. Traité de chimie analytique. Paris 2-728-1862. — ⁽¹⁵⁷⁾ ISAMBERT. C.-R. 80-1087-1875. — ⁽¹⁵⁷⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 232-275-1886. —

minerai sont placés sur la sole d'un four à réverbère dont on élève progressivement la température. Après 10 à 12 heures de chauffe, on ajoute à la masse environ 15 pour 100 de carbonate de sodium et une petite quantité d'azotate de sodium et l'on brasse. On transforme l'uranium en uranate de sodium. Le molybdène et l'arsenic qui ont échappé à la première réaction sont transformés ainsi que le vanadium et le tungstène en sels de sodium solubles. On élimine ces produits par des lessivages.

Le résidu insoluble est ensuite attaqué par l'acide sulfurique dilué qui amène l'uranium à l'état de sulfate d'uranyle soluble. On chasse l'acide sulfurique en excès par évaporation, on reprend le résidu par l'eau. La silice, le sulfate de plomb, le sulfate basique de bismuth et l'arséniate de bismuth restent à l'état insoluble. La liqueur qui est constituée par du sulfate d'uranyle impur est additionnée d'un excès de carbonate de sodium; l'uranium est ainsi transformé en carbonate double d'uranyle et de sodium soluble; le fer, l'aluminium, le nickel et le cobalt sont précipités. On laisse déposer et l'on décante la liqueur claire qui présente une teinte jaune paille; on précipite ensuite l'uranium par un excès de soude. L'uranate de sodium est enfin débarrassé par des lavages des dernières traces d'alcali puis desséché et pulvérisé. On obtient ainsi l'oxyde commercial qui sert à préparer les divers sels d'uranium.

Pour obtenir l'oxyde vert à partir de ce produit, on le fait bouillir avec une solution concentrée de chlorure d'ammonium, l'uranate de sodium est transformé en uranate d'ammonium. Ce dernier calciné donne l'oxyde vert. Ce procédé a été appliqué avec quelques modifications dans les détails par Vysoky⁽¹⁵⁸⁾, Patera⁽¹⁵⁹⁾, Giseke⁽¹⁶⁰⁾, Anthon⁽¹⁶¹⁾, Kessler⁽¹⁶²⁾, Mann⁽¹⁶³⁾, Kofmann et Strauss⁽¹⁶⁴⁾, etc.

Wöhler a indiqué un procédé un peu différent. L'uranium étant amené comme dans le cas précédent à l'état de sulfate impur, on précipite l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le plomb et le bismuth par un courant d'hydrogène sulfuré. On fait ensuite bouillir la solution avec de l'acide azotique fumant et l'on précipite l'uranium par l'ammoniaque en excès. L'uranate d'ammonium formé, mis en digestion avec une solution de carbonate d'ammonium, est transformé en carbonate double d'uranyle et d'ammonium que l'on fait cristalliser. Ce sel calciné donne de l'oxyde vert à l'état pur (Wöhler)⁽¹⁶⁵⁾.

D'autres procédés de traitement de la pechblende, basés sur la trans-

(158) VYSOKY. *Polyt. J. Dingler* **155**-305-1860; *Jahresb.* 698-1860; **181**-448; *Jahresb.* 840-1866. — (159) PATERA. *Wien. Ac. Ber.* 355-1849; *J. prakt. Chem.* **46**-182-1849 et **51**-122-1850. — (160) GISEKE. *Ar. der Pharm.* (2)-**69**-150-1862; *Jahresb.* 779-1852. — (161) ANTHON. *Polyt. J. Dingler* **156**-207-1860; *Jahresb.* 698-1860. — (162) KESSLER. *J. Pharm. Ch.* (5)-**31**-182-1857; *Jahresb.* 199-1857. — (163) MANN. *Z. Osterr* **2**-23; *Chem. Pharm. Centr. Bl.* 83-1875. — (164) HOFMANN et STRAUSS. *Ber. Chem. Gesell.* **33**-5126-1900. — (165) WÖHLER. *Mineral. anal. Göttingen* 156-1861; *Traité pratique d'analyse*, édit. franç., 1862. — (166) ARFWEDSON. *An. Ph. Chem. Pogg.* **1**-245-1824. — (167) WITTSTEIN. *Repert.* **63**-231-1844. — (168) LECANU et SERBAT. *J. Pharm. Ch.* **11**-141 et 279-1825. — (169) PERSOZ. *An. Ch. Ph.* **8**-202-1835. — (170) WERNER. *J. prakt. Chem.* **12**-381-1857. — (171) LAUBE. *Z. angew. Chem.* 575-1880. —

formation du minerai en oxyde vert, ont été décrits par Arfwedson ⁽¹⁶⁶⁾, Wittstein ⁽¹⁶⁷⁾, Lecanu et Serbat ⁽¹⁶⁸⁾, Persoz ⁽¹⁶⁹⁾ et Werner ⁽¹⁷⁰⁾.

TRAITEMENT DES MINERAIS PHOSPHORÉS. — On a proposé de nombreux procédés d'extraction de l'uranium, à partir des composés naturels phosphorés ⁽¹⁷⁰⁻¹⁸⁰⁾. Ces procédés sont rarement utilisés, nous signalerons simplement les principaux : Laube ⁽¹⁷¹⁾ chauffe le minerai jusqu'à fusion avec le carbonate de sodium et sépare ensuite l'acide phosphorique à l'aide de la mixture magnésienne; Reichardt ⁽¹⁷²⁾ recommande de dissoudre le minerai dans l'acide azotique, puis élimine l'acide phosphorique par l'addition de perchlorure de fer et de carbonate de sodium; Heintz et Savory ⁽¹⁷³⁾ séparent l'acide phosphorique par l'acide azotique et l'étain; Knop ⁽¹⁷⁴⁾ précipite l'uranium par le ferrocyanure de potassium.

PURIFICATION DE L'OXYDE VERT. — L'oxyde vert, provenant des traitements industriels ne contient que des traces d'impureté. Pour l'avoir absolument pur, on doit le transformer en azotate d'uranyle, dissoudre ce sel dans l'éther sulfurique et le soumettre après l'évaporation de l'éther à des cristallisations répétées. Par calcination de l'azotate, on obtient l'oxyde pur (Zimmermann) ⁽¹⁵⁴⁾.

Les résidus de traitement de la pechblende après séparation de l'uranium à l'état de sulfate sont actuellement exploités industriellement pour l'obtention du radium ^(181 et 182).

Formation. — L'oxyde vert prend encore naissance toutes les fois que l'on chauffe à la température du rouge, l'uranium, ses oxydes ou ses sels à acide volatil. Il se produit également dans l'action de la vapeur d'eau sur le bioxyde UO_2 .

Propriétés. — L'oxyde U^5O^8 est un produit amorphe, à l'aspect velouté, dont la couleur varie du vert à l'olive foncé, suivant les conditions de la préparation (Remelé) ⁽¹⁸³⁾. $D = 7,195$, Karsten; $D = 7,51$, Ebelmen ⁽⁶⁰⁾. Sa chaleur spécifique est 0,0797, Donath ⁽¹⁸⁴⁾. Il est infusible au chalumeau.

Sous l'action de la chaleur, il se décompose en donnant un oxyde noir (Péligot) ⁽⁷⁸⁾. Chauffé dans un gaz inerte, il se dissocie et se transforme totalement en bioxyde UO_2 (Zimmermann) ⁽¹⁸⁵⁾.

L'hydrogène le réduit au rouge avec formation d'oxyde UO_2 , le soufre le convertit également en bioxyde. Le carbone, à la température du four électrique, lui enlève tout son oxygène et met l'uranium en liberté (Moissan). Le magnésium le réduit également (Aloy) ⁽¹⁸⁶⁾.

Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués sont sans action sur

⁽¹⁷²⁾ REICHARDT. Z. anal. Chem. 8-116-1869; Jahresb. 919-1869. — ⁽¹⁷³⁾ HEINTZ et SAVORY. An. Pharm. 1-51-216. — ⁽¹⁷⁴⁾ KNOP. Chem. Centr. Bl. 161-1865. — ⁽¹⁷⁵⁾ JANI. Chem. Centr. Bl. 219-1871. — ⁽¹⁷⁶⁾ REICHARDT. Z. anal. Chem. 13-310-1878; Jahresb. 924-1875. — ⁽¹⁷⁷⁾ GAWALOWSKI. Z. anal. Chem. 15-292-1876. — ⁽¹⁷⁸⁾ WERTHER. J. prakt. Chem. 43-321-1848. — ⁽¹⁷⁹⁾ STROHMER. Chem. Centr. Bl. 744-1877. — ⁽¹⁸⁰⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 213-288-1882. — ⁽¹⁸¹⁾ P. CURIE, S. CURIE et BEMONT. C. R. 127-1215-1898. — ⁽¹⁸²⁾ GIESEL. Ber. Chem. Gesell. 35-5608-1902; 36-342-1905. — ⁽¹⁸³⁾ REMÉLÉ. An. Ph. Chem. Pogg. 124-126-1865. — ⁽¹⁸⁴⁾ DONATH. Ber. Chem. Gesell. 742-1879. — ⁽¹⁸⁵⁾ ZIMMER-

l'oxyde vert, les mêmes acides concentrés le dissolvent et donnent un mélange de sel uraneux et de sel uranique. On peut donc considérer cet oxyde comme un composé intermédiaire, résultant de l'association des oxydes UO^2 et UO^3 , de constitution $UO^2 + 2UO^3$ (Zimmermann).

Hydrates d'oxyde vert. — Arfwedson et Berzélius ont admis l'existence d'un hydrate d'oxyde vert dans le précipité obtenu par l'addition d'ammoniaque à la solution de l'oxyde vert U^3O^8 dans l'acide sulfurique concentré. Rammelsberg a préparé ce même hydrate par l'oxydation ménagée de l'hydrate uraneux précipité du tétrachlorure. Cet auteur attribue au précipité séché dans le vide la composition $U^3O^8, 6H^2O$.

Hydrates violets d'oxyde d'uranium. — Ebelmen⁽¹⁸⁷⁾ a décrit, sous le nom d'hydrate *uranoso-uranique*, un composé violet qui se précipite quand on soumet la solution d'oxalate d'uranyle à l'action des rayons solaires. On peut également produire des hydrates violets d'uranium en exposant au soleil, pendant quelques minutes, une solution d'acétate d'uranyle additionnée d'éther sulfurique (Aloy)⁽¹⁸⁸⁾.

On peut encore se servir d'une solution d'azotate d'uranyle neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à commencement de précipitation (Aloy).

Ces hydrates violets d'uranium s'oxydent à l'air et se transforment totalement en hydrate de trioxyde. Ils se dissolvent dans les acides dilués en donnant un mélange de sel uraneux et de sel d'uranyle. Ebelmen les considère comme des hydrates de l'oxyde U^3O^8 . Toutefois, les composés, préparés par Aloy, n'ont pas de composition constante.

TRIOXYDE D'URANIUM $UO^3 = 287,5$ (U : 83,50 ; O : 16,60)

PRÉPARATION. — Le trioxyde d'uranium ou oxyde uranique se prépare en portant à 500° l'oxyde hydraté $UO^2.H^2O$ ou le carbonate double d'uranyle et d'ammonium (Ebelmen)⁽⁸⁹⁾. Jacquelin⁽¹⁸⁹⁾ l'a obtenu en chauffant l'azotate d'uranyle au bain d'huile, à 250° , jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses.

PROPRIÉTÉS. — L'oxyde uranique est un produit jaune amorphe et pulvérulent. Il semble se volatiliser partiellement dans le four à porcelaine (Elsner)⁽¹⁸⁹⁾. L'hydrogène le réduit à l'état de bioxyde ; chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, il se transforme en oxyde vert U^3O^8 .

TRIOXYDE D'URANIUM HYDRATÉ $UO^2.H^2O$

L'hydrate $UO^2.H^2O$ est connu à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

Préparation. — a) **HYDRATE CRISTALLISÉ.** — L'hydrate cristallisé se produit quand on chauffe en tube scellé, à 175° , pendant cent heures, une solution à 2 pour 100 d'acétate d'uranyle (Riban)⁽¹⁹⁰⁾. Aloy⁽¹⁹¹⁾ le

MANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 232-285-1886. — (188) ALOY. B. Soc. Ch. (2)-25-544-1901. — (187) EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-5-199-1842. — (189) ALOY. B. Soc. Ch. (2)-25-544-1901. — (190) JACQUELIN. Chem. Pharm. Centr. Bl. 193-1845. — (191) RIBAN. C. R. 93-1140-1881. —

prépare en maintenant pendant plusieurs heures les hydrates violets dans l'eau à l'ébullition. Ce même composé prend encore naissance en faisant digérer de l'hydrate de cuivre précipité avec une solution d'azotate d'uranyle (Mailhe)⁽¹⁹¹⁾.

b) **HYDRATE AMORPHE.** — L'hydrate amorphe existe à l'état impur dans la *gummite*⁽¹⁵⁾, l'*éliasite*⁽¹⁶⁾ et la *pillinite*⁽¹⁷⁾. Il a été obtenu par Berzélius⁽¹⁸⁾, en chauffant au bain de sable de l'azotate d'uranyle jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; le résidu était ensuite épuisé par l'eau. On peut encore employer le procédé suivant indiqué par Malaguti⁽¹⁹⁴⁾: On fait une solution d'azotate d'uranyle dans l'alcool fort et l'on chauffe la solution, sans aller jusqu'à l'ébullition. Lorsque la concentration atteint une certaine limite, la masse se boursoufle et il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses, d'aldéhyde et d'acide formique. Il reste une masse spongieuse qu'on lave à l'eau bouillante pour enlever l'azotate non décomposé.

Propriétés. — L'hydrate $UO^2.H^2O$ forme des cristaux jaunes appartenant au système hexagonal (Riban) ou des tables orthorhombiques rectangulaires (Aloy). L'hydrate amorphe est une poudre d'un jaune clair. D : 5,92.

Il n'est pas décomposé dans le vide ni dans l'air, à 100°. Chauffé à 300°, il perd, d'après Ebelmen, une molécule d'eau et se transforme en oxyde anhydre. D'après Malaguti, il renferme encore de l'eau à 400°, et ne peut être totalement déshydraté sans perdre de l'oxygène.

L'hydrate $UO^2.H^2O$ joue à la fois le rôle de base et celui d'acide : il se dissout dans les acides en donnant des solutions jaunes qui laissent déposer par concentration des sels bien cristallisés. Dans ces combinaisons, le radical UO^2 fonctionne comme un atome métallique, aussi Péligot a-t-il proposé d'appeler les sels jaunes d'uranium *sels d'uranyle*. Cette conception, combattue par Kohlschütter⁽¹⁹⁵⁾, a été confirmée par l'étude de la conductibilité électrique des divers sels d'uranium (Ley, Bruner)⁽¹⁹⁶⁻¹⁹⁷⁾.

Les chaleurs de formation des principaux sels d'uranyle ont été déterminées par Aloy⁽¹⁹⁸⁾.

		Chaleur de dissolution.
$UO^2.H^2O + HCl$	1 mol dans 2 litres. . .	8 ^{Cal} ,4
$UO^2.H^2O + HBr$	1 mol dans 2 litres. . .	8 ^{Cal} ,8
$UO^2.H^2O + SO^4H^2$	1 mol dans 4 litres. . .	9 ^{Cal} ,5
$UO^2.H^2O + AzO^3H$	1 mol dans 2 litres. . .	8 ^{Cal} ,4

Elles sont inférieures aux chaleurs de formation des sels de zinc et se rapprochent des chaleurs de combinaison des hydrates de chrome et d'aluminium.

(191) ALOY. B. Soc. Ch. (2)-23-368-1900. — (192) MAILHE. Thèse de doctorat ès sciences. Toulouse. 1902. — (193) BERZÉLIUS. Berz. Jahresb. 24-118-1826. — (194) MALAGUTI. An. Ch. Ph. 5-9-465-1845. — (195) KOHLSCHÜTTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 314-311-1901. — (196) LEY. Ber. Chem. Gesell. 33-2659-1900. — (197) BRUNER. Z. Ch. Ph. Math., 32-155-1900. — (198) ALOY.

Vis-à-vis des bases minérales et organiques, l'hydrate $\text{UO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ joue le rôle d'un acide $\text{UO}^5(\text{OH})^2$ et donne naissance à de nombreux uranates (Aloy) ⁽¹⁹⁸⁾.

Trioxyde d'uranium bihydraté $\text{UO}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate se produit par l'oxydation, à l'air, des hydrates violets (Ebelmen) ⁽⁶⁹⁾. Il se précipite également quand on porte à l'ébullition la solution de carbonate double d'uranyle et d'ammonium. C'est une poudre jaune clair qui, chauffée à 100° , perd une molécule d'eau. Il est très soluble dans les acides.

Hydrate de trioxyde d'uranium soluble. — Lorsque l'on place dans un dialyseur une solution d'azotate d'uranyle additionnée de sucre et d'un excès de soude, l'on obtient, après séparation de l'alcali, une solution claire qui renferme du trioxyde d'uranium soluble (Graham) On peut aussi préparer un trioxyde d'uranium colloïdal, en traitant l'acide chloro-uranique par le nitrate d'argent et en dialysant (Mylius et Dietz) ⁽²⁰⁰⁾.

Tétroxyde d'uranium UO^4 . — Le tétr oxyde peruranique anhydre a été obtenu cristallisé par Fairley ⁽²⁰¹⁾, en précipitant une solution de nitrate d'uranyle par l'eau oxygénée en présence d'acide sulfurique. Lorsque la précipitation s'effectue en milieu neutre, il se sépare du peroxyde hydraté de formule $\text{UO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$, d'après Fairley et $\text{UO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$, d'après Alibegoff ⁽²⁰²⁾.

La constitution de l'oxyde peruranique est discutée. Fairley l'envisage comme un composé mixte $2\text{UO}^5 \cdot \text{UO}^6$ ou $\text{UO}^6(\text{UO}^5)^2$. D'après cette conception l'acide peruranique devrait s'écrire UO^6H^4 . Melikoff et Pissarjewsky ⁽²⁰³⁾, à la suite de leurs recherches sur les peruranates, ont adopté la formule $\text{UO}^4(\text{H}^2\text{O}^2)$.

Oxyde d'uranium UO^5 . — Cet oxyde n'a pas été isolé. Son existence a été déduite par (Guyard) ⁽²⁰⁴⁾ de la constitution de l'uranate d'argent.

Pissarjewsky ^(204 a) a décrit un acide hyperuranique UO^6H^2 dont la constitution $\text{UO}^5(\text{OH})(\text{O}^2\text{H})$ se rapproche de celles des acides correspondants du molybdène et du tungstène.

Oxyde d'uranium UO^6 . — La constitution de l'oxyde peruranique admise par Fairley implique l'existence de l'oxyde UO^6 , mais ces vues théoriques ont été combattues par Melikoff et Pissarjewsky ⁽²⁰⁵⁾.

Oxyfluorure d'uranium ou fluorure d'uranyle UO^4F^2 . — Schmittels ⁽²⁵⁾ a obtenu l'oxyfluorure d'uranium en chauffant fortement à l'air le tétrafluorure. On peut également préparer le même composé en concentrant la solution qui résulte de l'action de l'acide fluorhydrique dilué sur l'oxyde vert (Bolton) ⁽¹²⁷⁾.

C. R. 122-1544-1896. — ⁽²⁰⁰⁾ MYLIUS et DIETZ. Ber. Chem. Gesell. 2774-1901. — ⁽²⁰¹⁾ FAIRLEY. Chem. N. 33-257-1876. — ⁽²⁰²⁾ ALIBEGOFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 233-123-1886. — ⁽²⁰³⁾ MELIKOFF et PISSARJEWSKY. J. Soc. Ch. Russe 34-472-1902; 35-42-1905. — ⁽²⁰⁴⁾ GUYARD.

Le fluorure d'uranyle, décrit par Schmittels et Bolton, est un produit jaune cristallin soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il s'unit aux fluorures alcalins pour former des sels doubles.

OXYCHLORURE D'URANIUM OU CHLORURE D'URANYLE UO^2Cl^2

Préparation. — On prépare l'oxychlorure d'uranium à l'état anhydre en dirigeant un courant de chlore sec sur de l'oxyde UO^2 chauffé au rouge dans un tube en verre peu fusible. Il se produit d'abord des vapeurs jaunes qui remplissent tout le tube et se condensent ensuite sur les parois (Péligot) ⁽⁷⁸⁾.

Propriétés. — Le chlorure d'uranyle forme de longues aiguilles très fusibles et peu volatiles. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution jaune que l'on peut encore obtenir en dissolvant l'oxyde uranique ou ses hydrates dans l'acide chlorhydrique dilué. Il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther. Lorsque l'on porte à 100° la solution aqueuse de chlorure d'uranyle, elle se décompose partiellement et laisse déposer des cristaux jaunes répondant à la composition $UO^2.HCl + 2H^2O$. Mylius et Dietz ⁽⁸⁰⁾ appellent acide chloro-uranique ce composé. La même solution, évaporée sur l'acide sulfurique, devient sirupeuse et abandonne des cristaux tabulaires à quatre pans, de l'hydrate $UO^2Cl^2.H^2O$ (Klaproth) ⁽⁸¹⁾.

L'oxychlorure hydraté $UO^2Cl^2.H^2O$ est soluble dans l'alcool et l'éther, il se sépare de la solution étherée en entraînant de l'éther (Regelsperger) ⁽⁸⁰⁵⁾.

L'addition d'ammoniaque à la solution aqueuse d'oxychlorure produit un précipité qui se redissout jusqu'au moment où la moitié de l'acide est neutralisé (Ordway) ⁽⁸⁰⁶⁾. Par électrolyse, l'oxychlorure d'uranium se dédouble en chlore et bioxyde UO^2 (Hittdorf). L'oxychlorure d'uranium UO^2Cl^2 se combine aux chlorures des métaux alcalins pour donner des sels doubles bien cristallisés. Il s'unit également aux chlorures des bases organiques (Rimbach) ⁽⁸⁰⁷⁾.

Chlorhydrate d'oxychlorure d'uranium $UO^2Cl^2.HCl.2H^2O$.

— Aloy ⁽⁸⁰⁸⁾ prépare ce composé en dissolvant, jusqu'à refus, de l'oxychlorure d'uranium dans une solution d'acide chlorhydrique saturée à 15° et en refroidissant ensuite la solution à — 10°. Œchsner de Coninck ⁽⁸⁰⁹⁾ l'a obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrate d'uranyle. Le chlorhydrate d'oxychlorure d'uranium forme des cristaux jaunes miroitants très altérables se décomposant à l'air en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Chlorate d'uranyle $(ClO^3)^2UO^2 + xH^2O$. — Ce sel, décrit par Rammelsberg, se prépare par double décomposition entre une solution de

B. Soc. Ch. (2)-1-95-1864. — ^(804 a) PISSARJEWSKY. J. Soc. Ch. Russe 34-472-1902. — ⁽⁸⁰⁵⁾ REGELSPERGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 227-119-1885. — ⁽⁸⁰⁶⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-26-208-1858; Jahreshb. 115-1858. — ⁽⁸⁰⁷⁾ RIMBACH. Ber. Chem. Gesell. 37-461-1905. —

sulfate d'uranyle et une solution de chlorate de baryum. Il est cristallisable et très soluble dans l'eau. Une faible élévation de température le transforme en oxyde vert.

Perchlorate d'uranium. — C'est un composé très instable qui semble exister dans la solution de l'hydrate uraneux dans l'acide perchlorique (Rammelsberg) ⁽¹⁴⁶⁾.

Oxybromure d'uranium ou bromure d'uranyle UO^2Br^2 . — L'oxybromure d'uranium se prépare par l'action de la vapeur de brome sur l'oxyde UO^2 chauffé au rouge. C'est une poudre jaune assez fusible et très peu volatile, soluble dans l'eau et dans l'alcool (Hermann) ⁽²¹⁰⁾.

La solution de bromure d'uranyle s'obtient en dissolvant l'hydrate uranique dans l'acide bromhydrique dilué ou encore en faisant agir le brome sur le bioxyde d'uranium en présence de l'eau (Berthémot) ⁽²¹¹⁾. Cette solution laisse déposer par évaporation, sur l'acide sulfurique, des cristaux de l'hydrate $UO^2Br^2 + 7H^2O$.

Bromate d'uranyle. — La solution de ce sel s'obtient par double décomposition entre une solution de sulfate d'uranyle et une solution de bromate de baryum. Elle peut être amenée par concentration jusqu'à consistance sirupeuse, mais elle ne peut cristalliser. Si l'on essaie de concentrer davantage, il se dégage du brome, en même temps la liqueur devient claire et finalement abandonne des cristaux d'un bromate basique auquel Rammelsberg ⁽²¹²⁾ attribue la composition $4UO^2, 3Br^2O^3, 16H^2O$.

Oxyiodure d'uranium ou iodure d'uranyle UO^2I^2 . — L'oxyde uranique hydraté se dissout dans l'acide iodhydrique dilué en donnant une solution jaune qui se décompose quand on la concentre. Aloy ⁽²¹³⁾ a obtenu des cristaux très instables d'oxyiodure en décomposant une solution éthérée d'azotate d'uranyle par de l'iodure de baryum solide. Il se forme ainsi une liqueur éthérée rouge qui, par évaporation dans le vide, laisse un résidu cristallin rouge constitué par de l'oxyiodure UO^2I^2 . L'eau le dissout en donnant une solution jaune.

Iodate d'uranyle $(IO^3)^2UO^2$. — Ditte ⁽²¹⁴⁾ prépare le sel anhydre en mélangeant deux solutions bouillantes, l'une de nitrate d'uranyle, l'autre d'iodate de sodium en présence d'un grand excès d'acide azotique. Le mélange, maintenu à 60°, laisse déposer des cristaux jaunes prismatiques terminés par des pyramides à quatre faces.

L'iodate hydraté $(IO^3)^2UO^2.5H^2O$ se produit quand on traite par de l'acide iodique aqueux ou un iodate alcalin, une solution froide d'azotate d'uranyle. Le précipité jaune amorphe, qui prend naissance dans ces circonstances, devient peu à peu cristallin.

L'iodate d'uranyle anhydre ou hydraté est inaltérable à l'air. La cha

⁽¹⁴⁶⁾ ALOY. B. Soc. Ch. (2)-25-157-1901. — ⁽²⁰⁰⁾ ECHSNER DE CONINCK. Recherches sur le nitrate d'uranium. Montpellier, 1901. — ⁽²¹⁰⁾ HERMANN. Uranverb. Jahresh. 260-1801. — ⁽²¹¹⁾ BERTHEMOT. An. Ch. Ph. (4)-4-587-1860. — ⁽²¹²⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 55-

leur le décompose à 250° en iode, oxygène et oxyde vert. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout facilement dans les acides azotique et phosphorique lorsqu'il a été précipité à froid; porté à 100°, il devient insoluble dans les mêmes acides.

Protosulfure d'uranium US . — C'est une poudre noire amorphe qui résulte de l'action de l'hydrogène au rouge sur le sulfure U^2S^3 ⁽²¹⁵⁾.

Sesquisulfure d'uranium U^2S^3 . — Le sulfure U^2S^3 ou sesquisulfure d'uranium est un produit gris noir amorphe et pulvérulent que l'on obtient en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le tétrabromure U^2Br^4 jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique (Alibegoff) ⁽²¹⁵⁾.

BISULFURE D'URANIUM $US^2 = 505,62$ (U : 78,88; S : 21,12)

Préparation. — L'uranium s'unit au soufre vers la température de 500° (Moissan) : à une température plus élevée, il brûle dans la vapeur de soufre avec un vif éclat en donnant du bisulfure d'uranium (Peligot).

Pour préparer ce composé, Hermann ⁽²¹⁰⁾ dirigeait un courant d'hydrogène sulfuré sur du tétrachlorure UCl^4 chauffé au rouge. Le bisulfure d'uranium produit dans cette réaction est amorphe. Hermann l'amenait à l'état cristallin par fusion dans le borax.

Colani ⁽²¹⁶⁾ a modifié le procédé d'Hermann en substituant au chlorure UCl^4 le sel double $UCl^4, 2NaCl$ préparé par Moissan. Les avantages de cette substitution sont multiples : le chlorure double d'uranium et de sodium est beaucoup plus maniable que le tétrachlorure uraneux, il est en outre beaucoup moins volatil, ce qui permet d'opérer entre des limites de température plus étendues. Colani dirige sur le chlorure double $UCl^4, 2NaCl$ un courant d'hydrogène sulfuré ou mieux un courant d'hydrogène sec entraînant de la vapeur de soufre. Il obtient du bisulfure cristallisé qu'il sépare du chlorure de sodium par des lavages à l'eau bouillie froide. On peut aussi obtenir le bisulfure d'uranium en fondant le chlorure $UCl^4, 2NaCl$ avec les sulfures de sodium, de magnésium, d'aluminium, d'antimoine ou le protosulfure d'étain (Colani) ⁽²¹⁶⁾.

Le bisulfure d'uranium prendrait encore naissance, d'après Rose ⁽²¹⁷⁾, en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'oxyde UO^2 fortement chauffé, mais cette assertion a été niée par Hermann.

Propriétés. — Le bisulfure d'uranium, préparé par Colani, est cristallisé en grandes tables nacrées très minces. Le bisulfure amorphe est une poudre noire ou gris de plomb. Il s'oxyde à l'air et donne de l'oxy-sulfure UO^2S . L'acide azotique le transforme rapidement en sulfate.

77-1842. — ⁽²¹⁵⁾ ALOY. Association française pour l'avancement des sciences. Paris, 1900. — ⁽²¹⁶⁾ DITTE. Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1870. — ⁽²¹⁸⁾ ALIBEGOFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 233-131 et 155-1882. — ⁽²¹⁶⁾ COLANI. C. R. 137-582-1905. — ⁽²¹⁷⁾ ROSE. An. Ph. Gilbert. 73-159-1840. — ⁽²¹⁸⁾ REMELÉ. C. R. 58-716-1864. — ⁽²¹⁹⁾ PATERA. J. prakt. Chem.

Bisulfure d'uranium hydraté. — Le bisulfure hydraté est un précipité noir que l'on obtient en versant une solution de sulfure alcalin dans une solution de tétrachlorure d'uranium ou d'un sel uraneux soluble : il est peu soluble dans un excès de sulfure alcalin. Exposé à l'air, le sulfure hydraté jaunit et se transforme totalement en oxysulfure UO^2S^2 .

Oxysulfure $2US^2.UO^2$. — Ce composé, signalé par Rose ⁽²¹⁷⁾, a été étudié par Hermann ⁽²¹⁰⁾. Il se prépare par l'action de la vapeur de sulfure de carbone à la température du rouge blanc sur l'oxyde UO^2 . C'est un produit jaune foncé, d'après Rose, presque noir, d'après Hermann. Le chlore l'attaque avec incandescence, l'acide azotique le décompose avec dépôt de soufre.

Oxysulfure UO^2S . — L'oxysulfure anhydre UO^2S ou sulfure d'uranyle se produit par l'addition de sulfhydrate d'ammonium à la solution alcoolique d'azotate d'uranyle. Le précipité, lavé à l'alcool faible et séché dans le vide, présente la composition UO^2S mais retient toujours une certaine quantité d'eau et des traces de sulfhydrate d'ammonium (Remelé) ⁽²¹⁸⁾.

L'oxysulfure hydraté prend naissance par l'action du sulfhydrate d'ammonium sur le sulfate d'uranyle, en présence d'un excès d'ammoniaque. C'est un précipité brun chocolat légèrement soluble dans l'eau qu'il colore en brun et insoluble dans l'alcool.

La chaleur le décompose déjà à 180° ; à 240° il est totalement transformé en oxyde vert U^3O^8 . Les acides chlorhydrique et sulfurique, même très dilués, l'attaquent en dégagant des traces d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique le dissout avec dépôt de soufre.

Le sulfure d'uranyle se dissout dans le sulfhydrate d'ammonium, bien exempt de sulfhydrate de sulfure. Récemment précipité d'une solution aqueuse et mis en digestion avec un excès de sulfhydrate d'ammonium, il se transforme en une substance rouge sang de composition complexe que l'on désigne sous le nom de *rouge d'urane* ⁽²¹⁹⁻²²³⁾.

Sulfite d'uranium. — C'est un précipité vert résultant de l'action d'une solution de sulfite alcalin sur la solution de tétrachlorure d'uranium. Il est très instable, perd de l'anhydride sulfureux et se transforme en sulfite basique hydraté $SO^3U(OH)^2 + H^2O$ (Rohrig).

Sulfite d'uranyle hydraté. — Le sel hydraté $SO^3UO^2 + 5H^2O$ décrit par Muspratt ⁽²²⁵⁾ est un précipité jaune floconneux que l'on obtient en versant une solution de sulfite d'ammonium dans une solution d'azotate d'uranyle. D'après Remelé ⁽²²⁴⁾, ce précipité est mélangé d'urate d'ammonium.

L'hydrate $SO^3UO^2.4H^2O$ a été obtenu cristallisé par Girard ⁽²²⁵⁾ en éva-

51-122-1850. — ⁽²²⁰⁾ REMÉLÉ. An. Ph. Chem. Pogg. 124-158-1865. — ⁽²²¹⁾ HERMANN. Jahresh. 258-1861. — ⁽²²²⁾ KOHLSCHÜTTER An. Chem. Pharm. Lieb. 314-311-1901. — ⁽²²³⁾ MUSPRATT. An. Chem. Pharm. Lieb. 50-259-1860. — ⁽²²⁴⁾ REMÉLÉ. An. Ph. Chem. Pogg. 125-258-1865. — ⁽²²⁵⁾ GIRARD. C. R. 34-22-1852. — ⁽²²⁶⁾ FAKTOR. Pharm. Post. 34-485-1901;

porant une solution d'oxyde uranique dans l'acide sulfureux. Il se sépare en aiguilles vertes insolubles dans l'eau. Kohlschutter⁽¹⁹⁶⁾ l'envisage non comme un sel normal, mais comme un composé mixte $O(UO^2.SO^2H)^2$. Cette théorie, qui s'applique aux divers sels d'uranyle, est infirmée par les recherches de Ley⁽¹⁹⁶⁾ et de Brüner⁽¹⁹⁷⁾ sur la conductibilité électrique des sels d'uranium.

Thiosulfate d'uranyle $S^2O^3UO^2$. — Le thiosulfate d'uranyle se produit, d'après Faktor⁽¹⁹⁸⁾ par double décomposition entre un sel d'uranyle soluble et l'hyposulfite de sodium. C'est un sel jaune très peu stable.

Sulfate d'uranium. — Le sel hydraté $(SO^4)^2U + 4H^2O$ s'obtient en dissolvant l'oxyde U^3O^8 dans l'acide sulfurique concentré, en ajoutant de l'eau à la solution et en évaporant dans le vide. Il se dépose des cristaux verts et il reste une solution jaune contenant du sulfate d'uranyle (Ebelmen)⁽¹⁹⁷⁾. On peut aussi, comme l'a recommandé Ebelmen, exposer à l'action des rayons solaires la solution de sulfate d'uranyle additionnée d'alcool; le sulfate d'uranyle est réduit et le sulfate uraneux se dépose en cristaux verts, sur les parois du flacon.

Le sel provenant de ces préparations est inaltérable à l'air, il retient encore de l'eau à 250° . Il est isomorphe du sulfate de thorium (Hillebrand et Melville)⁽¹⁹⁸⁾.

L'hydrate $(SO^4)^2U + 8H^2O$ cristallise par l'évaporation de la solution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfurique concentré (Rammelsberg). On peut encore le préparer à partir du tétrachlorure d'uranium, en chauffant ce sel avec un excès d'acide sulfurique, reprenant le résidu par l'eau et concentrant la solution à une douce chaleur (Péligot). On obtient ainsi des cristaux verts rhomboédriques (De la Provostaye)⁽¹⁹⁹⁾ qui, à 250° , perdent 7 molécules d'eau.

Le sulfate d'uranium donne facilement des sels basiques par l'action d'un excès d'eau sur sa solution. Le composé $SO^4UO, 2H^2O$ a été décrit par Péligot⁽⁷⁸⁾ et Rammelsberg⁽⁴⁴⁾. C'est une poudre verte que l'eau bouillante décompose en donnant des produits noirs de plus en plus basiques.

Sulfate d'uranyle acide $SO^4UO^2 + SO^4H^2$. — Ce sel cristallise quand on refroidit une solution de sulfate anhydre SO^4UO^2 dans l'acide sulfurique concentré. Schultz-Sellack⁽²⁵⁰⁾ l'a préparé en évaporant à 200° une solution de sulfate d'uranyle dans l'acide sulfurique. Il forme de beaux cristaux jaunes fluorescents très solubles dans l'eau. Des composés analogues ont été décrits par Berzélius.

Sulfate d'uranyle SO^4UO^2 . — Le sel anhydre s'obtient en portant l'hydrate $SO^4UO^2 \cdot 5 \frac{1}{3} H^2O$ à la température de 500° , ou mieux en faisant cristalliser la solution d'hydrate uranique dans l'acide sulfurique concentré. Il forme des cristaux jaunes fluorescents (Schultz-Sellack)⁽²⁵⁰⁾.

Le sulfate hydraté $\text{SO}^4\text{UO}^2\cdot 5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ cristallise par concentration de la solution d'hydrate uranique dans l'acide sulfurique étendu. On peut obtenir une dissolution de ce sel en traitant l'oxyde vert U^3O^3 par l'acide sulfurique concentré; il se forme ainsi un mélange de sulfate d'uranium et de sulfate d'uranyle; on étend d'eau et l'on ajoute une petite quantité d'acide azotique pour oxyder le sulfate d'uranium. Œchsner de Coninck ⁽²²²⁾ l'a également préparé en faisant agir le bisulfate de potassium sur l'hydrate uranique.

Le sulfate hydraté contient au moment de sa préparation 5,5 molécules d'eau (Bucholz, Ebelmen). Il forme des cristaux prismatiques allongés d'un jaune citron qui s'effleurissent à l'air en perdant une demi-molécule d'eau. Il possède alors pour composition $\text{SO}^4\text{UO}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ (Péligot) ⁽²²¹⁾. Séché dans le vide ou porté à la température de 100° , il correspond à la formule $\text{SO}^4\text{UO}^2\cdot \text{H}^2\text{O}$; il perd toute son eau de cristallisation à 500° .

Le sulfate hydraté est soluble dans 0,6 partie d'eau froide et 0,45 partie d'eau bouillante, d'après Bucholz; dans 0,47 partie d'eau à 21° et 0,28 partie d'eau à 100° , d'après Ebelmen. Le sulfate d'uranyle s'unit aux sulfates alcalins pour former des sels doubles. Il se combine également au sulfate d'hydroxylamine (Rimbach) ⁽²²³⁾.

Sulfates d'uranyle basiques. — Il existe plusieurs sulfates basiques d'uranium naturels: le sel $\text{SO}^4\text{UO}^2, \text{UO}^2$ ou *zippette* ⁽²⁰⁾ se rencontre à Joachimsthal en cristaux jaune de soufre. Dureté 3. Le sulfate hydraté $\text{SO}^4\text{UO}^2\cdot 2\text{UO}^2\cdot 14\text{H}^2\text{O}$ ou *uraconise* forme un enduit écailleux sur les autres minerais d'uranium.

Ordway ⁽²²⁴⁾ a préparé des combinaisons analogues en ajoutant de l'ammoniaque à une solution aqueuse de sulfate d'uranyle jusqu'à neutralisation de la moitié de l'acide. Athansco a obtenu un sulfate plus basique $\text{SO}^4\text{UO}^2, 5\text{UO}^2\cdot 7\text{H}^2\text{O}$ en portant à 250° la solution aqueuse de sulfate d'uranyle, il se dépose dans ces conditions une poudre jaune verdâtre formée de cristaux microscopiques.

Pyrosulfate d'uranyle $\text{S}^2\text{O}^7\text{UO}^2$. — On prépare ce sel en dissolvant le sulfate anhydre SO^4UO^2 dans l'acide sulfurique et en ajoutant une quantité convenable d'anhydride sulfurique; après un certain temps, le pyrosulfate se dépose en cristaux jaunes fluorescents très hygroscopiques (Schultz-Sellack).

Des composés analogues ont été décrits par Berzélius ⁽²²⁵⁾, Péligot ⁽²²⁷⁾ et Drenckmann ⁽²²⁶⁾.

Dithionates basiques d'uranium. — Krüss ⁽²²⁹⁾ a préparé, par double décomposition entre le tétrachlorure d'uranium et le dithionate de

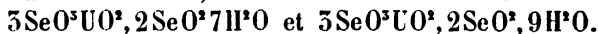
et MELVILLE. Chem. Centr. Bl. 1-554-1892. — ⁽²²²⁾ DE LA PROVOSTAYE. An. Ch. Ph. (5)-5-48-1842. — ⁽²²⁰⁾ SCHULTZ-SELLACK. Ber. Chem. Gesell. 4-13-1871. — ⁽²²¹⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. 5)-12-549-1844. — ⁽²²⁸⁾ (ŒCHSNER DE CONINCK. B. Ac. Belg. 835-1904. — ⁽²²³⁾ RIMBACH. Ber. Chem. Gesell. 37-461-1905. — ⁽²²⁴⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-26-208-1858. — ⁽²²⁵⁾ BERZÉLIUS. Berz. Jahresb. 22-122-1824. — ⁽²²⁷⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-12-549-1844. — ⁽²²⁶⁾ DRENCKMANN. Jahresb. 256-1861. — ⁽²²⁹⁾ KRÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 246-179-1888. — ⁽²⁴⁰⁾ NILSON.

sodium, des composés verts répondant aux formules : $S^2O^5 \cdot 6UO^2 \cdot 10H^2O$, $S^2O^5 \cdot 7UO^2 \cdot 8H^2O$ et $S^2O^5 \cdot 8UO^2 \cdot 21H^2O$.

Sélénures d'uranium. — Colani⁽²¹⁶⁾ a obtenu des combinaisons d'uranium et de sélénium par les deux méthodes qui lui ont servi à préparer le bisulfure US^2 : 1° action de l'hydrogène sec entraînant des vapeurs de sélénium sur le chlorure double $UCl^4 \cdot 2NaCl$ chauffé au rouge : lorsque le courant d'hydrogène entraînant les vapeurs de sélénium est très rapide on obtient un sélénure de formule U^2S^5 (Colani); 2° fusion du même chlorure double avec divers sélénures métalliques.

Le sélénure d'uranium USe^2 forme des cristaux minces très petits. Préparé à basse température, il peut être pyrophorique. L'acide azotique l'attaque énergiquement.

Sélénite d'uranyle $SeO^3 \cdot UO^2 \cdot 2H^2O$. — C'est un précipité jaune citron résultant de l'action d'une solution de sélénite de potassium sur une solution d'azotate d'uranyle (Nilson)⁽²⁴⁰⁾. Ce sel, par digestion avec un excès d'acide sélénieux, donne des sélénites acides



Sendtner⁽²⁴¹⁾ a décrit d'autres combinaisons de composition voisine.

Tellurure d'uranium U^2Te^3 . — Il a été obtenu par Colani⁽²¹⁶⁾ en fondant le chlorure double $UCl^4 \cdot 2NaCl$ avec le tellurure de sodium. Il forme des tables cristallines noires à éclat métallique.

Azoture d'uranium. — L'uranium possède une grande affinité pour l'azote à haute température. Moissan⁽²⁴²⁾ a obtenu un azoture d'uranium en dirigeant un courant d'azote sur le métal chauffé à 1000° ou sur le carbure d'uranium chauffé à 1100°. C'est un produit jaune amorphe qui, traité par la potasse, dégage de l'ammoniaque.

Un azoture de formule U^3Az^4 a été signalé par Uhrlaub⁽²⁴³⁾. Colani⁽²¹⁶⁾ a préparé le même composé en dirigeant un courant de gaz ammoniac sur le chlorure double $UCl^4 \cdot 2NaCl$ chauffé au rouge vif. C'est une poudre cristalline à éclat métallique.

Azotate d'uranium. — L'azotate uraneux n'est pas connu à l'état libre, il semble exister dans la solution verte qui résulte de l'action de l'hydrate uraneux sur le nitrate d'argent (Isambert)⁽¹⁵⁶⁾.

Azotate d'uranyle acide. — L'existence d'un azotate acide d'uranyle admise par Berzélius⁽²⁴⁴⁾ n'a pas été confirmée.

Azotate d'uranyle $(AzO^3)^2 \cdot UO^2$. — Le sel anhydre n'a pu être obtenu. L'hydrate $(AzO^3)^2 \cdot UO^2, 1,5H^2O$ décrit par Schultz-Sellack⁽²⁴⁵⁾ résulte de l'évaporation de la solution de l'azotate $(AzO^3)^2 \cdot UO^2, 6H^2O$ dans l'acide azotique concentré. Il forme des aiguilles fluorescentes qui attirent l'humidité de l'air. L'azotate hydraté $(AzO^3)^2 \cdot UO^2, 3H^2O$ se produit par

B. Soc. Ch. 23-407. — ⁽²⁴¹⁾ SENDTNER, Verbind. des Uran. Erlanger 25-1875. — ⁽²⁴²⁾ MOISSAN, C. R. 122-274-1896. — ⁽²⁴³⁾ UHRLAUB, Verbind. einiger. m. Fet. Stickstoff. Göttingen 27-1850.

dessiccation dans le vide, de l'hydrate $(\text{AzO}^3)^2\text{UO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$. C'est un solide jaune pulvérulent soluble dans l'eau et dans l'alcool.

AZOTATE D'URANYLE HYDRATÉ $(\text{AzO}^3)^2\text{UO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$

Ce sel, le plus important de tous les composés de l'uranium, peut être préparé directement à partir de la *pechblende*.

Préparation. — **TRAITEMENT DE LA PECHBLENDE.** — *a) Procédé Pélilot*⁽²⁴⁵⁾. — Le procédé d'extraction de l'azotate d'uranyle, décrit par Pélilot, est basé sur la solubilité de ce sel dans l'éther sulfurique. La pechblende pulvérisée est soumise à des lavages qui entraînent les parties argileuses du minerai puis traitée par l'acide azotique qui dissout l'uranium. On évapore à siccité et l'on reprend par l'eau; l'oxyde de fer et le sulfate de plomb restent à l'état insoluble. La liqueur jaune verdâtre abandonne par concentration des cristaux d'azotate d'uranyle imprégnés d'eau mère. On les égoutte et on les soumet à une seconde cristallisation; on obtient ainsi des prismes que l'on dissout dans l'éther sulfurique. Le résidu de l'évaporation de l'éther, repris par l'eau, donne une solution de laquelle l'azotate d'uranyle se sépare en très beaux cristaux.

Un autre procédé, dû à Ebelmen, consiste à transformer la pechblende en oxyde UO^3 par le grillage du minerai avec du charbon. L'oxyde, lavé à l'acide chlorhydrique, est ensuite dissous dans l'acide azotique. On ajoute, à la solution d'azotate d'uranyle, de l'acide sulfureux et l'on précipite l'arsenic, le plomb et le cuivre par un courant d'hydrogène sulfuré. Il ne reste plus dans la solution que des traces de fer que l'on enlève par concentration. Les cristaux d'azotate d'uranyle sont ensuite purifiés par des cristallisations successives⁽²⁴⁶⁾.

On peut obtenir facilement l'azotate d'uranyle à partir des autres sels, en transformant le métal en oxyde puis concentrant la dissolution de l'oxyde dans l'acide azotique dilué.

Propriétés. — L'hydrate $(\text{AzO}^3)^2\text{UO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$ forme des cristaux tabulaires d'un jaune serin, appartenant au système du prisme rectangulaire droit. Leur étude a été faite par Haberle⁽²⁴⁷⁾, de la Provostaye⁽²⁴⁸⁾, Rammelsberg⁽²⁴⁹⁾ et Schabus⁽²⁵⁰⁾. D 2,807. Il est diamagnétique.

Le nitrate d'uranyle émet spontanément de la lumière (Becquerel)⁽⁸⁵⁾. Il devient également lumineux quand on le broie (triboluminescence) (Tschugaeff). L'eau à 18° dissout 2 parties de sel, l'alcool éthylique 3 parties. La solubilité, dans divers dissolvants organiques, a été déterminée par Echsner de Coninck⁽²⁵¹⁾. L'hydrate à six molécules d'eau fond à 59° donne une liqueur qui bout à 118°. Si l'on élève davantage la température, il y a départ d'acide azotique et il reste un résidu d'azotate basique (Ord-

— ⁽²⁴⁴⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie, édit. franç., 1845. — ⁽²⁴⁵⁾ PÉLILLOT. An. Ch. Ph. (3)-12-557-1844. — ⁽²⁴⁶⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-5-186-1842. — ⁽²⁴⁷⁾ HABERLE. An. Gehl. 4-146-1834. — ⁽²⁴⁸⁾ DE LA PROVOSTAYE. An. Ch. Ph. (3)-5-48-1842. — ⁽²⁴⁹⁾ RAMMELSBURG. Neue Forschungen 58-1842. — ⁽²⁵⁰⁾ SCHABUS. Jahresh. 520-1850. — ⁽²⁵¹⁾ ECHSNER DE CONINCK. C. R.

way). En élevant progressivement la température, on obtient successivement les oxydes UO^2 et U^3O^6 .

La solution alcoolique d'azotate d'uranyle est réduite par l'action de la lumière avec dépôt d'hydrate uraneux et formation d'aldéhyde et d'acide acétique (Chastaing)⁽²⁵²⁾. Chauffée vers 580° , elle se décompose en abandonnant de l'hydrate uranique (Malaguti). L'azotate d'uranyle se combine aux azotates de potassium, d'ammonium, de rubidium, de cæsium et de thallium (Meyer et Wendel)⁽²⁵³⁾. La solution d'azotate d'uranyle, neutralisée par l'ammoniaque, donne avec les sels de morphine une liqueur rouge. La même coloration rouge se produit en présence de la plupart des composés renfermant un groupe oxhydryle phénolique libre (Aloy)⁽²⁵⁴⁾.

Azotate d'uranyle basique $(AzO^3)^2UO^2, 2UO^2$. — Ce sel prend naissance, d'après Bucholz et Berzélius, en chauffant les cristaux d'azotate hydraté jusqu'à l'obtention d'un résidu orangé. On enlève, par lavages à l'eau, toutes les parties solubles. Ordway a également préparé un sel basique en concentrant une solution de nitrate d'uranyle neutralisée par l'ammoniaque.

Phosphure d'uranium U^2P^4 . — Colani⁽²⁵⁶⁾ a préparé ce sel en fondant le chlorure double $UCl^4, 2NaCl$ avec le phosphure d'aluminium dans un courant d'hydrogène à 1000° . C'est une poudre noire cristalline facilement attaquée par l'acide azotique.

Chlorure d'uranium et de phosphore UCl^5, PCl^5 . — Cette combinaison, découverte par Cronander, se produit par l'action du perchlorure de phosphore sur l'oxyde d'uranium anhydre. C'est une masse jaune rougeâtre qui se volatilise sans se décomposer; chauffée dans un courant d'hydrogène, elle donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique et de phosphure d'hydrogène. L'eau la décompose en donnant une solution de chlorure d'uranyle et un précipité de phosphate d'uranium gélatineux (Cronander)⁽²⁵⁵⁾.

Hypophosphite d'uranyle $(PO^2H)^2UO^2, H^2O$. — Poudre jaune cristalline que l'on obtient en faisant digérer l'urate d'ammonium avec une solution d'acide hypophosphoreux. Ce sel est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. A haute température, il se détruit avec explosion et laisse un résidu de formule P^2O^6H (Rammelsberg)⁽²⁵⁶⁾.

Phosphite d'uranyle. — Précipité blanc dont la composition n'a pas été déterminée (Rammelsberg)⁽²⁵⁷⁾.

Phosphate d'uranium $(PO^4)^2UH^2, 5H^2O$. — Aloy⁽²⁵⁸⁾ a préparé le phosphate hydraté à l'état cristallisé en précipitant la solution de tétrachlorure d'uranium par une solution de phosphate disodique et en soumettant le précipité à des congélations successives.

131-1219 et 1505-1900. — (252) CHASTAING. Thèse de doctorat ès sciences. Paris 62-1877. — (253) MEYER et WENDEL. Ber. Chem. Gesell. 36-4055-1905. — (254) ALOY. B. Soc. Ch. 2-29-610-1905. — (255) CRONANDER. Upsala. Univ. Arsskr. Jahresb. 222-1875. — (256) RAMMELSBERG.

Le phosphate d'uranium est inaltérable à l'air, il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant en donnant une solution bleue qui laisse déposer, par concentration, des cristaux de chlorophosphate $(\text{PO}^4)^3\text{U}^{12}\text{UCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ (Aloy).

Métaphosphate d'uranium $(\text{PO}^3)^2\text{UO}, 5\text{H}^2\text{O}$. — C'est un précipité vert résultant de l'action d'un métaphosphate alcalin sur un sel d'uranium soluble (Rammelsberg) ⁽²⁵⁶⁾.

Pyrophosphate d'uranium $\text{P}^2\text{O}^7(\text{UO})^25\text{H}^2\text{O}$. — C'est un sel vert préparé par double décomposition (Rammelsberg) ⁽²⁵⁶⁾.

Phosphate acide d'uranyle $5\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^3$. — Hautefeuille et Margottet ⁽²⁵⁹⁾ ont obtenu ce composé en dissolvant l'oxyde uranique dans l'acide métaphosphorique en fusion. Il forme de beaux cristaux d'un vert émeraude dérivant du prisme rhomboïdal droit.

Orthophosphate d'uranyle $(\text{PO}^4)^3(\text{UO}^3)^3$. — Le phosphate neutre d'uranyle se produirait, d'après Werther ⁽²⁶⁰⁾, en versant une solution contenant deux molécules de phosphate trisodique dans une solution d'azotate d'uranyle bien exempte d'acide azotique libre. C'est un précipité jaune insoluble dans l'eau.

Phosphate d'uranyle $\text{PO}^4\text{UO}^3\text{H}$. — Le phosphate d'uranyle se précipite par l'addition d'une solution d'acide phosphorique ou d'un phosphate soluble à la solution d'azotate d'uranyle (Debray) ⁽²⁶¹⁾. Il reste à l'état insoluble par digestion de l'oxyde uranique avec une solution d'acide phosphorique.

Le sel produit dans ces conditions est amorphe. Maintenu pendant très longtemps en contact avec une solution d'acide chlorhydrique, il se transforme en phosphate cristallisé (Bourgeois) ⁽²⁶²⁾.

Le phosphate d'uranyle, provenant de la précipitation de l'acétate d'uranyle par le phosphate de sodium, a pour composition $2\text{PO}^4\text{UO}^3\text{H}. 9\text{H}^2\text{O}$ (Werther, Heintz) ⁽²⁶⁰⁾. Celui qui résulte de l'action de l'acide phosphorique sur l'oxyde uranique contient une demi-molécule d'eau de cristallisation (Werther).

Le phosphate d'uranyle hydraté forme une poudre jaune amorphe, insoluble dans l'eau. L'acide acétique dissout 1/67 000 de ce sel, l'acétate d'ammonium 1/50 000, le mélange des deux 1/30 000 (Kitschin) ⁽²⁶⁵⁾. Cette insolubilité du phosphate d'uranyle en présence de l'acide acétique est utilisée pour le dosage de l'acide phosphorique ⁽²⁶⁴⁻²⁷⁰⁾.

Ber. Akad. Berlin 447; Jahrb. 208-1872. — ⁽²⁵⁷⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 132-500-1867. — ⁽²⁵⁸⁾ ALOY. B. Soc. Ch. (2)-24-613-1899. — ⁽²⁵⁹⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 96-849-1143-1883. — ⁽²⁶⁰⁾ WERTHER. J. prakt. Chem. 43-321-1848; Annuaire de chimie. 140-1849. — ⁽²⁶¹⁾ DEBRAY. An. Ch. Ph. (5)-64-419-1861. — ⁽²⁶²⁾ BOURGEOIS. B. Soc. Ch. 19-735-1897. — ⁽²⁶³⁾ KITSCHIN. Chem. N. 27-109-1873; Jahrb. 921-1873. — ⁽²⁶⁴⁾ PINCUS. J. prakt. Chem. 76-104-1839; Jahrb. 667-1859. — ⁽²⁶⁵⁾ LECONTE. C. R. 29-55-1849. — ⁽²⁶⁶⁾ SUTTON. Chem. N. 1-97-122-1860. — ⁽²⁶⁷⁾ BÖDEKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 117-195-1860. — ⁽²⁶⁸⁾ FRÉSENUS. Neubauer u. Luck. analyt. Zeitsch. 10-155; Jahrb. 897-1871. —

Phosphate d'uranyle $(\text{PO}^4)^2\text{UO}^2\text{H}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Pour préparer ce sel, on fait digérer de l'oxyde uranique avec une solution d'acide phosphorique étendu. On obtient ainsi une solution jaune contenant du phosphate mono-uranique et un résidu constitué par du phosphate diuranique. Par concentration de la solution, le phosphate mono-uranique se sépare en petits cristaux jaunes, renfermant trois molécules d'eau de cristallisation (Werther). L'oxyde uranique, traité par l'acide phosphorique sirupeux, donne une substance jaune très soluble dans l'eau, dont la composition n'a pas été déterminée (Rose).

Métaphosphate d'uranyle $(\text{PO}^3)^2\text{UO}^2$. — C'est un produit jaune verdâtre obtenu par Rammelsberg en oxydant l'hypophosphite d'uranyle par l'acide azotique.

Pyrophosphate d'uranyle $\text{P}^2\text{O}^7(\text{UO}^2)^2$. — Le sel anhydre se prépare en portant à la température de 120° le phosphate hydraté (Kitschin) ⁽²⁶⁵⁾. On l'obtient également en versant une solution de métaphosphate de sodium dans une solution chaude d'azotate d'uranyle. Il se forme tout d'abord un précipité de composition $3\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{UO}^2$ qui se transforme très rapidement en pyrophosphate.

Ce sel est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout dans l'acide azotique d'où les alcalis le précipitent de nouveau. Il se dissout dans le pyrophosphate de sodium (Girard) ⁽²⁷⁰⁾.

Le pyrophosphate hydraté $\text{P}^2\text{O}^7(\text{UO}^2)^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ se produit par double décomposition entre une solution de pyrophosphate de sodium et une solution d'azotate d'uranyle. C'est un précipité jaune volumineux qui se transforme en cristaux jaunes, grenus, microscopiques. Ce sel s'effleurit à l'air et devient jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'acide azotique (Girard) ⁽²⁷⁰⁾; Chastaing ⁽²⁷²⁾ a décrit un hydrate de composition très voisine.

Phosphate d'uranyle azotique. — Les phosphates d'uranyle se dissolvent facilement dans l'acide azotique, la solution abandonne peu à peu des cristaux jaunes, prismatiques, du composé $\text{PO}^4\text{UO}^2\text{H} \cdot \text{AzO}^3\text{H}$, $7\text{H}^2\text{O}$. L'eau chaude le décompose et en sépare du phosphate $\text{PO}^4\text{HUO}^2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ (Heintz) ⁽²⁷¹⁾.

Arséniure d'uranium. — Colani ⁽²¹⁶⁾ a décrit un arséniure d'uranium qu'il obtient par fusion du chlorure double $\text{UCl}^4, 2\text{NaCl}$ avec l'arséniure de sodium en présence d'un grand excès d'arsenic. C'est une poudre cristalline de composition U^2As^4 . Il brûle à l'air et donne de brillantes étincelles quand on la projette dans un bec Bunsen.

Métaarsénite d'uranyle $(\text{AsO}^3)^2\text{UO}^2$. — Ce sel s'obtient, d'après Rammelsberg, par double décomposition entre une solution d'azotate d'uranyle et une solution de métaarsénite de potassium. C'est un préci-

⁽²⁶⁵⁾ MARCKER. Z. anal. Chem. **12**-230-1875. — ⁽²⁷⁰⁾ GIRARD. C. R. **34**-22-1852. — ⁽²⁷¹⁾ HEINTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **154**-216-1869. — ⁽²⁷²⁾ REICHARDT. Ber. Chem. Gesell. **1028**-1894. — ⁽²⁷³⁾ ALOY. B. Soc. Ch. (2)-**21**-615-1899. — ⁽²⁷⁴⁾ GOLDSCHMIDT. Chem. Centr. Bl. **2**-785-1899. —

pité jaune insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, et qui se dissout facilement dans les acides (Reichardt) ⁽²⁷²⁾.

Arséniate d'uranium $(AsO_4)^3UH^3 \cdot 2H_2O$. — Aloy ⁽²⁷³⁾ prépare ce sel à l'état cristallisé, en faisant digérer de l'hydrate uraneux récemment précipité avec une solution diluée et froide d'acide arsénique, ou encore en ajoutant une solution du même acide à une solution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfurique. Il forme de fines aiguilles d'un vert pâle, groupées en houppes caractéristiques. Il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'acide arsénique en excès, ce qui semble indiquer l'existence d'arséniate acides. L'hydrate $(AsO_4)^3UH^3 \cdot 4H_2O$ est un précipité vert résultant de l'action d'un arséniate alcalin sur un sel uraneux soluble (Rammelsberg) ⁽⁷¹⁾.

Arséniate d'uranium $(AsO_4)^4U^3$. — C'est un précipité vert très volumineux, produit par l'addition d'ammoniaque à la solution chlorhydrique de l'arséniate $(AsO_4)^3UH^3 \cdot 5H_2O$ (Rammelsberg).

Orthoarséniate d'uranyle $(AsO_4)^2(UO_2)^3 \cdot 12H_2O$. — Cet arséniate se rencontre dans la nature en cristaux jaunes, il constitue la trœgérite. Il a été reproduit artificiellement par Goldschmidt ⁽²⁷⁴⁾. Il perd son eau par calcination et devient brun rouge, pour reprendre, par refroidissement, sa couleur primitive (Winkler) ⁽²⁷⁵⁾. Fortement chauffé, il se réduit, quand on le traite par l'eau, en lamelles micacées (Winkler) ⁽²⁸¹⁾.

Arséniate d'uranyle $(AsO_4)^2UO^2H \cdot 4H_2O$. — Ce sel se prépare par l'action d'une solution d'acide arsénique ou d'arséniate disodique sur la solution d'acétate d'uranyle. C'est une poudre d'un jaune clair, insoluble dans l'eau. Il est également insoluble dans l'acide acétique. Cette propriété peut être utilisée pour précipiter l'acide arsénique d'une solution (Werther) ⁽²⁷⁶⁾.

Arséniate d'uranyle $(AsO_4)^2UO^2H^4 \cdot 5H_2O$. — Werther ⁽²⁷⁶⁾ l'a préparé en concentrant une solution d'acétate ou d'azotate d'uranyle en présence d'un excès d'acide arsénique. Il se dépose de petits cristaux jaunes, qui, à 150°, perdent leur eau de cristallisation (Werther).

Pyroarséniate d'uranyle $As^2O_7(UO_2)^2$. — C'est une poudre d'un jaune clair, résultant de l'action de la chaleur sur l'arséniate $(AsO_4)^2UO^2H \cdot 4H_2O$ (Werther) ⁽²⁸²⁾ ou sur l'arséniate double d'uranyle et d'ammonium.

Combinaisons de l'uranium avec l'arsenic, l'oxygène et le soufre. — Berzélius ⁽²⁷⁷⁾ a signalé l'existence d'un sulfoarsénite et d'un sulfoarséniate d'uranyle. Ce sont des précipités jaunes qui résultent de l'action d'une solution de sulfoarsénite ou de sulfoarséniate alcalin sur la solution d'un sel d'uranyle.

Combinaisons de l'uranium avec l'antimoine, l'oxygène et le

⁽²⁷²⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. (2) 7-7-1875. — ⁽²⁷⁶⁾ WERTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 68-513-1848. — ⁽²⁷⁷⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie, édit. française 454-1845. — ⁽²⁷⁸⁾ FRIEDEL et

soufre. — Colani⁽²¹⁶⁾ a obtenu une combinaison d'uranium et d'antimoine en fondant le chlorure double $UCl_4 \cdot 2NaCl$ avec un mélange d'aluminium et d'antimoine. C'est une masse d'un blanc d'argent qui ne contient pas d'aluminium.

Les antimoniates d'uranium ont été peu étudiés. Le méta-antimoniate d'uranium, décrit par Rammelsberg^(*), est un précipité qui résulte de l'action de la solution de méta-arséniate de sodium sur la solution de tétrachlorure d'uranium. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides dilués. Le même auteur a signalé l'existence d'un sulfoantimoniate d'uranyle obtenu également par double décomposition.

Combinaison de l'uranium et du vanadium. — Berzélius a décrit comme vanadate d'uranyle un précipité jaune citron, résultant de l'action du vanadate d'ammonium sur les sels d'uranyle solubles.

Poulot a découvert dans l'Amérique du Sud un vanadate d'uranyle naturel auquel Friedel et Cummenge ont donné le nom de *carnotite*⁽²¹⁷⁾. Ce minéral contient du potassium, du fer et du silicium; il est également riche en substances radioactives.

Combinaisons de l'uranium avec le niobium et le tantale. — Nous avons signalé à propos de l'état naturel de l'uranium les principaux minéraux de niobium et de tantale uranifères.

Combinaisons de l'uranium avec le bore et l'oxygène. — Les borates d'uranium sont mal connus. L'addition d'une solution de borate alcalin à la solution de tétrachlorure d'uranium, produit un précipité gris vert que Rammelsberg envisage comme un borate uraneux. Ce sel est très instable, il se décompose par simple lavage et laisse un résidu d'hydrate uraneux.

Le borate d'uranyle est une poudre jaune cristalline qui résulte de l'action d'une solution de borax sur une solution d'acétate d'uranyle.

CARBURE D'URANIUM $C^3U^2 = 715$ (C : 5,03; U : 94,96)

Préparation. — Le carbure d'uranium a été préparé, pour la première fois, par Moissan⁽²¹⁸⁾, en chauffant au four électrique un mélange bien desséché d'oxyde vert et de charbon dans les proportions de 500 parties d'oxyde et 60 parties de carbone. En opérant avec 900 ampères sous 50 volts, la réaction dure 5 minutes. Le carbure d'uranium se sépare en un liquide qu'on laisse solidifier dans le four électrique.

Propriétés. — Les fragments de carbure ont l'aspect métallique et présentent une cassure cristalline. Leur densité, prise dans le benzène, à 18°, est 11,28.

Le carbure d'uranium n'est pas très dur, il raye le verre et le cristal, mais non le corindon. Le fluor l'attaque à température basse, le chlore à 350°, le brome à 590°, l'iode au-dessous du rouge.

CUMMENGE. C. R. 128-552-1899. — ⁽²¹⁷⁾ MOISSAN. C. R. 122-274-1896. — ⁽²¹⁸⁾ CHESNEAU.

Il est très oxydable, il suffit de l'agiter dans un flacon en verre épais ou de le frapper avec un corps dur pour obtenir de brillantes étincelles (Moissan). La température de ces étincelles est bien supérieure à celle que produit la combustion du fer dans le briquet à silex. Elle enflamme immédiatement un mélange d'air et de grisou (Chesneau)⁽²⁸⁰⁾.

Le carbure d'uranium brûle dans l'oxygène à 370° en donnant l'oxyde vert U³O⁸. Le soufre réagit à la température de fusion du verre, le sélénium à une température plus basse. Chauffé dans l'azote, à 1100°, il se recouvre d'un azoture jaune (Moissan). Les acides concentrés l'attaquent difficilement.

Une des réactions les plus curieuses de ce composé, résulte de son action sur l'eau. Des fragments de carbure, mis au contact de ce liquide, donnent lieu à un dégagement gazeux, constitué par un mélange de méthane, d'hydrogène, d'éthylène et d'acétylène. Si l'on épuise par l'éther l'eau qui a servi à la réaction, on peut en retirer un mélange complexe de carbures d'hydrogène liquides et solides. Il reste dans l'eau les deux tiers du carbone sous la forme de carbures d'hydrogène liquides et solides (Moissan). La vapeur d'eau, au rouge sombre, décompose ce carbure avec incandescence en fournissant un oxyde noir et un dégagement d'anhydride carbonique (Moissan).

Carbonate d'uranium. — Le carbonate neutre d'uranium n'a pu être obtenu. Lorsque l'on verse une solution de carbonate alcalin dans une solution de tétrachlorure d'uranium, il se produit un dégagement d'anhydride carbonique, et il se forme un précipité vert constitué par un carbonate basique. Ce dernier est instable et se transforme en oxyde noir (Berzélius)⁽²⁷⁷⁾.

Carbonate d'uranyle. — L'addition d'une solution de carbonate alcalin à la solution d'un sel d'uranyle entraîne la formation d'un précipité, jaune, d'hydrocarbonate d'uranyle. Ce sel, séché à l'air, n'a pas une composition constante (Parkmann)⁽²⁸¹⁾. Cependant, d'après Lecanu et Peligot, le carbonate neutre d'uranyle existerait en petite quantité dans le précipité jaune orangé qui se forme par l'ébullition de la solution de carbonate double d'uranyle et d'ammonium.

Il existe de nombreux carbonates d'uranyle complexes bien cristallisés.

Sulfocarbonate d'uranyle. — Ce sel a été signalé par Berzélius. Il forme une solution brune qui se trouble peu à peu et laisse déposer un précipité grisâtre constitué par du sulfocarbonate uraneux.

Cyanures d'uranium. — Les cyanures d'uranium n'ont pas été préparés. L'addition d'une solution de cyanure de potassium à une solution de tétrachlorure d'uranium donne lieu à un dégagement d'acide cyanhydrique et à la formation d'un précipité d'hydrate uraneux. Une réaction analogue se produit avec les sels d'uranyle.

C. R. 122-471-1896. — ⁽²⁸¹⁾ PARKMANN. Am. J. Sc. (2)-34-526-1862. — ⁽²⁸²⁾ H. STOLBA.

Sulfocyanate d'uranium. — En évaporant dans le vide une dissolution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfocyanhydrique, Berzélius a obtenu des cristaux verts déliquescents qu'il envisage comme constitués par du sulfocyanate uraneux. Ce composé est peu stable, l'eau le décompose et en sépare de l'hydrate uraneux.

Fluosilicate d'uranium. — L'action de l'acide hydrofluosilicique sur la solution de tétrachlorure d'uranium donne naissance à un précipité vert gélatineux, altérable à l'air. Stolba le considère comme un fluosilicate d'uranium. Nous avons déjà indiqué l'existence de silicates complexes d'uranium naturels.

Chlorure d'uranyle et de cæsium $UO^2Cl^2 \cdot 2CsCl$. — C'est un sel jaune obtenu par voie humide à partir des composants (Rimbach) ⁽²⁸³⁾. Il se distingue des combinaisons similaires formées avec les autres chlorures alcalins en ce qu'il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Azotate d'uranyle et de cæsium $(AzO^3)^2UO^2, AzO^3CO$. — Meyer et Wendel ⁽²⁸⁴⁾ ont préparé ce composé par l'action d'une solution d'azotate d'uranyle sur une solution d'azotate de cæsium en présence d'un excès d'acide azotique. Le même sel a été décrit par Rimbach ⁽²⁸³⁾.

Fluorure d'uranyle et de rubidium $UO^2F^2, 2RbF, 6H^2O$. — Ditte a préparé cette combinaison en évaporant une solution d'oxyde U^2O^3 dans le fluorhydrate de fluorure de rubidium. Il forme des cristaux jaunes solubles dans l'eau.

Chlorure d'uranyle et de rubidium $U^2OCl^2, 2RbCl, 2H^2O$. — Il se prépare comme le chlorure double d'uranyle et de potassium dont il possède les principales propriétés.

Azotate d'uranyle et de rubidium $(AzO^3)^2UO^2, AzO^3Rb$. — Il s'obtient comme le sel correspondant de cæsium (Meyer et Wendel) ⁽²⁸⁴⁾.

Fluorure d'uranium et de potassium $UF^4 \cdot KF$. — Ce sel double se prépare en exposant à l'action des rayons solaires une solution d'oxyfluorure UO^2F^2 , additionnée d'acide formique ou d'acide oxalique. C'est une poudre verte, insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. L'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'acide fluorhydrique (Bolton) ⁽²⁸⁵⁾.

Chlorure d'uranium et de potassium $UCl^4, 2KCl$. — Aloy ⁽²⁸⁶⁾ a préparé ce composé par le procédé de Moissan : en faisant arriver des vapeurs de tétrachlorure d'uranium sur du chlorure de potassium chauffé au rouge. Il forme des cristaux de couleur vert pâle qui attirent

Z. anal. Chem. 3-72-1864. — ⁽²⁸³⁾ RIMBACH. Ber. Chem. Gesell. 37-461-1905. — ⁽²⁸⁴⁾ MEYER et WENDEL. Ber. Chem. Gesell. 36-4055-1905. — ⁽²⁸⁵⁾ BOLTON. Jahresb. 166-1866. —

l'humidité de l'air. Il est bien moins altérable que le tétrachlorure d'uranium. L'eau le décompose en donnant une solution verte qui refuse de cristalliser quand on la concentre.

Bromure d'uranium et de potassium $UBr^4 \cdot 2KBr$. — Ce composé a été obtenu, pour la première fois, par Aloy⁽²⁸⁶⁾, par l'action directe des vapeurs de tétrabromure d'uranium sur le bromure de potassium, chauffé au rouge. Il forme une masse cristalline d'un vert foncé qui possède la plupart des propriétés du chlorure double correspondant.

Uranate de potassium UO^4K^2 . — Ditte⁽²⁸⁷⁾ a préparé ce composé par un procédé général qui s'applique à la production de la plupart des uranates alcalins cristallisés; on ajoute de l'oxyde vert U^3O^8 à du chlorure de potassium, maintenu en fusion dans un creuset de platine. Si la partie inférieure du creuset est portée à une température notablement plus élevée que la partie supérieure, il se forme lentement, à la surface du liquide, le long des parois du creuset, un anneau de cristaux d'uranate de potassium mélangés à du chlorure fondu. On enlève facilement le chlorure alcalin par des lavages à l'eau. Zimmermann⁽²⁸⁸⁾ a obtenu le même composé, en chauffant jusqu'à fusion un mélange de 6 parties d'oxychlorure UO^2Cl^2 , de 4 parties de chlorure de potassium et de 16 parties de chlorure d'ammonium. Un autre procédé, indiqué par Grandeau⁽²⁸⁹⁾, consiste à fondre un mélange de phosphate d'uranyle et de sulfate de potassium. L'uranate de potassium forme de beaux cristaux rhombiques jaune verdâtre, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides. Il est infusible à la température du rouge blanc.

Uranate de potassium $U^3O^7K^2$. — Ce sel, qui constitue un bi-uranate, se prépare à l'état anhydre, en décomposant par la chaleur le carbonate double d'uranyle et de potassium ou l'acétate double d'uranyle et de potassium (Wertheim)⁽⁷⁰⁾. On peut aussi l'obtenir en fondant un mélange d'oxyde uranique et de carbonate de potassium.

L'uranate hydraté se produit par l'addition de potasse en excès à la solution d'un sel d'uranyle. C'est un précipité jaune qui, séché à 100° , renferme trois molécules d'eau (Patera)⁽²⁹⁰⁾.

Uranate de potassium $UO^4K^2 \cdot 5UO^3 \cdot 6H^2O$. — Cette combinaison prend naissance, d'après Drenkmann⁽²⁹¹⁾, par fusion d'un mélange de sulfate d'uranyle et de chlorure de potassium. C'est un produit jaune cristallin qui perd son eau à la température de 500° .

Peruranate de potassium $UO^6K^4 \cdot 10H^2O$. — Fairley⁽²⁹²⁾ a préparé un peruranate de potassium en faisant agir l'eau oxygénée sur la solution d'azotate d'uranyle en présence d'un grand excès de potasse.

⁽²⁸⁶⁾ ALOY. B. Soc. Ch. (2)-24-264-1800. — ⁽²⁸⁷⁾ DITTE. C. R. 95-988-1882. — ⁽²⁸⁸⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 243-290-1882. — ⁽²⁸⁹⁾ GRANDEAU. An. Ch. Ph. (6)-8-233-1886. — ⁽²⁹⁰⁾ PATERA. J. prakt. Chem. 54-125-1850; Jahresh. 313-1850. — ⁽²⁹¹⁾ DRENKMANN. Jahresh. 255-1861. — ⁽²⁹²⁾ FAIRLEY. J. Chem. Soc. (2)-34-134-1890. — ⁽²⁹³⁾ MELIKOFF et

Il se produit, dans cette réaction, une solution d'un jaune orangé qui abandonne spontanément, ou mieux par l'addition d'alcool, des cristaux de peruranate de potassium hydraté. Ce sont des aiguilles jaunes très instables qui, à l'air, perdent de l'oxygène et absorbent de l'anhydride carbonique.

La constitution de ce peruranate jaune est discutée. Fairley le rattache à l'oxyde UO^2 ou $UO^3, 2UO^2$; d'après cette conception, la formule du peruranate de potassium devrait s'écrire $UO^3 2K^2 + 10H^2O$. Melikoff et Pissarjewsky⁽²⁹⁵⁾ l'envisagent comme une combinaison de l'oxyde UO^2 avec le bioxyde K^2O^2 .

Peruranate rouge de potassium $UO^3K^2, 5H^2O$. — Ce sel, qui constitue le type d'une nouvelle classe de peruranates, peut être préparé de la façon suivante : à une solution aqueuse d'azotate d'uranyle, l'on ajoute de l'eau oxygénée en quantité suffisante pour précipiter tout l'uranium. L'hydrate peruranique formé est mis en suspension dans l'eau oxygénée additionnée d'alcool. A ce mélange, l'on ajoute une solution de potasse bien exempte de carbonate de potassium. Il se forme un abondant précipité qui disparaît peu à peu, et il reste, dans le fond du vase, une matière rouge très adhérente aux parois. Par des traitements à l'alcool méthylique, le peruranate se détache et prend l'aspect cristallin (Aloy)⁽²⁹⁴⁾.

Les cristaux de peruranate rouge sont instables, ils perdent de l'oxygène à la température ordinaire. L'acide chlorhydrique les décompose en dégageant du chlore, l'acide azotique en sépare de l'hydrate peruranique.

La formation du peruranate rouge de potassium constitue une réaction sensible de l'uranium (Aloy).

Fluorures d'uranyle et de potassium $UO^2F^2, 5KF$. — Le fluorure double d'uranyle et de potassium n'est connu qu'à l'état anhydre. Il se prépare par double décomposition entre deux solutions, l'une de fluorure de potassium, l'autre d'azotate d'uranyle. Il se dépose également par concentration de la solution d'uranate de potassium dans l'acide fluorhydrique en présence d'un excès de fluorure de potassium (Bolton)⁽²⁹⁵⁾. Ce sont des cristaux jaune citron dérivant d'un prisme droit à base carrée. 100 parties d'eau dissolvent 21,5 parties du sel. Le fluorure double d'uranyle et de potassium est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

— $UO^2F^2, 4KF$. — Paillettes jaunes, insolubles dans l'eau, obtenues par Ditte en chauffant de l'oxyde vert U^3O^8 avec du fluorure de potassium bien neutre.

Baker⁽²⁹⁶⁾ a encore signalé l'existence d'autres fluorures doubles cristallins : $2UO^2F^2, 5KF$ et $2UO^2F^2, 5KF$.

Chlorure d'uranyle et de potassium $UO^2Cl^2, 2KCl$. —

PISSARJEWSKY. J. Soc. Ch. russe. 34-472-1902. — (294) ALOY. B. Soc. Ch. (2)-27-787-1902. — (295) BOLTON, Fluorine Compounds of Uran. Berlin 35; Jahresh. 212-1866. —

Aloy ⁽²⁹⁷⁾ prépare ce sel double par l'action directe des vapeurs de chlorure d'uranyle sur le chlorure de potassium chauffé au rouge. C'est un produit jaune, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

On obtient l'hydrate $UO^2Cl^2 \cdot 2KCl \cdot 2H^2O$ en concentrant une solution de chlorure d'uranyle en présence d'un excès de chlorure de potassium (Berzélius) ⁽²⁹⁸⁾ ou en évaporant une solution chlorhydrique d'uranate de potassium. Il se sépare, dans les deux cas, des cristaux tabulaires volumineux dont l'étude a été faite par de la Provostaye ⁽²⁹⁹⁾.

Le chlorure double d'uranyle et de potassium chauffé perd de l'acide chlorhydrique et laisse un résidu d'oxyde UO^2 qui cristallise dans le chlorure de potassium fondu.

Bromure d'uranyle et de potassium $UO^2Br^2 \cdot 2KBr \cdot 2H^2O$.

— Ce bromure double a été obtenu par Sendtner ⁽³⁰⁰⁾ en concentrant une solution d'uranate de potassium dans l'acide bromhydrique. Il forme des tables rhombiques, d'un rouge brun, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Sulfite d'uranyle et de potassium. — L'addition d'une solution de sulfite de potassium très acide à une solution d'hydrate uranique dans l'acide sulfureux produit un précipité jaune cristallin, insoluble dans l'eau, de formule $UO^2OH \cdot 5SO^2K$ (Scheller) ⁽³⁰¹⁾. Kohlschutter ⁽¹⁹⁸⁾ n'a pas pu reproduire ce sel et a préparé, par la même voie, un composé mixte $SO \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} UO^2SO^2K \\ UO^2SO^2K \end{matrix}$.

Sulfate d'uranium et de potassium $(SO^4)^2U \cdot SO^4K^2 \cdot H^2O$. —

Ce sel, décrit par Rammelsberg ⁽³⁰²⁾, résulte de l'évaporation d'une solution équimoléculaire des sulfates d'uranium et de potassium. Il forme des croûtes cristallines vertes, peu solubles dans l'eau. La chaleur le décompose en dégageant des vapeurs d'anhydride sulfureux et d'acide sulfurique.

Sulfate d'uranyle et de potassium $SO^4UO^2 \cdot SO^4K^2 + 2H^2O$.

— On l'obtient, comme le précédent, par la concentration d'une solution équimoléculaire des deux sels composants. D'après Arfwedson, il forme de petites croûtes d'un jaune citron. Berzélius l'a obtenu cristallisé en prismes, Drenckmann en octaèdres. Le sulfate double d'uranyle et de potassium est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid : 100 parties d'eau en dissolvent 11 parties à 22° et 196 parties à 100° (Ebelmen) ⁽³⁰⁾. Cette différence de solubilité permet de le purifier facilement. Il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de ses solutions.

Sélénite d'uranyle et de potassium $SeO^5UO^2 \cdot SeO^5K^2$. —

Petits cristaux jaunes qui se déposent par concentration d'une solution d'uranate de potassium dans l'acide sélénieux (Sendtner) ⁽³⁰⁰⁾.

⁽²⁹⁶⁾ BAKER. J. Soc. Chem. Ind. 35-760-1872. — ⁽²⁹⁷⁾ ALOY. B. Soc. Ch. (2)-25-155-1901. — ⁽²⁹⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-566-1824. — ⁽²⁹⁹⁾ DE LA PROVOSTAYE. An. Ch. Ph. (5)-

En faisant digérer le sel précédent avec un excès d'acide sélénieux, il se forme une poudre jaune cristalline qui constitue un sélénite acide $\text{SeO}^3 \cdot \text{UO}^2 \cdot 2\text{SeO}^2$, renfermant, suivant les conditions de l'expérience, 7 ou 9 molécules d'eau de cristallisation (Nilson)⁽³⁰³⁾.

Séléniate d'uranyle et de potassium. — Ce sel prend naissance quand on évapore une solution d'oxyde uranique dans l'acide sélénique en présence d'un excès de séléniate de potassium. Il se produit encore par concentration de la solution d'uranate de potassium dans l'acide sélénique. Il forme des croûtes cristallines jaunes, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante (Sendtner)⁽³⁰⁰⁾.

Azotate d'uranyle et de potassium $(\text{AzO}^3)\text{UO}^2\text{K}$. — Meyer et Wendel⁽²⁸⁴⁾ ont obtenu ce composé en évaporant un mélange des deux nitrates en présence d'un excès d'acide azotique.

Phosphate d'uranyle et de potassium $\text{PO}^4\text{UO}^2\text{K}$. — C'est une combinaison qui résulte de la fusion d'un mélange d'oxyde uranique et de phosphate de potassium (Ouvrard)⁽³⁰⁴⁾. Grandeau⁽³⁰⁶⁾ l'a reproduit en chauffant du sulfate d'uranyle avec de l'acide phosphorique. Ouvrard a encore décrit un phosphate double $(\text{PO}^4)^2\text{K}^2\text{UO}^2$ obtenu par fusion d'un mélange d'oxyde UO^2 et de phosphate tripotassique.

Pyrophosphate d'uranyle et de potassium $\text{P}^2\text{O}^7\text{UO}^2\text{K}^2$. — Ouvrard le prépara en fondant l'oxyde uranique avec du métaphosphate de potassium. Il forme des cristaux jaunes prismatiques insolubles dans l'eau. D : 4,2 à 20° (Ouvrard).

Carbonate d'uranyle et de potassium $\text{CO}^3\text{UO}^2, 2\text{CO}^2\text{K}^2$. — Ce sel, préparé pour la première fois par Chevreul, a été décrit par Ebelmen⁽³⁰⁶⁾. On l'obtient en concentrant, à une douce chaleur, une solution d'uranate de potassium dans le bicarbonate de potassium. Il se dépose en croûtes cristallines d'un jaune serin. Le même sel se produit à l'état cristallisé par l'action de l'anhydride carbonique sur le cyanure double d'uranyle et de potassium (Aloy)⁽³⁰⁷⁾.

Le carbonate d'uranyle et de potassium est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid : 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 7^p, 4. Chauffé à l'air, il perd du gaz carbonique et laisse un résidu d'uranate de potassium. L'eau bouillante le décompose partiellement avec dépôt d'uranate de potassium; par l'action des acides dilués, la transformation en uranate est totale (Ebelmen).

Cyanure d'uranyle et de potassium $\text{UO}^2\text{Cy}^2 \cdot 2\text{KCy}$. — Aloy⁽³⁰⁷⁾ e prépare en ajoutant à la solution d'un sel d'uranyle soluble, acétate

6-165-1842. — (300) SENDTNER, Verh. des Urans. Erlanger 25-1877. — (304) SCHELLER, An. Chem. Pharm. Lieb. 144-240-1867. — (302) RAMMELSBURG, An. Ph. Chem. Pogg. 56-125-1842. (303) NILSON, B. Soc. Ch. (2)-25-497-1870. — (304) OUVRARD, C. R. 110-1355-1890. — (306) GRAND-DEAU, An. Ch. Ph. (6)-8-255-1886. — (306) EBELMEN, An. Ch. Ph. (5)-5-189-1842. — (307) ALOY.

ou azotate, du cyanure de potassium en quantité suffisante pour précipiter complètement l'uranium et dissoudre la majeure partie du précipité formé; la solution filtrée est ensuite additionnée d'un grand excès de cyanure de potassium solide. Le cyanure double, insoluble dans le cyanure de potassium en solution concentrée, se dépose en cristaux prismatiques de couleur jaune pâle. Il est anhydre et se dissout dans l'eau en donnant une solution jaune qui précipite la plupart des solutions métalliques; elle donne, dans les sels d'uranyle, un précipité de cyanure d'uranium. Le cyanure double d'uranyle et de potassium attire lentement l'anhydride carbonique de l'air et se transforme en carbonate double d'uranyle et de potassium cristallisé (Aloy).

Uranate d'ammonium. — Ce composé se rencontre à l'état impur à Joachimsthal avec les autres minéraux d'uranium. Il se produit quand on ajoute à la solution d'un sel d'uranyle, chlorure ou azotate, un excès d'ammoniaque. C'est un précipité jaune, volumineux, qui, à chaud, se rassemble en une poudre jaune amorphe.

L'uranate d'ammonium est insoluble dans l'eau ammoniacale. Cette propriété permet de séparer l'uranium d'une solution. Il n'est pas altéré à 100°, mais, à une température plus élevée, il se transforme facilement en oxyde vert U^3O^8 . Fondu avec du chlorure d'ammonium, il laisse un résidu de bioxyde UO^2 .

L'uranate d'ammonium, connu dans l'industrie sous le nom de jaune d'urane citron, est employé aux mêmes usages que l'uranate de sodium. On le prépare en faisant bouillir la solution de carbonate double d'uranyle et de sodium résultant du traitement des minerais d'uranium avec une solution de sulfate d'ammonium (Stolba)⁽³⁰⁸⁾.

Peruranate d'ammonium $UO^8(AzH^4)^2UO^2.8H^2O$. — On l'obtient par le procédé Fairley en ajoutant à la solution d'azotate d'uranyle de l'eau oxygénée et de l'ammoniaque en excès. La liqueur rouge qui prend naissance est additionnée d'alcool. Le peruranate se sépare en cristaux jaune orangé. Ce sel est soluble dans l'eau, et sa solution précipite la plupart des solutions métalliques. Fairley⁽³⁰⁹⁾ assigne à ce peruranate la constitution $UO^8UO^2(AzH^4)^2.8H^2O$. Melikoff et Pissarjewsky⁽³¹⁰⁾ lui attribuent la formule $(UO^4)^2O^2(AzH^4)^2.8H^2O$.

Fluorure d'uranyle et d'ammonium. — Bolton⁽³¹¹⁾ a préparé une solution de ce sel en dissolvant l'uranate d'ammonium dans l'acide fluorhydrique, ou en traitant une solution d'azotate d'uranyle par du fluorure d'ammonium en excès. Par concentration de la solution, le fluorure double se dépose en cristaux jaunes, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool (Baker)⁽³⁰⁹⁾.

Thèse de doctorat ès sciences. Toulouse 32-1901. — ⁽³⁰⁸⁾ STOLBA. Z. anal. Chem. 3-74-1864. — ⁽³⁰⁹⁾ BAKER. J. Chem. Soc. (2)-35-760-1858. — ⁽³¹⁰⁾ RAMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 5-1005-

Chlorure d'uranyle et d'ammonium $UO^2Cl^2 \cdot 2AzH^4Cl \cdot 2H^2O$.

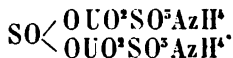
— Ce chlorure double se dépose à l'état hydraté par concentration de la solution chlorhydrique d'uranate d'ammonium. Il se produit également par l'évaporation d'un mélange des solutions de chlorure d'uranyle et de chlorure d'ammonium. Il forme des cristaux rhomboédriques très déliquescents (Peligot)⁽²⁸⁾.

Le chlorure d'uranyle s'unit également aux chlorures d'ammoniums quaternaires. Rimbach⁽²⁸⁵⁾ a décrit notamment les combinaisons

**Bromure d'uranyle et d'ammonium** $UO^2Br^2 \cdot 2AzH^4Br \cdot 2H^2O$.

— Ce sont des petits cristaux jaunes obtenus par évaporation de la solution bromhydrique d'uranate d'ammonium (Sendtner)⁽³⁰⁰⁾.

Sulfite d'uranyle et d'ammonium. — La solution de sulfite d'ammonium donne, dans une solution d'oxyde uranique dans l'acide sulfureux, un précipité dont la constitution serait, d'après Scheller, $UO^2OHSO^2AzH^5$. Kohlschutter l'envisage comme un composé mixte :

**Sulfate d'uranium et d'ammonium** $(SO^4)^2U \cdot SO^4(AzH^4)^2$.

Rammelsberg⁽³¹⁰⁾ l'a obtenu par concentration d'une solution sulfurique équimoléculaire des sulfates d'uranium et d'ammonium. Ce sont de petits cristaux verts, solubles dans l'eau. La solution, portée à 100°, se trouble et laisse déposer un sulfate basique.

Sulfate d'uranyle et d'ammonium $SO^4UO^2 \cdot SO^4(AzH^4)^2 \cdot 2H^2O$.

— On le prépare en évaporant un mélange des solutions de sulfate d'uranyle et de sulfate d'ammonium en présence d'un excès d'acide sulfurique. Il forme des cristaux appartenant au système du prisme oblique à base rectangle (de la Provostaye)⁽³¹¹⁾. Il est isomorphe, d'après Rammelsberg, avec les sulfates doubles de sodium et de magnésium et de sodium et de manganèse. Son spectre d'absorption a été étudié par Morton et Bolton⁽³¹²⁾. Rimbach⁽²⁹³⁾ a décrit également un sulfate double d'uranyle et d'hydroxylamine.

Quand on chauffe l'hydrate précédent il perd son eau de cristallisation et se transforme en un sulfate double d'uranyle et d'ammonium de formule $2SO^4UO^2, SO^4(AzH^4)^2$, qui se distingue nettement du sulfate double normal par son spectre d'absorption (Morton et Bolton).

Sélénite d'uranyle et d'ammonium SeO^5UO^2, SeO^5AzH^4 .

Sendtner⁽³⁰⁰⁾ l'obtient en concentrant une solution d'uranate d'ammonium dans l'acide sélénique. Il forme des croûtes cristallines, qui, au microscope, paraissent constituées par de petites tables transparentes. Ces cristaux sont absolument insolubles dans l'eau.

1872. — ⁽³¹¹⁾ DE LA PROVOSTAYE. *Ann. Ch. Ph.* (5)-5-51-1842. — ⁽³¹²⁾ MORTON et BOLTON. *Chem. N.* 28-47-113-164-1875. — ⁽³¹³⁾ ARENDT et KNOP. *Chem. Centr. Bl.* 769-805-1856. — ⁽³¹⁴⁾ KR-

Séléniate d'uranyle et d'ammonium $\text{SeO}^4\text{UO}^2\text{SeO}^4(\text{AzH}^4)^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se prépare par le même procédé que le précédent, ou encore en évaporant une solution d'oxyde uranique dans l'acide sélénique en présence d'un excès de séléniate d'ammonium. Il forme de petits cristaux jaunes solubles dans l'eau.

Azotate d'uranyle et d'ammonium $(\text{AzO}^3)^2\text{UO}^2\text{AzH}^4$. — Ce sel se prépare comme le sel correspondant de potassium dont il possède les propriétés [Meyer et Wendel ⁽²⁸⁴⁾, Rimbach ⁽²⁸⁵⁾].

Phosphate d'uranyle et d'ammonium $\text{PO}^4\text{UO}^2\text{AzH}^4 + x\text{H}^2\text{O}$. — C'est un précipité jaune verdâtre produit par l'action d'une solution de phosphate alcalin sur un mélange de deux solutions d'acétate d'uranyle et de chlorure d'ammonium. Il est insoluble dans l'eau et l'acide acétique. La chaleur le décompose en pyrophosphate d'uranyle (Arendt et Knop) ⁽³¹⁵⁾.

Carbonate d'uranyle et d'ammonium. — Ebelmen recommande, pour préparer ce sel, de laisser digérer de l'uranate d'ammonium récemment précipité avec une solution de carbonate d'ammonium à la température de 60° à 70°. Burker préfère traiter un sel d'uranyle soluble par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque.

On obtient, dans les deux cas, une solution jaune qui, par l'évaporation, laisse déposer des cristaux jaunes appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique. L'étude de ces cristaux a été faite par de la Provostaye ⁽²⁹⁰⁾ et Keferstein ⁽³¹⁴⁾. $D = 2,77$ (Husemann). Il se conserve bien en vase fermé, mais à l'air libre il perd du gaz carbonique.

Le carbonate double d'uranyle et d'ammonium est soluble dans 20 parties d'eau à 15°; il est beaucoup plus soluble dans une solution de carbonate d'ammonium. Maintenu longtemps à la température de 500°, il se transforme totalement en hydrate uranique $\text{UO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Ebelmen); chauffé brusquement à haute température, il laisse un résidu d'oxyde UO^2 pyrophorique.

La solution de ce sel se trouble par l'ébullition et donne naissance à un précipité constitué par de l'hydrate uranique $\text{UO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ renfermant environ 2 pour 100 d'ammoniaque (Ebelmen, Drenckmann).

La composition du carbonate double, déduite des analyses d'Ebelmen, répond à la formule $\text{CO}^3\text{UO}^2, \text{CO}^3 2\text{AzH}^4$. Toutefois, d'après les recherches de Delffs ⁽³¹⁵⁾ et de Plate ⁽³¹⁶⁾ effectuées dans le laboratoire de Gmelin, on devrait lui attribuer la formule $\text{CO}^3\text{UO}^2 \cdot 2\text{CO}^3 (\text{AzH}^4)^2\text{H}$.

Berzélius a également signalé l'existence d'un carbonate double basique dont la composition n'a pas été déterminée.

Fluorure d'uranium et de sodium $\text{UF}^4 \cdot \text{NaF}$. — Ce composé se produit, d'après Bolton ⁽¹²⁷⁾, quand on expose à l'action des rayons solaires une solution de fluorure double d'uranyle et de sodium addi-

tionnée d'acide oxalique et d'acide formique. C'est un produit vert qui possède la plupart des propriétés signalées à propos du sel de potassium correspondant. Il est plus soluble dans l'eau que ce dernier.

Chlorure d'uranium et de sodium $UCl^4_2, NaCl$. — Moissan⁽²¹⁵⁾, a préparé ce composé par une méthode générale qui permet d'obtenir les divers chlorures et bromures doubles d'uranium et des métaux alcalins. On dispose dans un tube en verre de Bohême des fragments de carbure d'uranium et, à la suite, une série de nacelles contenant du sel marin fondu. On chauffe le tube à la température du rouge et l'on dirige sur le carbure d'uranium un courant de chlore sec. Il se forme des vapeurs de tétrachlorure d'uranium qui viennent se fixer sur le chlorure de sodium. Le chlorure double d'uranium et de sodium forme une masse cristalline, d'un vert pâle, fusible vers 590° , mais qui peut être chauffée au rouge sans émettre de vapeurs. Il est déliquescent.

Ce sel peut être substitué avec avantage au tétrachlorure pour la préparation du métal et de ses combinaisons. Il est beaucoup plus maniable.

L'hydrogène sulfuré le transforme au rouge en sulfure d'uranium cristallisé; par l'action d'un courant d'hydrogène entraînant des vapeurs de sélénium ou de tellure, il donne naissance à des séléniures et tellurures d'uranium (Colani)⁽²¹⁶⁾. Il est facilement attaqué par le gaz ammoniac à la température du rouge avec formation d'azoture d'uranium cristallin (Colani).

Les métaux alcalins et le magnésium le décomposent et en séparent de l'uranium sous forme pulvérulente (Moissan)⁽⁷⁾. Par l'électrolyse de ce sel, l'uranium se dépose au pôle négatif, en cristaux très nets (Moissan).

L'eau dissocie le chlorure double d'uranium et de sodium et donne une solution verte à réaction très acide qui ne peut pas cristalliser quand on la concentre.

Bromure d'uranium et de sodium $UBr^4, 2NaBr$. — Ce sel se prépare par le procédé Moissan, en dirigeant des vapeurs de tétrabromure d'uranium sur le bromure de sodium chauffé au rouge (Aloy)⁽²¹⁹⁾. Le bromure UBr^4 est produit par l'action du brome desséché sur un mélange porté au rouge d'oxyde U^3O^8 et de charbon. Le bromure double $UBr^4, 2NaBr$ est plus fortement coloré que le chlorure double correspondant, il possède des propriétés analogues.

Uranate de sodium UO^4Na^2 . — L'uranate de sodium s'obtient, à l'état cristallisé, en ajoutant par petites portions de l'oxyde vert U^3O^8 à du chlorure de sodium, maintenu en fusion dans un creuset de platine. Il se forme à la surface du bain un anneau de cristaux (Ditte)⁽²²⁷⁾. On peut aussi transformer l'oxyde vert en uranate en le faisant déflagrer avec du chlorate de sodium. L'uranate de sodium préparé par ce dernier

(2)-17-267-1897. — (318) ALOY. B. Soc. Ch. (2)-21-264-1899. — (319) ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 213-290-1882. — (320) PATERA. Wien. Akad. Ber. 11-848; Jahresb. 740-1855.

— (321) MELIKOFF et PISSARJEWSKY. Ber. Chem. Gesell. 30-2902-1897. — (322) ALOY. B. Soc. Ch.

procédé est amorphe; il cristallise par dissolution dans le sel marin fondu (Zimmermann) ⁽³¹⁹⁾.

L'uranate anhydre amorphe se produit encore quand on décompose par la chaleur le carbonate double d'uranyle et de sodium ou l'acétate double d'uranyle et de sodium (Wertheim).

Diuranate de sodium $U^2O^7Na^2$. — On l'obtient à l'état hydraté par l'addition de soude en excès à la solution d'un sel d'uranyle. C'est un précipité jaune insoluble qui, séché à l'air, renferme 6 molécules d'eau (Patera) ⁽³²⁰⁾. Il perd presque toute son eau par dessiccation sur l'acide sulfurique et laisse un résidu infusible à la température du rouge blanc.

L'uranate de sodium est employé dans les cristalleries et dans les fabriques de porcelaine sous les noms de *jaune clair* et de *jaune orangé*. Le jaune clair se prépare en décomposant la solution de carbonate double d'uranyle et de sodium par l'acide sulfurique dilué. Le jaune orangé provient de la décomposition du même sel double par la soude en excès.

Dans l'industrie, on recueille le précipité dans des sacs de toile, on l'exprime, on le sèche ensuite à l'étuve et on le pulvérise sous des meules.

Uranate acide de sodium $U^3O^7Na^2, UO^3$. — Ce composé, décrit par Drenckmann ⁽³²¹⁾, se prépare en fondant un mélange de chlorure de sodium et de sulfate d'uranyle et en épuisant le résidu par l'eau. Il forme des lamelles rhombiques à éclat nacré de densité 6,912. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides dilués.

Peruranate de sodium $UO^6Na^4, 8H^2O$. — Le peruranate jaune de sodium se prépare par le procédé Fairley ⁽³²²⁾: addition d'eau oxygénée et de soude en excès à la solution d'azotate d'uranyle. Il se produit une solution d'un jaune orangé d'où l'on sépare le sel par l'addition d'alcool. Il forme des cristaux jaunes prismatiques auxquels Fairley assigne la constitution $UO^6Na^4, 8H^2O$, dérivant de l'acide UO^6H^4 . Mélikoff et Pissarjewsky ⁽³²³⁾ les envisagent comme des combinaisons de l'oxyde UO^4 et de bioxyde de sodium répondant à la formule $UO^4(Na^2O^2)^2, 8H^2O$. Ces auteurs s'appuient sur le double fait suivant: 1° l'acide carbonique les transforme en eau oxygénée, en oxyde UO^4 et en bicarbonate de sodium; 2° le peruranate de sodium est transformé par l'action de l'hydrate d'aluminium $Al(OH)^3$ en oxyde UO^4 et peroxyde de sodium.

Fairley a encore décrit un autre peruranate de formule $UO^6Na^2UO^2$ qu'il a obtenu en ajoutant, à la solution d'azotate d'uranyle, de l'eau oxygénée et très peu de soude.

Peruranate rouge de sodium $UO^3Na^2, 5H^2O$. — On le prépare comme le sel correspondant de potassium. Il forme des cristaux rouges très instables (Aloy) ⁽³¹⁸⁾.

2. 25-155-1900. — ⁽³²³⁾ SENDNER. Verbind. des Urans. Erlangen. 28-1877. — ⁽³²⁴⁾ OUVARD.

Fluorure d'uranyle et de sodium UO^2F^2, NaF . — Ce sel n'est connu qu'à l'état hydraté. L'hydrate $UO^2F^2, NaF 4H^2O$ se dépose par concentration d'une solution d'uranate de sodium dans l'acide fluorhydrique dilué. On peut obtenir cette même solution par l'action du fluorure de sodium en excès sur la solution d'azotate d'uranyle. Après séparation de cet hydrate, il reste une liqueur claire qui abandonne des cristaux d'un second hydrate renfermant deux molécules d'eau de cristallisation (Bolton) ⁽¹³⁷⁾.

Ditte a décrit un oxyfluorure $UO^2F^2, 4NaF$ qui résulte de la fusion de l'oxyde vert U^3O^8 avec le fluorure de sodium bien neutre. Il cristallise en aiguilles jaune d'or.

Chlorure d'uranyle et de sodium $UO^2Cl^2, 2NaCl$. — Le sel anhydre se prépare par l'action directe des vapeurs de chlorure d'uranyle sur le chlorure de sodium chauffé au rouge (Aloy) ⁽³⁹⁰⁾. C'est un produit jaune assez fusible, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le chlorure double hydraté $UO^2Cl^2, xNaCl 2H^2O$ cristallise par concentration d'une solution des deux chlorures composants, ou d'une solution d'uranate de sodium dans l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, il est bon d'opérer en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

Bromure d'uranyle et de sodium $UO^2Br^2, 2NaBr 2H^2O$. — Ce composé, décrit par Sendtner ⁽³⁹⁶⁾, s'obtient par concentration d'une solution d'uranate de sodium dans l'acide bromhydrique. Il forme des cristaux d'un jaune brun très solubles dans l'eau.

Sulfite d'uranyle et de sodium. — On le prépare comme les sels de potassium et d'ammonium correspondants en ajoutant une solution de sulfite de sodium à une solution d'hydrate uranique dans l'acide sulfureux (Scheller). Il possède la constitution d'un sel basique. Kohnschutter n'a pas pu le reproduire.

Combinaisons des phosphates d'uranyle avec les phosphates de sodium. — Ces combinaisons sont assez mal connues. Ouvrard ⁽³²⁴⁾ a obtenu un composé mixte PO^4UO^2Na par l'action du pyrophosphate de sodium sur l'oxyde UO^2 . Un autre sel double $(PO^4)^4(UO^2)^5Na^2, 5H^2O$, décrit par Werther ⁽³²⁵⁾, résulte de l'action du phosphate trisodique sur l'azotate de sodium. Stokes ^(324 a), a encore signalé d'autres combinaisons complexes.

Pyrophosphate d'uranyle et de sodium $P^2O^7UO^2Na^2$. — Il prend naissance par la fusion d'un mélange de trioxyde d'uranium UO^2 et de métaphosphate de sodium. Il forme des cristaux d'un jaune de soufre solubles dans l'eau (Ouvrard).

Une solution de ce sel peut être obtenue plus facilement par l'action du pyrophosphate de sodium en excès sur la solution d'azotate d'uranyle.

C. R. 110-1555-1890. — ^(324 a) STOKES. Jahresb. 106-1865. — ⁽³²⁵⁾ WERTHER. J. prakt. Chem.

Carbonate d'uranyle et de sodium $\text{CO}^2\text{UO}^2, 2\text{CO}^2\text{Na}^2$. — Le carbonate double hydraté cristallise par concentration de sa solution. Cette dernière peut être obtenue en dissolvant l'uranate de sodium récemment précipité dans le bicarbonate de sodium (Ebelmen)⁽³²⁶⁾, ou bien en faisant agir un excès de carbonate de sodium sur une solution d'azotate d'uranyle (Anthon)⁽³²⁷⁾.

Il forme des croûtes cristallines d'un jaune citron, peu solubles, qui perdent leur eau de cristallisation à basse température. A la température du rouge, il laisse un résidu d'uranate de sodium. Bouilli avec une solution concentrée de sulfate d'ammonium, il se transforme en carbonate double d'uranyle et d'ammonium. Le carbonate double d'uranyle et de sodium impur, qui provient du traitement des minerais d'uranium, est utilisé pour la préparation des *jaunes d'urane*.

Chlorure d'uranium et de lithium $\text{UCl}^4, 2\text{LiCl}$. — Masse cristalline verte préparée par Aloy⁽³¹⁸⁾ par le procédé Moissan : action des vapeurs de tétrachlorure d'uranium sur le chlorure de lithium fondu. Il possède la plupart des propriétés du chlorure double d'uranium et de sodium.

Uranate de lithium UO^4Li^2 . — Ce sont des paillettes cristallines obtenues par le procédé de Ditte⁽²⁸⁷⁾ : addition d'oxyde vert au chlorure de lithium fondu.

Peruranate de lithium $\text{Li}^2\text{O}^2(\text{UO}^4)^28\text{H}^2\text{O}$. — Combinaison décrite par Melikoff et Pissarjewski⁽³²¹⁾ qui se prépare comme le sel correspondant de sodium dont elle possède la plupart des propriétés. Les mêmes auteurs ont préparé un autre peruranate de formule $\text{Li}^2\text{O}^2\text{UO}^4$.

Ces combinaisons sont instables et possèdent les propriétés des sels similaires de potassium et de sodium.

Chlorure d'uranium et de calcium $\text{UCl}^4, \text{CaCl}^2$. — Aloy⁽³²⁸⁾ a obtenu ce composé par le procédé Moissan : action des vapeurs de tétrachlorure d'uranium sur le chlorure de calcium fondu. Il est nécessaire, dans ce cas particulier, d'opérer en présence de vapeurs d'acide chlorhydrique pour éviter la dissociation du chlorure de calcium.

Le chlorure double d'uranium et de calcium est un produit vert cristallin très déliquescent. L'eau le décompose en donnant une solution verte très acide.

Uranate de calcium UO^4Ca . — L'uranate de calcium cristallisé se prépare en chauffant de l'oxyde vert U^3O^8 avec du chlorure de calcium maintenu en fusion ; il se forme très lentement à la surface du bain un

43-529-1848. — (326) EBELMEN. *Ann. Ch. Ph.* (3)-5-102-1842. — (327) ANTHON. *Polyt. J. Dingler* 156-207 et 288-1860 ; *Jahresb.* 698-1860. — (328) ALOY. *B. Soc. Ch.* (2)-24-265-1899. —

anneau de cristaux jaunes brillants qu'on doit débarrasser de l'excès de chlorure de calcium par des lavages à l'eau (Ditte)⁽³²⁷⁾.

Diuranate de calcium U^2O^7Ca . — On rencontre en petite quantité, à côté de l'*autunite*, un uranate hydraté $U^2O^7Ca, 12H^2O$ (Berzelius). Il se produit en faisant déflager de l'oxyde U^2O^6 avec du chlorate de calcium (Drenckmann). On obtient par ce procédé un uranate amorphe que l'on peut faire cristalliser dans le chlorure de calcium fondu (Ditte)⁽²⁸⁷⁾. Il forme des paillettes d'un jaune verdâtre insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus. Il est très réfractaire et ne fond pas à la température du rouge blanc.

Sulfate d'uranyle et de calcium $SO^4UO^2, SO^4Ca, 15H^2O$. — Ce sel double, qui constitue la *medjidite*, se rencontre dans la nature en amas jaunes foncés transparents à cassure vitreuse de densité 2,5.

Orthophosphate d'uranyle et de calcium $(PO^4)^2(UO^2)^2Ca + 8H^2O$. — Le phosphate double d'uranyle et de calcium hydraté naturel porte les noms d'*autunite* ou d'*uranite*. Il forme des cristaux verdâtres d'apparence quadratique, mais qui dérivent du prisme rhomboïdal droit. biréfringents. Dureté : 2 à 2,5 ; D : 3,05 à 3,19 (Descloiseaux)⁽³²⁹⁾. L'acide nitrique le dissout facilement.

Orthophosphate d'uranyle et de calcium $(PO^4)^2UO^2H^2Ca$. — Ce sel s'obtient à l'état hydraté en mélangeant deux solutions, l'une de phosphate acide de calcium, l'autre d'azotate d'uranyle : après un certain temps, il se dépose des croûtes cristallines renfermant des proportions d'eau de cristallisation variables avec la température de la réaction.

À 50° ou 60°, on obtient l'hydrate $(PO^4)^2UO^2H^2Ca, 4H^2O$ qui, à 100°, perd une molécule d'eau et, à 250°, deux molécules (Debray)⁽³³⁰⁾.

Arséniate d'uranyle et de calcium $(AsO^4)^2UO^2Ca, 8H^2O$. — L'arséniate d'uranyle et de calcium hydraté naturel, ou *uranospinite*, forme des cristaux verts appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Dureté : 2 à 3 ; D : 3,45 (Weisbach)⁽³³¹⁾. L'uranospinite est isomorphe de l'uranite, on peut l'obtenir en ajoutant une solution de chaux dans l'acide arsénique à une solution d'azotate d'uranyle (Winkler)⁽³³²⁾.

L'uranospinite a été reproduite artificiellement par Goldschmidt⁽³⁷⁴⁾.

Carbonate d'uranyle et de calcium $CO^3UO^2, CO^3Ca, 20H^2O$. — Ce sel, qui constitue la *liëbigite*, forme des concrétions mamelonnées sur la pechblendé de Joachimsthal. D : 2 à 2,5. Il blanchit sans fondre à la température du rouge et se dissout avec effervescence dans les acides étendus.

(329) DESCLOISSEUX. An. Min. (5)-11-261-1857 ; (5)-14-339-1858 ; Jahresb. 687-1857 et 724-1858. — (330) DEBRAY. An. Ch. Ph. (5)-61-419-1861. — (331) WEISBACH. Jahresb. Miner. 1099-1872. — (332) WINKLER. J. prakt. Chem. (2)-7-11-1875. — (374) ZEPHAROWICH. Jahresb. Miner.

Silicate d'uranyle et de calcium $\text{SiO}^2\text{Ca}, 2\text{SiO}^2\text{UO}^2, 9\text{H}^2\text{O}$. —

Le silicate double hydraté naturel se rencontre en aiguilles d'un jaune citron. Zepharowich⁽³³³⁾ et Schrauf⁽³³⁴⁾ l'ont signalé en prismes. Il entre dans la composition du *verre d'urane* à base de chaux.

Chlorure d'uranium et de baryum $\text{UCl}^4.\text{BaCl}^2$. — Masse cristalline verte qui se prépare comme le chlorure d'uranium et de calcium (Aloy)⁽³¹⁶⁾.

Uranate de baryum UO^4Ba . — Ditte⁽³²⁷⁾ l'a obtenu à l'état cristallin en ajoutant de l'oxyde vert à du chlorure de baryum fondu en fusion. Il se forme très rapidement à la surface du chlorure fondu un anneau de cristaux d'uranate. Ce sont des paillettes jaunes, brillantes, insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

Diuranate de baryum $\text{U}^2\text{O}^7\text{Ba}$. — L'uranate anhydre se prépare en calcinant l'acétate d'uranyle et de baryum (Wertheim)⁽³³⁵⁾ ou encore en faisant déflager l'oxyde vert U^2O^9 avec le chlorate de baryum (Drenckmann).

L'uranate hydraté est un précipité jaune obtenu par addition d'ammoniaque au mélange des solutions de chlorure de baryum et d'azotate d'uranyle (Arfwedson). Berzélius l'a préparé en précipitant l'azotate d'uranyle par l'eau de baryte en excès.

Peruranate de baryum $\text{UO}^4(\text{Ba}^2\text{O}^2)8\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'obtient par la méthode de Melikoff et Pissarjewsky⁽³³¹⁾. Il est cristallisé en aiguilles jaunes peu solubles.

Fluorure d'uranyle et de baryum $2\text{UO}^2\text{F}^2, 3\text{BaF}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se prépare par double décomposition entre le fluorure d'uranyle et de potassium et le chlorure de baryum. C'est un précipité jaune orangé très volumineux qui devient peu à peu cristallin. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides (Bolton)⁽³²⁵⁾.

Sulfure d'uranyle et de baryum. — L'addition d'un excès de sulfure de baryum à une solution alcoolique d'azotate d'uranyle produit un précipité brun rouge volumineux très instable; exposé à l'air ou simplement lavé à l'eau pure, il se décompose en laissant un résidu d'uranate de baryum hydraté. Remelé⁽³²⁴⁾ a signalé l'existence d'un sulfure double d'uranyle et de baryum $\text{UO}^2\text{S}, 6\text{BaS}, n\text{H}^2\text{O}$ qu'il a obtenu en versant une solution d'azotate de baryum dans une solution de sulfure d'uranyle dans le sulfure d'ammonium.

L'étude de ces combinaisons sulfurées complexes est très incomplète et mériterait de nouvelles recherches.

Phosphate d'uranyle et de baryum $(\text{PO}^4)^22\text{UO}^2\text{Ba}.8\text{H}^2\text{O}$. —

780; Jahresb. 1505-1870. — (334) SCHRAUF. Miner. petrogr. Mittheil. Teherm. 138; Jahresb.

[ALOY]

Ce sel double, qui constitue l'*uranocircite* (Weisbach)⁽³³⁰⁾, se rencontre à l'état naturel en cristaux rhombiques d'un jaune verdâtre. D : 5,55. Il a été longtemps confondu avec l'uranite.

Chlorure d'uranium et de strontium UCl^4SrCl^2 . — Masse cristalline verte résultant de l'action des vapeurs de tétrachlorure d'uranium sur le chlorure de strontium fondu (Aloy)⁽³¹⁸⁾.

Uranate de strontium UO^4Sr . — Petits cristaux jaunes obtenus en ajoutant de l'oxyde vert d'uranium à du chlorure de strontium fondu.

Diuranate de strontium U^2O^7Sr . — Le sel amorphe se prépare en faisant déflagrer l'oxyde vert U^2O^6 avec le chlorate de strontium (Drenckmann)⁽³⁹¹⁾. Il cristallise dans le chlorure de strontium fondu.

Uranate de magnésium UO^4Mg . — L'uranate de magnésium préparé par le procédé de Ditte⁽³⁹⁷⁾ forme de très petits cristaux. On obtient des cristaux beaucoup plus volumineux en faisant déflagrer de l'oxyde vert U^2O^6 avec du chlorate de magnésium et en ajoutant, dès que l'attaque se produit, un grand excès de chlorure de magnésium. En épuisant la masse par l'eau, il reste un résidu d'uranate cristallisé en aiguilles vertes à reflets jaunes.

Sulfate d'uranyle et de magnésium : $SO^4UO^2, SO^4Mg, 4H^2O$. Ce sel double se sépare par concentration d'une solution équimoléculaire des deux sulfates. Il est cristallisé et contient quatre molécules d'eau de cristallisation. On a également signalé l'existence d'un hydrate à 7 molécules d'eau.

Uranate de zinc UO^4Zn . — Ce sel s'obtient en précipitant, par l'eau de baryte, une solution d'acétate double d'uranyle et de zinc. Un composé analogue se dépose sur une lame de zinc plongée dans une solution d'azotate d'uranyle (Wertheim)⁽³³⁸⁾. L'uranate de zinc forme une poudre jaune amorphe insoluble dans l'eau.

Alliages d'uranium et d'aluminium. — Moissan⁽³³⁴⁾ a préparé des alliages d'uranium et d'aluminium en introduisant, dans un bain d'aluminium fondu, un mélange d'oxyde U^2O^6 et de poudre d'aluminium. Il se produit également un alliage d'aluminium et d'uranium quand on essaye d'isoler le métal par la méthode de l'aluminothermie (Aloy)⁽¹²³⁾.

Alliages de fer et d'uranium. — L'électrolyse du chlorure double fondu $UCl^4, 2NaCl$ pratiquée avec des électrodes en fer conduit

1179-1875. — (338) WERTHEIM. *AN. CH. PH.* (5) 11-49-1844. — (334) MOISSAN. *C. R.* 122-1502-1896. — (338) WYROUBOFF. *AN. CH. PH.* (5) 8-485-1876; (6) 8-540-1886. — (339) ATTERBERG. *B.*

à la formation d'un alliage d'uranium et de fer (Moissan) ⁽⁷⁷⁾. Stavenhagen et Schuchard ⁽⁷⁶⁾ ont obtenu plusieurs alliages de fer et d'uranium en appliquant la méthode de Goldschmidt au mélange des deux oxydes.

Uranate de fer. — Ce composé s'obtiendrait, d'après Arfwedson ⁽⁴⁵⁾, en précipitant par l'ammoniaque un mélange d'un sel ferrique et d'un sel d'uranyle, puis en chauffant le précipité dans un courant d'hydrogène au rouge. Il est vraisemblable que le résidu est constitué par un mélange des oxydes de fer et d'uranium.

Ferrocyanure d'uranium $U^3FeCy^6 + 10H^2O$. — Wyruboff ⁽³³⁸⁾ prépare ce composé en ajoutant une solution de ferrocyanure de potassium à un grand excès d'un sel uraneux. Le précipité brun obtenu est assez stable pour être séché dans le vide sans décomposition.

Le même auteur a décrit un cyanure double d'uranium et de potassium de formule $UrK^2FeCy^6 + 6H^2O$.

Ferrocyanure d'uranyle. — L'addition d'une solution de ferrocyanure de potassium en excès à la solution d'azotate d'uranyle produit un précipité de ferrocyanure d'uranyle.

Ce sel aurait pour formule $(UO^2)^2K^2FeCy^6, 6H^2O$, d'après Wyruboff. Atterberg ⁽³³⁹⁾ lui attribue la composition $(UO^2)^2K^2(FeCy^6)^4 + 12H^2O$.

Chromate d'uranium. — Rammelsberg ⁽¹⁵⁶⁾ admit l'existence de ce sel dans le précipité rouge brun que produit le chromate de potassium dans la solution d'un sel uraneux.

Chromate d'uranyle $CrO^4UO^2, 51/2H^2O$. — Le chromate d'uranyle, entrevu par Berzélius ⁽³⁴⁰⁾, Wiesner ⁽³⁴¹⁾, John ⁽³⁴²⁾, a été préparé pour la première fois à l'état défini par Formanek ⁽³⁴³⁾ : en dissolvant à saturation de l'oxyde uranique dans une solution bouillante d'acide chromique. Par refroidissement, le sel double se dépose en cristaux jaunes.

Le chromate d'uranyle est soluble dans l'eau, et sa solution précipite les sels d'argent, de plomb, de mercure et de bismuth; elle est sans action sur les autres sels (Formanek).

Chromate d'uranyle et de potassium $CrO^4K^2, 2CrO^4UO^2, 6H^2O$. — Formanek ⁽³⁴³⁾ prépare une dissolution de ce sel, en traitant l'uranate de potassium par l'acide chromique dilué ou encore en faisant agir le chromate acide de potassium sur l'azotate d'uranyle. Par concentration de la solution, le chromate double se dépose en cristaux jaunes appartenant au système monoclinique. Par ébullition, la solution

Soc. Ch. 24-555. — ⁽³⁴⁰⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie, édit. française 434-1845. — ⁽³⁴¹⁾ WIESNER. Jahresb. 332-1882. — ⁽³⁴²⁾ JOHN. Gmelin-Kraut's. Handbuch. anorg. Chem. 22-427-1875. — ⁽³⁴³⁾ FORMANEK. An. Chem. Pharm. Lieb. 257-108-1890. — ⁽³⁴⁴⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 55-520-1842. — ⁽³⁴⁵⁾ BRANDES. Quart. J. of Sc. 44-2-1825. — ⁽³⁴⁶⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 59-31-1845. — ⁽³⁴⁷⁾ LEFORT. C. R. 87-748-1878.

de chromate double se décompose et abandonne un précipité constitué par un sel basique (Formanek).

Chromate d'uranyle et d'ammonium $\text{CrO}^4(\text{AzH}^4)^2, 2\text{CrO}^4\text{UO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se prépare en concentrant la solution d'uranate d'ammonium dans l'acide chromique. Il forme des cristaux jaunes isomorphes de ceux de chromate double d'uranyle et de potassium.

Chromate d'uranyle et de sodium $\text{CrO}^4\text{Na}^2, 2\text{CrO}^4\text{UO}^2, 10\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel résulte, comme les sels précédents, de l'évaporation d'une solution d'uranate de sodium dans l'acide chromique. Il forme de petits cristaux jaunes peu stables (Formanek) ⁽³³³⁾.

Combinaisons de l'uranium avec le molybdène. — Stavenhagen et Schuchard ⁽⁷⁸⁾ ont obtenu des alliages d'uranium et de molybdène par l'aluminothermic.

Les combinaisons que forme l'uranium avec le molybdène et l'oxygène sont très mal connues et mériteraient de nouvelles recherches. Rammelsberg ⁽³⁴⁴⁾ a décrit comme molybdate uraneux un précipité vert résultant de l'action du molybdate d'ammonium sur la solution de tétrachlorure d'uranium. La composition de ce sel très instable n'a pas été déterminée.

La solution de molybdate d'ammonium précipite également la plupart des sels d'uranyle solubles. Le précipité obtenu avec le sulfate d'uranyle est jaune, pulvérulent. Brandes ⁽³⁴⁵⁾ lui attribue la composition $2\text{MoO}^4\text{UO}^2, \text{UO}^2$. Il est complètement insoluble dans l'eau et soluble dans les acides forts.

Tungstate d'uranium $(\text{TuO}^4)^2\text{U}, \text{TuO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé se sépare à l'état insoluble quand on verse une solution de tungstate d'ammonium dans une solution de tétrachlorure d'uranium (Rammelsberg) ⁽³⁴⁶⁾. C'est un précipité brun verdâtre insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique le colore en bleu, puis le dissout en donnant une solution verte. L'acide sulfurique étendu est sans action. La potasse et la soude enlèvent tout l'acide tungstique au sel humide et une partie seulement au sel sec.

Tungstate d'uranyle. — Lefort ⁽³⁴⁷⁾ a décrit un tungstate acide $\text{TuO}^4\text{UO}^2, 2\text{TuO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ et un tungstate normal TuO^4UO^2 . Ces deux sels prennent naissance dans l'action du tungstate d'ammonium sur les sels solubles d'uranyle. Ce sont des produits jaunes, amorphes, pulvérulents, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides forts.

ALOY,

Professeur agrégé à la Faculté de médecine.
de l'Université de Toulouse.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DU FER

Les propriétés physiques et, plus particulièrement, les propriétés chimiques du fer commencent à être connues. Mais il en est tout autrement pour les métaux qui s'en rapprochent par l'ensemble de leurs caractères, ou même qui sont souvent confondus avec lui dans les mêmes minéraux. De telle sorte que la plus grande difficulté que l'on rencontre, lorsque l'on veut saisir les analogies que nous présentent les métaux voisins du fer, c'est tout d'abord de ne connaître que très incomplètement leurs propriétés.

Nous avons classé les métaux du groupe du fer dans l'ordre suivant : cobalt, nickel, fer, manganèse, chrome, molybdène, tungstène et uranium.

Comparons, tout d'abord, les minéraux qui nous fournissent ces corps simples. On les rencontre souvent dans la nature sous forme d'oxydes, de sulfures et d'arséniures. C'est ainsi que, dans la smaltine $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}^3$, une partie du cobalt peut être remplacée par du fer. De même, la nickeline NiS se rencontre avec la smaltine, bien qu'elle ne soit pas isomorphe avec cette dernière. Le mispickel FeAsS et la cobaltine CoAsS ont la même composition. Les analogies du fer, du manganèse et du chrome sont, à ce point de vue, assez étroites. On peut encore rapprocher la braunite Mn^3O^3 du fer oligiste Fe^3O^3 , la haussmanite Mn^3O^4 de la magnétite Fe^3O^4 , l'acérodèse $\text{H}^2\text{Mn}^3\text{O}^4$ de la gœthite $\text{H}^2\text{Fe}^3\text{O}^4$, la dialogite MnCO^3 de la sidérose FeCO^3 . Le minerai le plus abondant du chrome est le fer chromé $\text{Cr}^3\text{O}^3\text{FeO}$. De plus, les minéraux de ces corps simples que nous rencontrons dans la nature nous présentent une gradation régulière dans leur degré d'oxydation. L'asbolane, combinaison hydratée de bioxyde de manganèse avec oxyde de fer, dans laquelle on rencontre souvent un léger résidu de fer chromé, contient du protoxyde de cobalt et du protoxyde de nickel. Le fer se rencontre à l'état de sesquioxyde et d'oxyde magnétique, le manganèse se trouve en abondance sous forme de sesquioxyde et de bioxyde, le chrome à l'état d'oxyde double de fer et de chrome, mais la crocoïse, minéral plus rare, est du chromate de plomb. Le molybdène va se rencontrer aussi à l'état de composé oxydé sous forme de molybdate de plomb, la mélinose. Le minerai de tungstène le plus répandu, le wolfram, aura pour formule : $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{TuO}^4$. Quant au degré d'oxydation de l'uranium dans la pechblende, il est assez difficile de l'indiquer tant que des expériences de synthèse n'auront pas élucidé la question.

Les météorites contiennent du fer sous des formes très différentes.

[H. NOISSAN.]

Certains échantillons sont entièrement constitués par un alliage de fer et de nickel qui, d'après les recherches de Lawrence Smith, contient presque toujours de petites quantités de cobalt. De même, le manganèse, le molybdène et le chrome à l'état de fer chromé se rencontrent dans certaines météorites⁽¹⁾.

Comme nous le faisons remarquer précédemment, les propriétés physiques de ces différents éléments ne sont pas bien connues.

La densité, pour les quatre premiers, est très voisine: Co : 8,8; Ni : 8,8; Fe : 7,8; Mn : 8; le chrome a pour densité 6,9; pour le molybdène, le tungstène et l'uranium, la densité croît avec rapidité : Mo : 9; Tu : 19; Ur : 18,7. Le point de fusion de ces métaux va en s'élevant. D'après Copaux⁽²⁾, le point de fusion du cobalt pur serait 1550°, et celui du nickel pur 1470°. Le fer fond vers 1575°, mais il faut avouer, malgré les belles recherches de Roberts-Austen⁽³⁾ sur ce sujet, que nous ne connaissons pas exactement ce point de fusion, parce que nous ne savons pas encore préparer le fer pur. Le manganèse, d'après Haereus, fondrait à 1245°, mais nous pensons que ce chiffre est un peu faible, et que ses expériences mériteraient d'être reprises sur un échantillon de métal absolument pur⁽⁴⁾. La fonte de chrome qui, d'après toute vraisemblance, est plus fusible que le métal pur, ne fond pas dans le dard bleu du chalumeau oxyhydrique, par conséquent, est infusible à 1800°. Le molybdène, le tungstène et l'uranium sont encore bien plus infusibles. Nous rappellerons que, dans leur premier modèle de four électrique, Siemens et Huntington⁽⁵⁾ n'ont pu amener à l'état liquide qu'en très petite quantité une fonte de tungstène à 1,8 pour 100 de carbone. Le tungstène pur, que nous avons fondu et volatilisé dans notre modèle de four électrique, est plus infusible que le molybdène et le chrome. Nous pouvons donc indiquer que le point de fusion va en s'élevant, dans la série jusqu'au dernier, sans fournir le plus souvent aucune valeur précise.

Si les données sur les points de fusion sont très incomplètes, nous devons reconnaître que nous sommes encore plus ignorants à propos des points d'ébullition. De tous ces métaux, le manganèse est certainement le plus volatil. Le fer peut être volatilisé avec assez de facilité au four électrique, et nous avons pu distiller 400 grammes de fer dans l'espace de 10 minutes, sous l'action d'un courant de 900 ampères sous 120 volts. Dans des expériences comparatives, on reconnaît facilement que le tungstène et le molybdène distillent avec beaucoup plus de difficulté.

Nous ne pouvons comparer la dureté de tous ces corps, car nous savons aujourd'hui qu'une trace d'impureté la modifie profondément. Nous indiquerons comme exemple le chrome qui, anciennement, était

⁽¹⁾ E. COHEN. Meteoritenkunde. Stuttgart, 1894 et 1905. — ⁽²⁾ H. COPAUX. C. R. 140-657-1905. — ⁽³⁾ ROBERTS-AUSTEN. Proc. of the Institution of mechanical Engineers. 1899. — ⁽⁴⁾ HERAEUS. Z. Electrochemie. 18-185-1902. — ⁽⁵⁾ SIEMENS et HUNTINGTON. British association

regardé comme très dur; nous avons démontré que ce métal, quand il ne renferme ni silicium, ni carbure, ne raie même pas le verre. Enfin, nous rappellerons que tous ces métaux sont paramagnétiques.

L'étude de leurs spectres a été poursuivie par de nombreux observateurs : Augström, Thalen, Lecoq de Boisbaudran, Sir Norman Lockyer, Liveing et Dewar, Exuer et Haschek, et, comme ils présentent tous un très grand nombre de raies, cette étude était particulièrement délicate. Elle n'a pas permis d'établir, jusqu'ici, de relations harmoniques entre les groupes de raies. Elle a été reprise récemment dans son ensemble, pour le nickel, le chrome, le manganèse, le molybdène et le tungstène, par Hasselberg qui, une fois de plus, a fait voir la grande complication de ces spectres et la difficulté de caractériser toutes leurs raies. La plupart des corps simples qui nous occupent ont été rencontrés dans le soleil; le fer, le nickel et le chrome par Kirchhoff, le cobalt, le molybdène et le manganèse par Augström, par Thalen, puis par Rowland, le tungstène par Hasselberg⁽⁶⁾.

Les couleurs de ces différents métaux sont assez voisines, mais la couleur de leurs composés est très variée. On peut dire qu'ils constituent un véritable groupe chromogène, et que leurs composés nous présentent toutes les teintes du spectre. Presque tous fournissent à la céramique des couleurs de grand feu.

Nous ne connaissons rien sur les combinaisons de ces métaux avec l'hydrogène, bien qu'un certain nombre d'expériences semble faire prévoir l'existence de ces composés.

Le cobalt, le nickel, le fer, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène donnent avec le chlore des chlorures de formule RCl^3 . Il en sera de même pour les composés bromés et iodés. D'ailleurs, nous retrouverons la même forme pour les composés fluorés depuis le cobalt jusqu'au chrome. Si nous poursuivons la comparaison des composés halogénés, nous remarquons que, tandis que les premiers métaux ne donnent que peu de combinaisons, au contraire le molybdène, le tungstène et l'uranium nous en fournissent un grand nombre. On a obtenu les chlorures $MoCl^4$ — $TuCl^4$ — UCl^4 ainsi que $MoCl^5$ — $TuCl^5$ et UCl^5 . On connaît aussi les oxychlorures de chrome, de molybdène, de tungstène et d'uranium de la forme RO^2Cl^3 . Enfin, le tungstène donne un hexachlorure $TuCl^6$.

Le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène et l'uranium forment des bioxydes. On ne connaît pas de bioxydes de nickel et de fer, pour lesquels existent cependant les bisulfures correspondants.

Tous ces métaux, à l'exception des trois derniers, donnent des protoxydes anhydres et hydratés, à caractère nettement basique, formant des sels qui les rattachent à la série magnésienne. Les sulfates, par exemple, isomorphes entre eux, se combinent avec les sulfates alcalins pour donner

Southampton 1885 et Ann. Ch. Ph. (5)-30-465-1885. — (6) HASSELBERG. Kungl. svenska

des sels doubles isomorphes. Mais, tandis que les sels de protoxyde de cobalt et de nickel sont des composés stables, inaltérables à l'air, ceux de fer et de chrome sont oxydables, et passent plus ou moins rapidement à l'état de sels de peroxyde. La stabilité des sels de manganèse en dissolution est relative; par suite d'une hydrolyse, le protoxyde est mis en liberté et, en présence de l'air, il s'oxyde en donnant du bioxyde hydraté.

Les métaux de ce groupe, à l'exception des deux derniers, ont fourni des sesquioxydes. Nous connaissons : Co^2O^3 — Ni^2O^3 — Fe^2O^3 — Mn^2O^3 — Cr^2O^3 et Mo^2O^3 , correspondant aux chlorures du type M^2Cl^6 , et dont les termes sont inconnus pour le cobalt et le nickel. A ces sesquioxydes, que l'on peut rapprocher de l'alumine Al^2O^3 , correspondent des sels assez stables, tels que $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^3$ — $(\text{SO}^4)^2\text{Mn}^2$ — $(\text{SO}^4)^2\text{Cr}^3$. Ces sels nous présentent nettement des transpositions moléculaires, qui nous fournissent alors des composés complexes, ne possédant plus les caractères de la fonction saline.

Le caractère acide appartient à plusieurs de ces sesquioxydes. Les oxydes de formule générale M^2O^4 , dont on connaît les termes Co^2O^4 — Ni^2O^4 — Mn^2O^4 — Fe^2O^4 — Cr^2O^4 , peuvent, d'une façon générale, être considérés comme des oxydes salins de formule $\text{M}^2\text{O}^2, \text{MO}$. A ce type correspond la série des spinelles : $\text{Fe}^2\text{O}^2, \text{MO}$ — $\text{Cr}^2\text{O}^2, \text{MO}$, etc. Il semble que le composé Mn^2O^4 aurait une constitution un peu différente, et devrait être représenté par la formule $\text{MnO}^2, 2\text{MnO}$. Enfin, l'existence de trioxydes caractérise et rapproche les métaux du groupe du fer. Nous connaissons, à l'état libre ou combiné, FeO^3 — MnO^3 — CrO^3 — MoO^3 — TuO^3 — UO^3 , qui constituent des anhydrides analogues à SO^3 , et auxquels correspondent des acides de formule MO^3H^2 . Les acides MoO^3H^2 — TuO^3H^2 et UO^3H^2 , ont été isolés. Les sels qui en dérivent s'étendent du fer à l'uranium. Les ferrates et les manganates sont peu stables; au contraire, les autres sels de la série possèdent une stabilité remarquable. Leurs sels alcalins, en particulier, se comportent, sous l'influence de la chaleur, comme les sulfates.

D'ailleurs, ces sels alcalins sont isomorphes avec les sulfates correspondants, et l'on a obtenu les sels hydratés $\text{CrO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ — $\text{MoO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ — $\text{TuO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$, isomorphes avec $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$, et efflorescents comme lui. De même, on a préparé les composés $\text{CrO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{TuO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$ comparables au sulfate magnésien. La similitude s'étend aux sels de baryum et de calcium, au point de vue de la forme et de la solubilité.

Comme tous les acides polybasiques, les acides de la forme MO^3H^2 peuvent donner par condensation les acides des types $\text{M}^2\text{O}^7\text{H}^2$ — $\text{M}^3\text{O}^{10}\text{H}^2$ — $\text{M}^4\text{O}^{13}\text{H}^2$, etc. Alors que, pour le chrome, la condensation n'a pu se faire, jusqu'ici, sur plus de 4 molécules, elle peut mettre en œuvre, pour le molybdène et le tungstène, jusqu'à 10 molécules. Tous ces acides

ne sont pas connus, au moins pour le chrome, mais leurs sels sont bien définis et facilement cristallisables. Le polysel de chrome qui se prépare le plus commodément, et qui est d'une stabilité remarquable, possède la formule $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{M}^3$. Avec le molybdène et le tungstène, les polysels, quel que soit le degré de condensation, sont bien déterminés et faciles à obtenir. Ces deux métaux nous fournissent encore des sels de formule $\text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{M}^6$ qui constituent les paramolybdates et les paratungstates.

L'eau oxygénée, en réagissant sur les acides MO^4H^3 du chrome, du molybdène, du tungstène, et de l'uranium, ou sur leurs sels, engendre des acides peroxygénés, instables, de formule MO^4H , dont les sels : perchromates, permolybdates, pertungstates et peruranates, sont analogues aux persulfates. Avec les oxydes de manganèse, en présence d'un alcali en fusion et de l'air, on obtient les manganates, qui passent, par l'action des acides faibles, à l'état de permanganate.

Les bioxydes des métaux de cette famille, que nous avons déjà signalés, ont un caractère indifférent, et peuvent être acides, comme dans les cobaltites et les manganites, ou basiques, dans le sulfate SO^4UO^2 et d'autres sels, UO^2 , HPO^4 et $\text{UO}^2(\text{AzO}^3)^2, 6\text{H}^2\text{O}$.

De même, les oxydes intermédiaires de tungstène, de molybdène et d'uranium peuvent être envisagés comme des combinaisons de bioxyde et de trioxyde.

Si nous examinons les combinaisons sulfurées, nous connaissons les sulfures $\text{CoS} - \text{NiS} - \text{MnS}$ et CrS . La série des bisulfures, plus étendue, comprend $\text{NiS}^2 - \text{FeS}^2 - \text{MnS}^2 - \text{MoS}^2 - \text{TuS}^2$ et US^2 . On connaît encore $\text{Co}^3\text{S}^4 - \text{Ni}^3\text{S}^4 - \text{Fe}^3\text{S}^4 - \text{Mn}^3\text{S}^4$. Les sesquisulfures sont représentés par $\text{Co}^2\text{S}^3 - \text{Fe}^2\text{S}^3 - \text{Cr}^2\text{S}^3 - \text{Mo}^2\text{S}^3$ et U^2S^3 . Les derniers termes, présentant une capacité plus grande de combinaison, nous donneront les sulfures $\text{MoS}^2 - \text{MoS}^4$ et TuS^3 . Nous avons déjà rencontré un fait analogue pour les oxydes et les chlorures.

D'ailleurs, le molybdène, le tungstène et l'uranium se distingueront de tous les métaux du groupe par la propriété qu'ils possèdent de former des sulfacides MS^4H^3 . On en prépare les sels en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution du sel alcalin, et l'on obtient ainsi les sulfomolybdates, sulfotungstates et sulfouranates.

Dans cette famille du fer, les métaux, tels que le chrome et le molybdène, et vraisemblablement les autres, sont susceptibles de s'unir étroitement avec les halogènes ou les radicaux pour fournir des noyaux qui entrent dans des combinaisons plus ou moins complexes dont l'ionisation est très variable. L'attention est aujourd'hui attirée sur ces composés qui nous démontrent l'existence de fonctions nouvelles. On connaissait les sels de chloromolybdyle de Blomstrand⁽⁷⁾. On a étudié depuis les chlorures et les sulfates verts de chrome qui, en réalité, ne sont pas

LIGOT. An. Ch. Ph. (5)-14-259-1845. — (7) HENRI BECQUEREL. C. R. 122-421-1896. — (10) TILDEN. Proc. Royal Society. 71-220-1902.

des sels, qui n'en possèdent pas la conductibilité électrique, et dans lesquels le chlore et l'acide sulfurique ne précipitent plus par les sels solubles d'argent ou de baryum. Dans ces composés, comme Péligot (*) l'a démontré depuis longtemps, le chlore ou l'acide sulfurique sont dissimulés, en tout ou en partie, et leur existence ne peut plus être décelée par les réactifs ordinaires.

Cette capacité de combinaison rend compte du nombre considérable de dérivés complexes que nous fournissent les métaux de cette famille avec les acides iodique, sulfurique, phosphorique, arsénique, vanadique et silicique. Ces acides complexes sont, en général, des acides plus forts que leurs constituants.

A d'autres points de vue, d'ailleurs, les métaux de ce groupe sont particulièrement intéressants. C'est ainsi que le cobalt et le chrome fournissent des séries touffues de composés métallo-ammoniques découverts par Fremy, étudiés ensuite surtout par Jørgensen, puis par Werner.

Le cobalt, le fer, le chrome et le manganèse donnent, avec le cyanogène, d'autres composés à édifice moléculaire aussi compliqué, les cobalto et cobalticyanures, les ferro- et ferricyanures, les chromo- et chromicyanures, etc. Récemment, l'existence d'un molybdocyanure de potassium vient d'être indiquée. Dans certains de ces composés, le cyanogène et le métal sont dissimulés.

Les combinaisons que ces métaux fournissent avec le carbone méritent aussi de nous arrêter. A l'état fondu, tous ces métaux, sauf le cobalt et le nickel, dissolvent le carbone et peuvent s'y unir pour donner des fontes. Lorsqu'ils se combinent à une petite quantité de carbone, ils prennent de la dureté et fournissent des aciers. Carnot et Goutal ont établi le rôle important que jouent, par exemple, les carbures doubles de chrome et de fer dans les aciers chromés.

Quand la température s'élève au-dessus de 2000° et, en particulier, au four électrique, on obtient des carbures définis : Fe^3C — Mn^3C — Cr^3C — Cr^4C — Mo^3C — Tu^3C — Tu C et U^3C^3 . Ce dernier seul est décomposable par l'eau froide, en produisant tout à la fois des carbures d'hydrogène gazeux, liquides et solides.

Les combinaisons, formées avec le silicium par les métaux de cette famille, présentent encore de grandes analogies, du moins pour les premiers termes. Les siliciures de cobalt, de nickel, de fer et de manganèse sont au nombre de trois pour chaque métal. Leurs formules sont semblables, et répondent aux trois types suivants : SiM^2 — SiM et Si^2M . Le chrome donne aussi, avec ce métalloïde, les siliciures SiCr^3 et Si^3Cr . Le composé Si Cr n'existe pas, mais on connaît les siliciures SiCr^3 et Si^3Cr^3 . L'étude des composés du silicium avec le molybdène, le tungstène et l'uranium est encore trop incomplète pour permettre d'en tirer des conclusions certaines. Cependant, les composés Si^3Tu^3 et Si^3Mo^3 ont pu être préparés. Les propriétés physiques et chimiques de ces siliciures sont comparables.

Les poids atomiques du cobalt, du nickel, du fer et du manganèse,

sont représentés par des nombres voisins. Ceux du molybdène, du tungstène et surtout de l'uranium sont plus grands :

Co — Ni — Fe — Mn — Cr — Mo — Tu — Ur
59 — 58,7 — 55,9 — 55 — 52,1 — 55 — 184 — 230,5.

Ce fait sépare le groupe en métaux à poids atomique légers et à poids plus lourds. Les deux premiers métaux, le cobalt et le nickel, ont des poids atomiques tellement voisins que, pendant longtemps, on les a regardés comme identiques. Les trois autres métaux, manganèse, fer et chrome, forment un deuxième groupe, tandis que le molybdène et le tungstène possèdent aussi des propriétés voisines. L'uranium, dont le poids atomique est plus élevé, vient se réunir à cette famille par des liens plus lâches.

La radioactivité de l'uranium, découverte par Henri Becquerel⁽⁹⁾, a donné à ce corps simple une allure particulière et ouvert la voie à des recherches importantes qui se poursuivent, en ce moment, dans tous les pays.

L'ensemble des propriétés physiques et chimiques de tous ces métaux permet donc de les réunir dans une famille naturelle. Cette dernière ne présente pas, d'ailleurs, l'homogénéité du groupe des alcalins, ou des alcalino-terreux. Mais, en chimie, nous comparons souvent des éléments qui ne se trouvent pas dans les mêmes conditions. Nous voyons bien que tous ces métaux sont réfractaires, que, par l'ensemble de leurs propriétés physiques, ils sont voisins, mais lorsque nous cherchons à dégager le parallélisme de leurs composés, nous nous trouvons en présence d'une grande difficulté. Qui nous dit que le chrome d'un composé chromammonique, de la dichlorhydrine chromique et du sesquioxyde calciné, soient bien le même chrome? Vraisemblablement l'état moléculaire du corps simple n'est pas constant dans tous ces composés. Tilden⁽¹⁰⁾ vient de démontrer que la loi de Dulong et Petit s'appliquait au cas restreint du cobalt et du nickel pris à -180° . Dans ces conditions, les deux courbes du produit du poids atomique par la chaleur spécifique, en fonction de la température, tendent vers le même point. Plus la température s'élève, plus les deux courbes divergent. Et même, lorsqu'il s'agit de comparer ces corps simples, tels que la métallurgie et le laboratoire peuvent nous les fournir, la question reste tout aussi compliquée. Le fer nous présente plusieurs variétés allotropiques. L'existence de la première de ces variétés paraît établie nettement par le dégagement de chaleur dû au phénomène de la recalescence, deux autres semblent exister d'après l'étude des propriétés magnétiques. Il nous paraît donc utile de faire remarquer que, si cette connaissance des variétés allotropiques du fer a fourni, depuis une vingtaine d'années, le sujet d'intéressants travaux, nous ne savons à peu près rien sur les variétés allotropiques des autres métaux de cette famille. Dans ces conditions, il est bien difficile d'établir une classification rationnelle, mais les essais tentés dans cette voie peuvent toujours servir à grouper les faits recueillis, et à en faire prévoir de nouveaux.

HENRI MOISSAN,

Membre de l'Institut,

Professeur à l'Université de Paris.

[H. MOISSAN.]

THALLIUM $Tl = 204,1$

État naturel. — ^(14 26) Le thallium est un métal rare. Sa diffusion cependant dans le règne minéral est très grande, mais partout où on l'a signalé, on ne l'a trouvé, pour ainsi dire, qu'à l'état de trace. Il faut cependant faire une exception pour un minerai trouvé par Nordenskjöld, en Suède, et auquel ce savant a donné le nom de *Crookésite*. Il est constitué par un séléniure complexe renfermant : $Tl : 17,25$, $Ag : 5,71$, $Cu : 45,76$, $Se : 33,28$ ⁽¹⁾.

Cette grande diffusion du métal dans les roches ⁽²⁾ et les minéraux ⁽¹³⁾ [lépidolithe ^(4 et 10), sphalérite ⁽⁶⁾, bioxyde de manganèse ⁽¹⁷⁾, hiérratite ⁽⁸⁾, sylvine, carnallite ⁽¹¹⁾, alun, lorandite ⁽³⁾, hématite ⁽¹⁴⁾, benze-lianide, eukairite, pyrite ^(16, 24), etc.], est sans doute la cause de sa présence dans un très grand nombre de produits industriels et dans les résidus de diverses usines où, souvent même, par suite des traitements auxquels la matière première est soumise, les composés thallifères se concentrent. Signalons par exemple, la présence du thallium dans un grand nombre d'échantillons commerciaux de zinc ⁽⁵⁾, de cadmium ⁽¹⁸⁾, de platine ⁽²⁰⁾, de nitrate de bismuth ^(21 et 22), de lessives de sulfate de zinc, d'acides chlorhydrique ⁽²³⁾ et sulfurique, etc.

Le plus souvent du reste, le thallium accompagne les métaux lourds tels que le cuivre, l'argent, ou très souvent aussi les alcalins. Dans ce dernier cas, il est associé au césium et au rubidium, et se rencontre alors dans les eaux minérales ^(15 et 25). On l'a mentionné, entre autres, dans les eaux de Nauheim et dans celles de Java ⁽²⁶⁾. Dans le règne végétal, Böttger ⁽¹⁵⁾ a pu mettre en évidence l'existence du thallium dans la betterave, le jus de raisin, la racine de chicorée, le tabac, le bois de hêtre, etc.

Historique. — Le thallium fut signalé pour la première fois en 1861, par Crookes. Ce savant, en voulant extraire du sélénium des dépôts des fabriques d'acide sulfurique de Tilkerode (Harz), et s'assurer, au spectro-

⁽¹⁾ NORDENSKJÖLD. An. Chem. Pharm. Lieb. 145-127-1868. — ⁽²⁾ HARTLEY et RAMAGE. Chem. Centr. Bl. (1)-455-1897. — ⁽³⁾ J.-A. KRENNER. Chem. N. 74-91-1895. — ⁽⁴⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. 48-754-1865. — ⁽⁵⁾ KOSMAN. Chem. Zeit. 10-762-1886. — ⁽⁶⁾ KOPELL. J. prakt. Chem. (2)-3-176-1871. — ⁽⁷⁾ ZIMMERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 232-273-1886. — ⁽⁸⁾ COSSA. C. R. 94-457-1882. — ⁽⁹⁾ COSSA. Ber. Chem. Gesell. 11-811-1878. — ⁽¹⁰⁾ SCHRÖTTER. J. prakt. Chem. 94-45-1864; SCHRÖNBEIN. 93-35-1864. — ⁽¹¹⁾ HAMMERBACHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 176-82-1875. — ⁽¹²⁾ STRENG. Polyt. J. Dingler 177-329-1865. — ⁽¹³⁾ SCHRANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 219-374-1883. — ⁽¹⁴⁾ INGSTRÖM. Z. Kryst. 25-94-1895. — ⁽¹⁵⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 89-378-1865; 90-145 et 479-1865. — ⁽¹⁶⁾ PLAYFAIR. Chem. N. 39-245-1879. — ⁽¹⁷⁾ BISCHOFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 129-375-1864. — ⁽¹⁸⁾ PHIPSON. C. R. 78-563-1874. — ⁽¹⁹⁾ REPPER. Am. J. Sc. (2)-35-420-1865. — ⁽²⁰⁾ WARREN. Chem. N. 55-244-1887. — ⁽²¹⁾ HERAPATH. Chem. N. 7-77-1863. — ⁽²²⁾ HERAPATH. Pharm. J. 4-502-1865. — ⁽²³⁾ BUSSEN.

scope, de l'absence du tellure dans le produit qu'il avait préparé, fut fort étonné de voir apparaître dans le spectre une ligne verte très brillante, pouvant rivaliser d'éclat avec la raie jaune du sodium. Après un assez grand nombre d'expériences, ce savant arriva à la conclusion qu'il se trouvait en présence d'un nouvel élément appartenant probablement au groupe du soufre et auquel il donna le nom de *thallium* ($\theta\alpha\lambda\lambda\delta\varsigma$, jeune branche).

L'année suivante, Lamy, ignorant les recherches de Crookes, fit la même découverte, en examinant les boues des chambres de plomb de l'usine Kuhlmann, à Loos. Il put extraire de ces boues une quantité suffisante du nouvel élément pour pouvoir le caractériser nettement comme métal.

Le nouveau métal attira de suite l'attention des savants, et les années suivantes furent fertiles en recherches sur ce sujet. Indépendamment des nombreux mémoires de Crookes (^{27 à 46}), mentionnons les importants travaux de Lamy (^{47 à 49}), et ceux de Kuhlmann (⁵¹⁻⁵²), Werther (⁵³⁻⁵⁴), Böttger (⁵⁵⁻⁵⁶), Nicklès (⁵⁷⁻⁵⁸), Willm (⁵⁹) et Carstanjen (⁶⁰⁻⁶¹).

Alors que les propriétés physiques et mécaniques rapprochent le thallium du plomb, les propriétés chimiques des composés monovalents sont analogues à celles des métaux alcalins. On sait en effet que l'oxyde, le carbonate, le sulfate et les phosphates sont solubles dans l'eau. Mais l'insolubilité du sulfure et des composés halogénés le rapproche de l'argent et du plomb. Cependant le thallium s'éloigne de ces corps simples parce qu'il forme des composés trivalents qui rappellent ceux du bismuth, de l'or et de l'aluminium.

Préparation (^{53, 56, 58, 59, 63 à 73}). — Les matières premières pouvant servir à l'extraction du thallium sont les pyrites, les poussières des fabriques d'acide sulfurique, les boues des chambres de plomb et enfin les eaux mères de la fabrication du sulfate de zinc. Les méthodes d'extraction sont basées sur l'insolubilité des chlorure et iodure thalleux, sur la formation d'un alun facile à purifier par cristallisation, sur la formation, en milieu alcalin, d'un sulfure de thallium insoluble et aussi sur ce que les sels thalleux ne sont pas précipités par le carbonate de soude.

Traitement des pyrites. — Quoiqu'on puisse, comme l'a indiqué Crookes (²⁸), extraire directement le thallium des pyrites, on a avantage à effectuer, au préalable, un enrichissement de la matière en thallium, en soumettant les pyrites à la distillation. Le thallium passe dans les pre-

An. Chem. Pharm. Lieb. 133-108-1865. — (²⁴) ANTIPOW. J. Soc. ph. ch. russe (1)-28-584-1806. — (²⁵) LUDWIG et MAUTNER. Chem. Centr. Bl. 742-1879. — (²⁶) MELDER. Chem. N. 8-8-1863. — (²⁷) CROOKES. Chem. N. 3-193-1861. — (²⁸) CROOKES. Chem. N. 3-303-1861. — (²⁹) CROOKES. Chem. N. 6-1-1862. — (³⁰) CROOKES. Chem. N. 7-133-1863. — (³¹) CROOKES. Chem. N. 7-145-1863. — (³²) CROOKES. Chem. N. 7-194-1863. — (³³) CROOKES. Chem. N. 7-218-1863 et Proc. Roy. Soc. 12-150-1863. — (³⁴) CROOKES. Chem. N. 7-290-1863. — (³⁵) CROOKES. Chem. N. 7-109-1863. — (³⁶ a) RYDBERG. Z. ph. Chem. 33-353. — (³⁶) CROOKES. Chem. N. 8-159-1863. — (³⁷) CROOKES. Chem. N. 8-195-1863. — (³⁸) CROOKES. Chem. N. 8-219-1863. — (³⁹) CROOKES. Chem. N. 8-231-1863. — (⁴⁰) CROOKES. Chem. N. 8-243-1863. — (⁴¹) CROOKES. Chem. N. 8-255-1863. — (⁴²) CROOKES. Chem. N. 8-279-1863. — (⁴³) CROOKES. Chem. N. 9-1-1864. — (⁴⁴) CROOKES. Chem. N. 9-57-1864. — (⁴⁵) CROOKES. Chem. N. 9-54-

nières parties distillées. On peut considérer que tout le thallium est éliminé de la pyrite lorsqu'on a recueilli de 15 à 16 pour 100 du poids primitif en produits volatils. Le soufre thallifère obtenu est alors traité, soit par le sulfure de carbone ou la soude, soit par l'eau régale (Crookes).

Dans le premier cas, le résidu insoluble est constitué par du sulfure de thallium impur, renfermant principalement des sulfures de cuivre et de fer. Le résidu est dissous dans de l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide azotique. La solution obtenue renferme du sulfate thalleux et de petites quantités de sels thalliques. Il suffit de réduire les persels par l'addition de bisulfite pour obtenir, par l'action de l'acide chlorhydrique, la majeure partie du thallium sous forme de protochlorure $TlCl$.

La petite quantité de thallium qui reste en solution peut en être retirée d'une façon simple : on précipite le thallium, en même temps que le cuivre existant dans la liqueur, à l'état d'iodure. Le mélange d'iodures, traité par le sulfure d'ammonium, laisse du sulfure de thallium. Ce sulfure est converti en sulfate, et la liqueur précipitée à nouveau par le sulfure d'ammonium en présence de cyanure de potassium. Finalement, le sulfure est transformé en sulfate, et de la liqueur le thallium est précipité sous forme de chlorure.

Extraction des poussières des fabriques d'acide sulfurique (^{55, 56, 60, 61, 66, 68, 70, 71}). — Le traitement consiste le plus souvent à épuiser les poussières par de l'eau légèrement sulfurique (Gunning)⁽⁶⁶⁾. De la solution, le thallium est précipité sous forme de chlorure (Wilm), de sulfure, ou de thallium métallique (Carstanjen). Le chlorure précipité est purifié le plus souvent par transformation en sulfate, puis en sulfure. Ce dernier est finalement converti en sulfate (voyez ci-dessus) qu'on peut purifier par cristallisation, ou transformer en alun (Stolba)⁽⁷¹⁾. Le chlorure peut être plus simplement encore converti en oxyde thallique par le chlore en présence de carbonate de soude. Cet oxyde insoluble est transformé en quelques instants au moyen du gaz sulfureux, par voie humide, en sulfate SO^4Tl^2 (Gunning).

Lorsqu'on veut séparer le thallium sous forme de sulfure, on élimine la majeure partie des impuretés de la solution par l'addition de carbonate de soude, puis on précipite par l'hydrogène sulfuré en présence de cyanure de potassium. Le sulfure obtenu est ensuite purifié par transformation en sulfate (Böttger)⁽⁵⁵⁻⁵⁶⁾.

1864. — ⁽⁴⁶⁾ CROOKES et CURCH. Chem. N. 3-1-1865. — ⁽⁴⁷⁾ LAMY. An. Ch. Ph. (5)-67-585-1865. — ^(47 a) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-67-422-1865. — ^(47 b) LAMY. Leçon à la Soc. chim. de Paris, 1865. — ⁽⁴⁸⁾ LAMY. An. Ch. Ph. (4)-3-373-1864. — ⁽⁴⁹⁾ LAMY. An. Ch. Ph. (4)-5-410-1865. — ⁽⁵¹⁾ KUHLMANN. An. Ch. Ph. (5)-67-428-1865; C. R. 56-171-1865. — ⁽⁵²⁾ KUHLMANN. C. R. 58-1057-1864. — ⁽⁵³⁾ WERTHER. J. prakt. Chem. 91-585-1864. — ⁽⁵⁴⁾ WERTHER. J. prakt. Chem. 92-128 et 351-1864. — ⁽⁵⁵⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 127-175-1863; J. prakt. Chem. 90-22-1863. — ⁽⁵⁶⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 128-248-1863; J. prakt. Chem. 90-151-1863. — ⁽⁵⁷⁾ NICKLÈS. C. R. 58-557-1864. — ⁽⁵⁸⁾ NICKLÈS. J. Pharm. Ch. (4)-4-127-1866. — ⁽⁵⁹⁾ WILLM. Thèse. Paris et An. Ch. Ph. (4)-5-5-1865. — ⁽⁶⁰⁾ CARSTANJEN. J. prakt. Chem. 101-55-1867. — ⁽⁶¹⁾ CARSTANJEN. J. prakt. Chem. 102-65 et 129-1867. — ⁽⁶²⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien.

Si l'on veut isoler le thallium à l'état métallique, on précipite directement les eaux de lessivage des poussières par le zinc (Lamy). Le métal impur est purifié par transformation en sulfate.

Ces différentes méthodes peuvent être, bien entendu, combinées entre elles de multiples façons et, suivant les cas, on doit donner la préférence à tel ou tel procédé. Færster⁽⁷³⁾, qui a étudié le dosage électrolytique du thallium, a préparé lui-même le métal dont il s'est servi par un procédé assez rapide et a pu, en partant de 5 kilogrammes de poussière, obtenir des quantités de chlorure de thallium variant de 30 à 50 grammes.

Extraction des boues des chambres de plomb (Lamy) (47-48). — En neutralisant les boues des chambres par de l'oxyde de plomb ou de la chaux, on obtient en dissolution des mélanges tout à fait identiques, comme composition, aux lessives préparées à partir des poussières des chambres. Il suffit de leur appliquer l'une des méthodes précédentes.

Extraction des lessives commerciales de sulfate de zinc. — La teneur de ces lessives en thallium est assez élevée. Bunsen, dans les lessives de Goslar, a trouvé une teneur de 0,05 pour 100 en chlorure de thallium. On peut facilement en extraire le métal, par précipitation au moyen de lames de zinc. Le dépôt, qui renferme surtout comme impuretés du cuivre et du cadmium, est dissous dans l'acide sulfurique dilué, puis la liqueur précipitée par l'iodure de potassium^(73 et 74).

Lorsqu'on a isolé le métal sous forme de chlorure, d'iodure ou de sulfate, la préparation du thallium lui-même est d'une extrême simplicité. Avec le sulfate, et d'une façon générale avec les sels oxygénés, le meilleur procédé consiste à le séparer par électrolyse de ses solutions. Les solutions de sulfate ou de nitrate thalleux à électrolyser sont additionnées d'ammoniaque ou de soude. On obtient ainsi une éponge grisâtre très oxydable, qui, après lavage, est fondue avec du cyanure de potassium. Le culot formé peut être conservé alors sans altération notable.

Pour séparer le métal du chlorure et de l'iodure, il faut opérer par voie sèche. On effectue une fusion soit avec le cyanure de potassium, soit avec du flux noir en présence de chlorure de sodium (Willm).

La décomposition de l'oxalate thalleux par la chaleur dans un ballon de verre donne facilement du thallium (Willm). Pour préparer l'oxalate thalleux, on dissout un sel de thallium dans l'eau régale, on précipite du peroxyde par l'ammoniaque et l'on ajoute de l'acide oxalique qui le transforme en oxalate thalleux facile à séparer et à sécher.

Propriétés physiques. — Le thallium est un métal lourd, très

50-268-1864; J. prakt. Chem. 93-275-1864. — ⁽⁶⁴⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 142-265-1867. — ⁽⁶⁵⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 164-74-1872. — ⁽⁶⁶⁾ SCHAFFNER. Polyt. J. Dingler 205-55-1872; Sitz. Akad. Wien. 63-176-1871. — ⁽⁶⁷⁾ KRAUSE. Polyt. J. Dingler 217-525-1875. — ⁽⁶⁸⁾ GUNNING. Ar. néerl. Sc. Ex. et Nat. 3-86-1868; B. Soc. Ch. (2)-10-550-1868. — ⁽⁶⁹⁾ CHAPMAN. Ph. Mag. (5)-2-597-1876. — ⁽⁷⁰⁾ NIETZKI. Ar. für Pharm. (5)-7-585-1875. — ⁽⁷¹⁾ STOLBA. J. Chem. Soc. 27-875-1874. — ⁽⁷²⁾ F. L. BARTLETT. J. Chem. Soc. Ind. 8-896-1889. — ⁽⁷³⁾ FÆRSTER. Z. anorg. Chem. 15-71-1897. — ⁽⁷⁴⁾ SCHUMANN. An. Chem.

mou, de dureté 1,2^(75a), facile à fondre. Ces propriétés le rapprochent du plomb : il s'en distingue par la facilité avec laquelle il se volatilise. Fraichement coupé, le thallium possède une couleur d'un blanc bleuâtre doucé d'un vif éclat; mais, à l'air, il s'oxyde rapidement et se recouvre d'une couche brune d'oxyde. Sur le papier, il laisse une trace noire à reflets jaunes; mais cette trace ne tarde pas à s'effacer. Pour la voir réapparaître, il suffit de plonger le papier dans une liqueur de sulfure alcalin.

De nombreuses déterminations de densité, faites sur des échantillons de métal fondu, forgé ou étiré en fils, ont donné des chiffres compris entre 11,81 et 11,91^(56, 47, 75). Le point de fusion est de 288° (Crookes), 290° (Lamy). Le métal fondu se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Les baguettes de thallium font entendre, lorsqu'on les ploie, un bruit analogue au *cri de l'étain*. La solidification du métal fondu est accompagnée d'une contraction notable, voisine de 5 pour 100⁽⁷⁴⁾.

Déjà à une température peu supérieure à celle de sa fusion, le métal se volatilise : l'ébullition ne se produit qu'au rouge vif. La densité de vapeur est de 14,77, vers 1740°, densité qui correspond sensiblement au poids moléculaire Tl² (Bilz et V. Meyer)^(77, 78, 79 et 80).

La chaleur de fusion, pour 1 gramme de métal, est de 5120^{cal}⁽⁸¹⁾. La chaleur spécifique est de 0,0525 à 0,0555 [Lamy, Regnault⁽⁸²⁾]. Le coefficient de dilatation linéaire, à 40°, de 0,00005021 (Fizeau)⁽⁸³⁾.

Le thallium conduit mal la chaleur et l'électricité; sa conductibilité électrique est voisine de celle du plomb.

$$\lambda_v = 9,165 - 0,056894t + 0,00008104t^2 \quad (84 \text{ et } 75).$$

Le thallium, comme du reste toutes ses combinaisons, est diamagnétique⁽⁸⁵⁾. Chaleur d'ionisation, pour une valence : + 10^{cal}⁽⁸⁶⁾.

Spectre^(87 à 102, 45). — Le spectre du thallium et de ses composés, comme nous l'avons dit incidemment, est caractérisé par une raie verte extrêmement brillante : $\lambda = 0^{\circ},555$ (Crookes). Cette raie n'est pas la seule qui ait été observée. Le spectre présente encore une raie jaune pâle, nébuleuse et fugitive : $\lambda = 0^{\circ},568$, et une raie, située dans l'infra-rouge. $\lambda = 1^{\circ},150$ (H. Becquerel). Le spectre d'étincelle ne présente plus la raie $\lambda = 0^{\circ},568$. Cette raie se trouve remplacée par un grand nombre de lignes nouvelles réparties sur toute l'étendue du spectre.

Propriétés chimiques. — Le thallium ne se combine pas à l'hydrogène. Mis au contact du fluor, à la température ordinaire, le thallium s'attaque rapidement. La couche grise qui le recouvre, en général, devient

Pharm. Lieb. 249-540-1888. — ⁽⁷⁵⁾ DE LA RIVE. C. R. 56-588-1865. — ⁽⁷⁶⁾ TEPLER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-53-545-1894. — ⁽⁷⁷⁾ BILZ et MEYER. Ber. Chem. Gesell. 22-725-1889. — ⁽⁷⁸⁾ BILZ. Chem. Centr. Bl. (1)-770-1895. — ⁽⁷⁹⁾ RAMSAY. J. Chem. Soc. 55-551-1889. — ⁽⁸⁰⁾ HEYCOCK et NEVILLE. J. Chem. Soc. 55-671-1889. — ⁽⁸¹⁾ HEYCOCK et NEVILLE. Chem. N. 73-224-1896. — ⁽⁸²⁾ REGNAULT. C. R. 55-887-1862. — ⁽⁸³⁾ FIZEAU. C. R. 68-1125-1869. — ⁽⁸⁴⁾ MATHIESSEN et VOGT. Ph. Mag. (4)-26-542-1865. — ⁽⁸⁵⁾ ST. MEYER. Monatsh. Chem. 20-569. — ⁽⁸⁶⁾ OSTWALD. Z. ph. Chem. 11-501-1895. — ⁽⁸⁷⁾ MILLER. Ph. Mag. 4-26-228-1865. — ⁽⁸⁸⁾ GASSIOT. Ph. Mag. (4)-27-143-1864. — ⁽⁸⁹⁾ NICOLÈS. C. R. 58-152-1864. —

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 à la fin de la réaction (Moissan)^(109 a). Les autres halogènes l'attaquent facilement; avec le chlore, la combinaison se produit aussi à la température ordinaire et se fait souvent avec incandescence.

L'oxygène réagit à une température peu élevée: on obtient, suivant la température, de l'oxyde thalleux Tl_2O ou de l'oxyde thallique Tl_2O_3 , au rouge avec incandescence (Dumas)^(47 a). L'ozone, dès la température ordinaire, donne de l'oxyde thallique⁽¹¹⁰⁾. A l'air, l'attaque, très lente à froid⁽¹¹¹⁾, est rapide à 100°. En présence de l'eau chargée d'oxygène, l'oxydation se poursuit d'une façon régulière; le protoxyde formé se dissout au fur et à mesure de sa formation, si bien que le thallium peut y conserver pendant longtemps son éclat. L'eau, exempte d'oxygène, est sans action, aussi le conserve-t-on sous l'eau⁽¹¹²⁾. Le thallium ne décompose l'eau qu'au rouge.

Le thallium se combine directement, sous l'action de la chaleur, au soufre, au sélénium et au tellure⁽¹¹³⁾. Si le phosphore ne semble exercer qu'une action encore peu étudiée, la combinaison avec l'arsenic et l'antimoine se produit par contre très facilement à la température de fusion⁽⁶¹⁾.

Le carbone, le silicium, le bore sont sans action sur le thallium.

Le thallium se combine directement à un grand nombre de métaux^(47 b) [Lamy⁽⁶¹⁾, Carstanjen].

L'eau oxygénée attaque rapidement le thallium: le métal se recouvre d'une couche de peroxyde en même temps qu'il se dégage de l'oxygène (Schönbein)^(110 et 115).

Les acides réagissent facilement en donnant le sel correspondant. Les hydracides, cependant à l'exception de l'acide fluorhydrique, par suite sans doute de la très faible solubilité des composés formés, n'exercent qu'une action lente⁽¹¹⁴⁾. Avec l'acide sulfurique étendu, il y a dégagement d'hydrogène.

Le thallium est insoluble dans l'ammoniac liquide⁽¹¹⁵⁾. Le gaz carbonique est sans action à la température de fusion du métal^(205 a). La solution de permanganate est réduite par le thallium dès la température ordinaire (Crookes).

Une baguette de thallium, introduite dans un grand nombre de solu-

⁽⁹¹⁾ MASCART. *An. Scient. École Normale* **1**-259-1864. — ⁽⁹⁴⁾ WILDE. *Proc. Roy. Soc.* **53**-569-1895. — ⁽⁹²⁾ KETTLER. *Sitz. preuss. Akad.* 652-1864. — ⁽⁹³⁾ MÜLLER. *Fortschritte der Physik.* 191-1865; 229-1865. — ⁽⁹⁵⁾ HUGGINS. *Phil. Trans.* **154**-139-1864. — ⁽⁹⁶⁾ D. COCHIN. *C. R.* **416**-1055-1895. — ⁽⁹⁷⁾ KIRSCHOFF et BUNSEN. *An. Ch. Ph.* (5)-**67**-589-1865. — ⁽⁹⁸⁾ CIAMICIAN. *Sitz. Akad. Wien.* (2)-**76**-499-1877. — ⁽⁹⁹⁾ BUNSEN. *An. Ph. Chem Pogg.* **155**-250-1875. — ⁽¹⁰⁰⁾ LECOQ DE BOISEAUDRAN. *C. R.* **77**-1152-1875. — ⁽¹⁰¹⁾ LOCKYER et ROBERTS. *Proc. Roy. Soc.* **23**-544-1875. — ⁽¹⁰²⁾ THALÉN. *An. Ch. Ph.* (4)-**18**-202-1869. — ⁽¹⁰³⁾ LIVEING et DEWAR. *Proc. Roy. Soc.* **27**-152-1878. — ⁽¹⁰⁴⁾ HARTLEY. *J. Chem. Soc.* **41**-84-1882; **63**-159-1895. — ⁽¹⁰⁶⁾ BECQUEREL. *C. R.* **99**-576-1884. — ⁽¹⁰⁶⁾ GOUY. *An. Ch. Ph.* (5)-**18**-58-1879. — ⁽¹⁰⁷⁾ OTTO VOGEL. *Z. anorg. Chem.* **5**-42-1894. — ⁽¹⁰⁸⁾ STAS. *Chem. N.* **73**-204-216-224-241-249 et 265-1896. — ⁽¹⁰⁹⁾ CORNU. *C. R.* **73**-552-1871. — ^(109 a) MOISSAN. *An. Ch. Ph.*

tions métalliques, s'y dissout avec déplacement du métal. Tel est le cas avec les solutions des sels d'or, d'argent, de mercure, de cuivre et de plomb.

Le thallium a une grande tendance à fournir des combinaisons organiques. L'attaque du métal se produit avec les alcools éthylique, méthylique et amylique, l'éther ordinaire, l'éther acétique, etc... [Lamy⁽¹¹⁾, R. J. Meyer et A. Bertheim⁽³⁵¹⁾ (15)].

Caractères et analyse. — Le thallium est toujours facile à caractériser, grâce à son spectre. Par voie humide, on peut en déceler des quantités même assez minimes en le précipitant à l'état d'iodure ou de chromate. Behrens a indiqué aussi plusieurs réactions microchimiques pouvant rendre quelques services⁽¹¹⁷⁾ entre autres la formation d'iodure et de chloroplatinate.

Le dosage du thallium présente de réelles difficultés. Les dosages gravimétriques sont pénibles, car l'insolubilité des composés du thallium n'est jamais totale, et leur volatilité très grande oblige, dans la majorité des cas, à avoir recours à l'emploi de filtres tarés. Les dosages se font surtout à l'état d'iodure^(118 à 120, 59), de chloroplatinate⁽¹²¹⁾, de chromate⁽¹²²⁾, de sulfate^(125 à 126, 61), de peroxyde⁽¹²³⁾ ou de sulfure⁽¹²⁷⁾.

Les méthodes volumétriques sont, pour les raisons que nous venons de signaler, parfois plus recommandables. De nombreux procédés ont été proposés. Ils reposent soit sur la transformation des sels thalleux en sels thalliques, au moyen d'une liqueur oxydante appropriée (MnO^4K ⁽¹²⁸⁾, Br ⁽¹²⁸⁾, $AuBr^3$ ⁽¹²⁹⁾, etc.), soit au contraire sur la transformation inverse des sels thalliques en sels thalleux, au moyen d'une liqueur réductrice titrée [$KI-S^2O^2Na^2$]^(130 à 135).

On peut encore précipiter le thallium, sous forme insoluble, au moyen d'une liqueur facile à titrer volumétriquement. En ajoutant un excès de réactif, on déduit la teneur en thallium, en déterminant la quantité de réactif non utilisé⁽¹³⁴⁾. Un certain nombre d'auteurs ont proposé également de réduire le thallium à l'état métallique et de déterminer le volume d'hydrogène que le précipité dégage par un traitement au moyen des acides^(133 à 138, 73).

Caractères des sels thalleux^(102 à 202 et 61). — Les sels thalleux sont des composés toxiques, comme les composés du plomb^(192 à 195)^(116 b), mais ayant avec les sels alcalins une similitude d'allure que de nombreuses

(6)-24-224-1891. — ⁽¹¹⁰⁾ SCHÖNBEIN, J. prakt. Chem. **93**-55-1864. — ⁽¹¹¹⁾ GORE, Ph. Mag. **4**-29-546-1865. — ⁽¹¹²⁾ BÖTTGER, Chem. Centr. Bl. 625-1870; Polyt. J. Dingler **197**-579-1870. — ⁽¹¹³⁾ BIRNBACH, An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-135-1866. — ⁽¹¹⁴⁾ J. J. ACKWORTH et H. E. ARMSTRONG, J. Chem. Soc. **32**-86-1877. — ⁽¹¹⁵⁾ SEELY, Chem. N. **23**-169-1871. — ^(116 a) REID, Jahresb. 245-1865. — ^(116 b) BLAKE, C. R. **141**-57-1890. — ⁽¹¹⁷⁾ BEHRENS, Z. anal. Chem. **30**-158-1891. — ⁽¹¹⁸⁾ HEBBERLING, An. Chem. Pharm. **134**-11-1865. — ⁽¹¹⁹⁾ BACHMANN, C. R. **113**-544-1891. — ⁽¹²⁰⁾ NEUMANN, Ber. Chem. Gesell. **20**-1584-1887. — ⁽¹²¹⁾ KULMANN, C. R. **55**-608-1862. — ⁽¹²²⁾ NEUMANN, An. Chem. Pharm. Lieb. **244**-549-1888. — ⁽¹²³⁾ RAMELSBERG, An. Ph. Chem. Wiedm. **16**-694-1882. — ⁽¹²⁴⁾ BOESSINGHAUT, C. R. **64**-1165-1867. — ⁽¹²⁵⁾ WERTHER, Z. anal. Chem. **3**-1-1864. — ⁽¹²⁶⁾ BROWNE, Z.

relations d'isomorphisme rendent indiscutable^(196 à 199). Au point de vue analytique, ils s'en distinguent immédiatement par l'insolubilité ou tout au moins la faible solubilité d'un certain nombre de composés dont les plus importants sont : les chlorure, bromure, iodure et chromate thalleux. Il en résulte que les dissolutions de sels thalleux sont précipitées par les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, chromique ou leurs sels.

Le sulfure de thallium, insoluble dans une liqueur neutre ou alcaline, mais soluble dans les acides, se précipite sous forme de précipité noir par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions neutres ou alcalines de sel thalleux. Les sulfures alcalins donnent le même précipité (Lamy).

Les alcalis caustiques ou carbonatés ne donnent pas de précipité.

Le chlorure de platine donne un chloroplatinate très peu soluble dans l'eau. Une p. de sel exige pour se dissoudre, à 16°, plus de 15 000 p. d'eau.

Le sulfocyanate de potassium donne un précipité blanc cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

Avec une solution d'hyposulfite de soude, on obtient un précipité blanc qui se dissout à l'ébullition avec coloration; l'addition d'un acide précipite le thallium à l'état de sulfure Tl₂S (Faktor)^(200 a).

Le permanganate en liqueur neutre précipite de l'oxyde thallique. En liqueur acide, on obtient un sel thallique (Crookes).

Un grand nombre de métaux déplacent le thallium de ses solutions. Mentionnons le zinc, le magnésium, l'aluminium. Le fer et l'étain ne le déplacent pas [Lamy, Reid^(116 a)].

Tous les composés du thallium colorent la flamme en vert (Lamy).

Par voie sèche, les composés du thallium sont facilement réductibles sur le charbon. Avec le borax et le sel de phosphore, ils fournissent en flamme oxydante des verres incolores devenant gris et opaques au feu de réduction^(69 et 201-203).

Propriétés des sels thalliques ^(192 à 199 et 61). — Les sels thalliques toxiques, comme les sels thalleux, sont des composés peu stables. Ils sont en général beaucoup plus solubles; les solutions s'hydrolysent facilement, la présence d'acide empêche la décomposition. Tous les réducteurs les ramènent à l'état de sel thalleux. Une simple élévation de température provoque le plus souvent une réduction partielle.

Les alcalis libres ou carbonatés précipitent des solutions de sels thal-

anorg. Chem. **23**-155-1900. — ⁽¹²⁷⁾ PIPSON. C. R. **78**-565-1874. — ⁽¹²⁸⁾ SPONHOLZ. Z. anal. Chem. **34**-519-1892. — ⁽¹²⁹⁾ V. THOMAS. B. Soc. Ch. (5)-**27**-469-1902. — ⁽¹³⁰⁾ FEIT. Z. anal. Chem. **28**-514-1889. — ⁽¹³¹⁾ NIETZKI. Polyt. J. Dingler **219**-262. — ⁽¹³²⁾ V. THOMAS. C. R. **134**-655-1902. — ⁽¹³³⁾ CARNOT. C. R. **109**-177-1889. — ⁽¹³⁴⁾ BROWNING et HUTCHINS. Am. J. Sc. **4**-8-460-1899. — ⁽¹³⁵⁾ MARRÉ. Z. anal. Chem. **6**-505-1867. — ⁽¹³⁶⁾ NEUMANN. Ber. Chem. Gesell. **24**-556-1888. — ⁽¹³⁷⁾ A. BRAND. Z. anal. Chem. **28**-581-1880. — ⁽¹³⁸⁾ L. SCHUCHT. Jah. resb. **174**-1880; **222** et **1512**-1885. — ^(138 a) CLARKE. Ph. Mag. (5)-**12**-101-1881. — ⁽¹³⁹⁾ CROOKES. Chem. N. **26**-251-1872 et Phil. Trans. **277**-1875. — ⁽¹⁴⁰⁾ WERTHER. J. prakt. Chem. **104**-178-1868. — ^(140 a) HEDDERLING. An. Chem. Pharm. Lieb. **134**-11-1865 ⁽¹⁴¹⁾ LÉPIERRE. C. R. **116**-580-1895. — ⁽¹⁴²⁾ DONATH et MAYERHOFER. Ber. Chem. Gesell. **16**-1588-1885. — ⁽¹⁴³⁾ LEPICUS. Ber. Chem. Gesell. **21**-556-1888. — ⁽¹⁴⁴⁾ TROOST et HUTEFEUILLE. An. Ch. Ph.

liques du peroxyde hydraté, sous forme de précipité gélatineux, qui s'agglomère rapidement à chaud.

L'ammoniaque se comporte à la façon de la potasse. La présence d'acide tartrique empêche complètement la précipitation.

Les iodures alcalins y donnent un précipité brun, mélangé d'iode et d'iodure thalleux.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique ainsi que leurs sels n'ont pas précipité les solutions des sels thalliques.

Poids atomique. — Le poids atomique est de 204,1 (Clarke) ⁽¹²⁸⁾. Les premières déterminations sont dues à Crookes ⁽¹²⁹⁾. Le chiffre donné par ce savant était du reste très voisin du chiffre admis aujourd'hui, à la suite de nombreuses recherches. Les déterminations ont porté sur l'analyse du sulfate (Lamy), du chlorure, de l'iodure (Werther), du chromate thalleux et sur celle de l'oxyde thallique Tl_2O_2 ^(140 à 142, 118).

Valence. — Le thallium est un élément à valence impaire. Monovalent dans les sels thalleux, il est trivalent dans les sels thalliques (Lepsius) ⁽¹⁴⁵⁾.

Hydruure de thallium. — Contrairement au dire de Herapath ⁽²²⁾, le thallium ne fournit pas d'hydruure. Chauffé dans un courant d'hydrogène, vers 500°, le thallium n'absorbe qu'une très faible quantité de gaz sans donner de combinaison (Troost et Hautefeuille) ⁽¹⁴³⁾.

Fluorure thalleux TlF. — C'est le seul composé fluoré qui soit bien connu. On l'obtient cristallisé en octaèdres ou en cubo-octaèdres, sous forme d'une masse d'un blanc satiné, très éclatant, par l'action du gaz fluorhydrique sur le carbonate de thallium à la température du rouge-sombre (Kuhlmann) ⁽⁵²⁾.

En attaquant l'hydrate de protoxyde ou le carbonate de thallium par une solution d'acide fluorhydrique, on obtient une liqueur qui laisse, par évaporation, déposer des octaèdres incolores, consistant également en fluorure anhydre (Büchner) ⁽¹⁴³⁾.

Ce sel se différencie des chlorure, bromure et iodure correspondants en ce qu'il est facilement soluble dans l'eau, une partie de sel se dissout à 15° dans 1,25 partie d'eau. Il est insoluble dans l'alcool et l'ammoniaque liquéfié ⁽¹⁴⁶⁾. A l'air, il est stable. A la lumière, il se colore en violet. Chauffé, il fond, puis se volatilise.

Quoique ce sel soit très soluble, l'attaque du thallium par l'acide fluorhydrique dissous est longue.

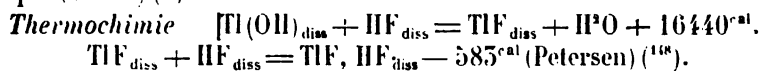
Fluorure thalleux hydraté. — En dissolvant du carbonate thalleux dans l'acide fluorhydrique, Kuhlmann ⁽⁵²⁾ a obtenu des cristaux prismatiques, probablement clinorhombiques, et qui seraient constitués

⁽⁵⁾ 2-275-1874. — ⁽¹⁴⁵⁾ BÜCHNER, J. prakt. Chem. 94-404-1865. — ⁽¹⁴⁶⁾ GORE, Proc. Roy. Soc. 24-140-1875. — ⁽¹⁴⁷⁾ ROSCOE, Chem. N. 14-217 et 242-1866. — ⁽¹⁴⁸⁾ PETERSEN, Z. f. Ch.

par un fluorure hydraté: Willm, dans des conditions analogues, a obtenu des tables hexagonales, qui chauffées, perdent comme le sel de Kuhlmann de l'eau et du gaz fluorhydrique⁽⁵²⁾.

Comme les solutions de ces sels ont une réaction acide, ils se comportent plutôt comme des fluorhydrates de fluorure que comme des fluorures (Roscoe)⁽¹¹⁷⁾.

Fluorhydrate de fluorure thalleux TlF.HF. — Il prend naissance dans les mêmes conditions que le fluorure, mais en opérant en présence d'un excès d'hydracide. Il cristallise en octaèdres très solubles dans l'eau, en donnant une solution à réaction acide. Chauffé à 100°, le sel reste inaltéré. A plus haute température, il perd du gaz fluorhydrique (Willm)⁽⁵⁹⁾.



Perfluorure de thallium. — En traitant du peroxyde par une solution d'acide fluorhydrique, ce peroxyde perd sa teinte brune et se transforme peu à peu en un corps vert olive, à peu près insoluble dans l'eau.

La précipitation du nitrate thallique par l'acide fluorhydrique donne un précipité de même aspect. Chauffé, ce perfluorure devient brun, puis fond en une masse orange, devenant blanche par refroidissement. Chauffé plus fortement, il se volatilise (Willm)⁽⁵⁹⁾.

PROTOCHLORURE DE THALLIUM TlCl^(149 à 153, 47, 65) = 259,55 (Tl: 85,20; Cl: 14,80)

Préparation. — Ce chlorure signalé dès les premiers travaux sur le thallium (Lamy), se forme par l'action directe du chlore sur le métal, mais le procédé le plus pratique pour le préparer consiste à précipiter un sel thalleux par l'acide chlorhydrique (Crookes, Willm).

Propriétés. — Le chlorure, obtenu par précipitation, constitue une matière blanche caillibottée, se rassemblant très rapidement en un précipité de cristaux cubiques^(55a) plus dense. Il paraît isodimorphe avec les sels de potassium. Le sel stable à l'air s'altère légèrement à la lumière. Il devient violet à la surface, se comportant à la façon du chlorure d'argent.

Chauffé, il fond vers 450°; puis, à température plus élevée, il se volatilise sans décomposition: PEb: 719-751°⁽¹⁵³⁾. Le sel fondu constitue un liquide jaunâtre, devenant blanc par refroidissement. Certains auteurs, cependant, ont observé, par fusion du sel, la formation d'un liquide brun se solidifiant en conservant sa couleur. Toutefois, le sel solide en masse cristalline redevient blanc après un certain temps:

$D_{\text{sel fondu}} = 7,02$. $D_{\text{vap}} = 7,45$ à 8,7, entre 850° et 1020° (Roscoe)⁽¹⁴⁹⁾.

Le chlorure est peu soluble dans l'eau, moins soluble encore en présence d'acide chlorhydrique. Il ne se dissout ni dans l'ammoniaque aqueuse, ni dans l'ammoniac liquéfié: 1^{lit} d'eau dissout, à 18°, 5^{gr},040

Chem. 4-584-1889. — (149) Roscoe. Ber. Chem. Gesell. 11-1196-1878. — (150) DITTE. C. R.

de sel. L'eau bouillante en dissout des quantités beaucoup plus considérables, et, par refroidissement, ces solutions laissent déposer le sel à l'état cristallisé. Il est insoluble dans l'alcool ^(150 et 151).

Les chlorurants, surtout en présence de l'eau, fournissent des chlorures supérieurs; les réducteurs le réduisent facilement à l'état métallique. Ainsi réagit, par exemple, le magnésium (Seubert et Schmidt) ⁽¹⁵²⁾; la réaction est la même qu'on opère par voie sèche ou par voie humide. L'aluminium donne rapidement aussi un dépôt de métal dans les dissolutions de chlorure (Cossa) ⁽¹⁵³⁾. La réduction par le charbon est très facile. Elle se produit par voie sèche qu'on opère ou non en présence de solvant (carbonate de soude) (Wöhler) ⁽¹⁵⁴⁾. Le chlorure thalleux se dissout dans un certain nombre de solutions de chlorures métalliques : il y a formation de sels doubles.

En présence des composés organiques, le chlorure de thallium peut réagir comme porteur d'halogène, à la façon du chlorure ferrique (Page) ⁽¹⁵⁴⁾; comme le chlorure ferrique, le chlorure de thallium réagit d'une façon catalytique, mais il entre aussi en réaction. En bromant, par exemple, du sulfure de carbone en présence de chlorure thalleux, celui-ci se retrouve, après bromuration, sous forme de bibromure Tl^2Br^4 ⁽¹⁵⁶⁾.

Thermochimie. — $Tl(OH)_{diss} + HCl_{aq} = TlCl_{diss} + H^2O + 15740^{cal}$
 $Tl + Cl = TlCl + 48600^{cal}$. Chaleur de dissolution : 10100^{cal} (Thomson) ⁽¹⁵⁷⁾.

Trichlorure de thallium $TlCl^3$ ^(159 à 165, 57, 53, 59). — L'étude de ce composé, signalé dans le premier mémoire de Lamy, a été reprise dans ces dernières années par différents chimistes. Le chlorure anhydre s'obtient par déshydratation du chlorure hydraté à $4H^2O$, en présence d'anhydride phosphorique ou de potasse. La déshydratation lente à la pression atmosphérique se fait plus rapidement dans le vide. Le chlorure commence à fondre, puis, après un temps variable, le produit liquide obtenu se solidifie à nouveau en une masse cristalline, d'apparence cornée et très hygrométrique. Contrairement aux données de certains auteurs ^(159, 160, 163), V. Thomas a pu, par le procédé ci-dessus indiqué, obtenir du chlorure absolument anhydre et correspondant à la formule $TlCl^3$ ⁽¹⁶³⁾. La déshydratation se fait sans perte de chlore.

On peut aussi, comme l'a indiqué R. J. Meyer, abandonner le chlorure étheré $TlCl^3 [C^2H^5]^2O$ sur l'acide sulfurique. PF: 25^0 ⁽¹⁶³⁾.

Le sel anhydre commence à perdre du chlore vers 40^0 , la décomposition est rapide vers 100^0 ⁽¹⁶⁵⁾. Exposé à l'air humide, le chlorure s'hy-

92-242-1881. — ⁽¹⁵¹⁾ KÖHLRAUSCH. Z. ph. Chem. 50-355-1904. — ⁽¹⁵²⁾ SEUBERT et SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 267-245-1892. — ⁽¹⁵³⁾ COSSA. Nuovo Cimento (2)-3-75-1870. — ⁽¹⁵⁴⁾ PAGE. An. Chem. Pharm. Lieb. 225-201-1884. — ⁽¹⁵⁵⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-250-1867. — ⁽¹⁵⁶⁾ V. THOMAS. Soc. Ch. (3)-27-480-1902. — ⁽¹⁵⁷⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. Leipzig. — ⁽¹⁵⁸⁾ CARNELLEY. J. Chem. Soc. 29-489-1876; 33-275-281-1878; 35-363-1879. — ⁽¹⁵⁹⁾ R. J. MEYER. Z. anorg. Chem. 24-521-1900. — ⁽¹⁶⁰⁾ CUSHMANN. Am. Chem. J. 24-222-1900; 26-505-1901. — ⁽¹⁶¹⁾ V. THOMAS. C. R. 134-545-1902. — ⁽¹⁶²⁾ V. THOMAS. C. R. 135-1051-1902. — ⁽¹⁶³⁾ R. J. MEYER. Z. anorg. Chem. 32-72-1902. — ⁽¹⁶⁴⁾ MAC GLENAGAN.

drate rapidement et fournit une solution sursaturée d'hydrate qui se prend spontanément en longues aiguilles incolores. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Le chlorure anhydre se combine à l'ammoniac gazeux avec dégagement de chaleur. L'absorption se produit à la température ordinaire (Willm) ⁽⁵⁰⁾. En opérant à basse température, dans l'ammoniac liquéfié, par exemple, on obtient une masse blanche insoluble ⁽¹⁶⁵⁾, correspondant à la formation d'un composé ammoniacal de formule $\text{TlCl}^3, 5\text{AzH}^3$.

Trichlorure de thallium hydraté $\text{TlCl}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate le mieux connu est le tétrahydrate. On l'obtient facilement en saturant de chlore une liqueur tenant en suspension du chlorure thalleux. En évaporant ces solutions au-dessous de 60° , jusqu'à consistance sirupeuse, et refroidissant ensuite le sirop obtenu, celui-ci se prend en une masse cristalline formé de longues aiguilles de tétrahydrate. PF: $56-57^\circ$ (V. Thomas) ⁽¹⁶²⁾ $45-45$ (R. J. Meyer). Les cristaux, d'après Cushmann ⁽¹⁶⁰⁾, sont orthorhombiques.

Chauffé progressivement, le sel fond et perd de l'eau. La déshydratation ne saurait être complète sans perte de chlore (Voyez *Chlorure anhydre*). Suivant Clenahan ⁽¹⁶⁴⁾, qui a étudié la vitesse de déshydratation dans l'air et dans une atmosphère de gaz chlorhydrique, cette déshydratation fournirait successivement un hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$, puis à $4\text{H}^2\text{O}$.

A l'air sec, le chlorure thallique est stable. Sa tension de dissociation est du même ordre que la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. A 17° , la tension est de $9^{\text{mm}},5$. La solubilité à 17° est de 86,2 pour 100. D_{17° de solution saturée = 1,85 (V. Thomas) ⁽¹⁶²⁾.

— $\text{TlCl}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, signalé pour la première par Werther ⁽⁵⁵⁾, s'obtient, d'après R. J. Meyer, en déshydratant le tétrahydrate à 55° , ou en abandonnant longtemps des solutions de chlorure dans un dessiccateur en présence d'acide sulfurique.

— $\text{TlCl}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — D'après Clenahan, cet hydrate se formerait en maintenant pendant trois jours le tétrahydrate sur du chlorure de calcium.

— $\text{TlCl}^3 \cdot 7,5\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate a été accidentellement obtenu par Werther en longues aiguilles déliquescentes.

Les solutions concentrées de trichlorure sont stables; par dilution, elles subissent une hydrolyse plus ou moins avancée. Les solutions très concentrées perdent du chlore par ébullition.

Traitées par de l'azotate d'argent, les solutions de chlorure thallique ne laissent précipiter à l'état de chlorure d'argent que les $2/5$ du chlore qu'elles renferment, ce qui tend à faire admettre pour le chlorure la formule $(\text{TlCl})\text{Cl}^2$. [R. J. Meyer ⁽¹⁶³⁾, Cushmann ⁽¹⁶⁰⁾].

Chlorhydrate de chlorure de thallium $\text{TlCl}^3 \cdot \text{HCl} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure hydraté. Il est en longues aiguilles très déliquescentes. Chauffé, il perd

Z. anorg. Chem. **42**-100-1904. — ⁽¹⁶⁸⁾ V. THOMAS. Note inédite. — ⁽¹⁶⁶⁾ CARL WIEGAND.

[V. THOMAS.]

de l'eau et de l'acide chlorhydrique en laissant un résidu de monohydrate, puis, à plus haute température, un résidu de chlorure anhydre impur (Clenahan) ⁽¹⁶⁴⁾. Le gaz chlorhydrique sec est sans action sur le chlorure anhydre ⁽¹⁶⁵⁾.

Chlorures intermédiaires de thallium. — Ces composés sont considérés, le plus souvent, comme des chlorothalates thalleux.

— $TlCl^3 \cdot 5TlCl [Tl^2Cl^3]$. — Ce composé se forme par l'action ménagée du chlore sur le chlorure thalleux en présence de l'eau. Ce sont des lamelles jaune citron ($D = 5,9$) qui prennent naissance dans un grand nombre de circonstances et en particulier dans la réduction ménagée des chlorures supérieurs. Le sel est plus soluble dans l'eau que le protochlorure. Le gaz ammoniac le brunit; à une température plus élevée, il donne du chlorure d'ammonium, du chlorure thalleux et de l'azote [Lamy, Crookes et Church, Werther, Hebbeling, Meyer, Carl Wiegand ⁽¹⁶⁶⁾].

Il semble, du reste, qu'on puisse obtenir toute une série de composés correspondant à une composition comprise entre les limites $TlCl$ et Tl^2Cl^3 .

— $TlCl^3 \cdot TlCl [Tl^2Cl^4]$. — Ce composé se produit par l'action du chlore sur le thallium à une température assez élevée pour maintenir la masse bien fluide (Lamy). C'est un composé d'un jaune pâle, hygroscopique qui, au contact de l'eau, se dédouble en Tl^2Cl^3 et $TlCl^3$. Aussi ne peut-on pas l'obtenir facilement par voie humide.

Ce corps prend encore naissance, d'une façon très régulière, en décomposant, sous l'action de la chaleur, le trichlorure anhydre ou hydraté. Le chlore liquide ne le dissout pas. Son existence chimique, contestée par certains auteurs, ne peut être mise en doute ⁽¹⁶⁵⁾.

Chlorures de thallium ammoniacaux $TlCl^3 \cdot 5AzH^3$. — Ce composé, d'après Willm ⁽⁵⁹⁾, s'obtient par voie humide en ajoutant de l'ammoniac à une solution renfermant un mélange de chlorure thallique et de chlorure d'ammonium. Il se forme encore par l'action du gaz ammoniac sec sur le *trichlorure desséché*. C'est une poudre blanche décomposable par l'eau et que l'acide chlorhydrique transforme en chlorure double.

— $TlCl^3 \cdot 5AzH^3$. — C'est le produit qu'on obtient très régulièrement par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure anhydre à la température ordinaire (D. Gauthier).

Bromure thalleux $TlBr$. — Il s'obtient dans les mêmes conditions que le chlorure. Il est plus lourd que lui, sa couleur est légèrement jaunâtre. Il fond vers 460° ⁽¹⁶⁸⁾ en un liquide jaune foncé qui se solidifie en une masse opaque jaune clair. $D = 7,54$ à $21^{\circ},7$ (Keck) ⁽¹⁶⁸⁾. Un litre d'eau dissout, à 18° , $0^{\text{gr}},420$ de sel. Sa solubilité à chaud est plus grande, mais toujours inférieure à celle du protochlorure (Köhlrausch) ⁽¹⁵¹⁾.

Inaugural Dissertation. Berlin, 1899. — ⁽¹⁶⁷⁾ SUBBOROUGH. J. Chem. Soc. 59-657-1891. — ⁽¹⁶⁸⁾ KECK. Am. Chem. J. 5-240-1884. — ⁽¹⁶⁹⁾ V. THOMAS. C. R. 135-1208-1902. — ⁽¹⁷⁰⁾ V. THOMAS.

Tribromure de thallium $TlBr^3 + aq.$ — En concentrant dans le vide une dissolution de bromure de thallium additionnée d'un excès de brome, R. J. Meyer a obtenu de fines aiguilles jaunes; mais celles-ci se décomposent très rapidement. Les aiguilles correspondraient à la formule d'un monohydrate $TlBr^3 \cdot H^2O$ ⁽¹⁵⁹⁾.

En concentrant les solutions de tribromure à une douce chaleur, on obtient, comme pour le chlorure, des liqueurs sirupeuses qui, par refroidissement, abandonnent de longues aiguilles à peine teintées en jaune et qui constituent un tétrahydrate $TlBr^3 \cdot 4H^2O$ ⁽¹⁶¹⁾.

Ce tétrahydrate est stable à l'air, mais ne peut être déshydraté sans perte de brome. Dans le vide, comme sous l'action de la chaleur, le résidu de la décomposition est formé par du dibromure $TlBr^2$. Le départ du brome est déjà sensible vers 50° (V. Thomas) ⁽¹⁶¹⁾.

En traitant par du gaz bromhydrique le trichlorure anhydre à basse température, vers -40° , on observe une absorption de gaz. Cette absorption de gaz conduit sans aucun doute à la formation de composés bromés du type TlX^3 , car lorsqu'on laisse la température s'élever, la matière obtenue se décompose avec dégagement de brome ⁽¹⁶⁵⁾.

Bromhydrate de bromure de thallium $TlBr^3 + HBr + nAq.$ — Le bromure hydraté absorbe énergiquement l'acide bromhydrique en se liquéfiant. L'absorption correspond exactement à celle exigée par la formule $TlBr^3 \cdot HBr + nAq$ ⁽¹⁶¹⁾.

Bromures intermédiaires de thallium $TlBr^3 \cdot 5TlBr [Tl^3Br^5]$. — Il se forme dans les mêmes conditions que le sesquichlorure. Le procédé de préparation le plus simple consiste à précipiter par le bromure de potassium un mélange de sel thalleux et de sel thallique. Il est en lamelles rouges hexagonales que l'eau en excès décompose avec séparation de bromure thalleux. Chauffé progressivement, il devient noir, jaune, puis brun; finalement il fond, puis, à température suffisamment élevée, il se sublime en même temps qu'il perd du brome (Willm).

— $TlBr^3 \cdot TlBr [Tl^3Br^4]$. — Ce composé, signalé par Willm, se forme chaque fois qu'on réduit un sel thallique par une petite quantité de sel thalleux. On obtient ainsi une solution d'où le sel se dépose en longues aiguilles jaunes. Le meilleur procédé de préparation consiste à opérer la bromuration du bromure thalleux par voix sèche. Dans ce cas, en effet, la bromuration s'arrête toujours au dibromure. Il en est de même lorsqu'on bromure le protobromure en présence de solvants organiques, ou de sulfure de carbone, par exemple. Le chlorure thalleux, traité par un excès de brome en présence de sulfure de carbone sec, donne aussi du dibromure (V. Thomas) ⁽¹⁵⁶⁾.

Chauffé, le dibromure fond, puis se détruit. Les réducteurs le décomposent facilement. Le gaz sulfureux, par exemple, le réduit en présence de l'eau à l'état de bromure thalleux.

B. Soc. Ch. (5.-27-475-1902; B. Soc. Scient. et Médicale de l'Ouest 10-12-1901. —

[V. THOMAS.]

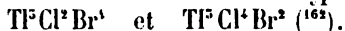
Bromure de thallium ammoniacal $\text{TlBr}^3 \cdot 5\text{AzIF}^2$. — C'est une poudre blanche obtenue comme le chlorure correspondant (Willm) ⁽⁵⁹⁾.

Chlorobromures thalliques. — Ils ont été étudiés par V. Thomas ⁽⁶⁹⁾. Ils s'obtiennent soit par l'action ménagée du chlore sur le bromure thalleux, soit par l'action du brome sur le chlorure thalleux. En opérant, comme il a été dit, aux bromure et chlorure thalliques, on peut obtenir les deux composés $\text{TlClBr}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{TlClBr}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, tout à fait analogues aux sels chlorés et bromés correspondants. Comme ces derniers, ils fixent les hydracides. L'absorption d'hydracide correspond à la formation des composés :

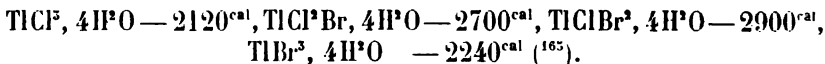


En présence d'un excès de gaz bromhydrique, le déplacement de l'acide chlorhydrique se fait d'une façon complète : tous ces composés conduisent par suite au bromhydrate de bromure ⁽⁶⁴⁾.

Ces chlorobromures semblent se comporter à la façon de composés définis et non de mélanges isomorphiques. Lorsqu'on cherche à les déshydrater, ils se transforment en combinaisons du type Tl^2X^6 , à savoir :



Leur existence chimique semble aussi démontrée par des recherches thermochimiques; les chaleurs de dissolution de ces différents composés ont été trouvées de :



Chlorobromures de thallium du type Tl^4X^6 . — On en a décrit un grand nombre. Cushman a même signalé la stéréoisomérisie possible de ces différents chlorobromures; malheureusement, l'existence de ces composés n'a pu être jusqu'ici démontrée d'une façon indubitable.

Ont été signalés les composés suivants ^(66, 66, 69) :



Tous ces composés sont susceptibles de se former par l'action du brome sur le chlorure thalleux, ou par l'action du chlore sur le bromure thalleux, par voie humide. La réduction des persels par un composé halogéné thalleux, la décomposition par l'eau des chlorobromures du type $[\text{TlX}^2]^n$ conduisent aussi aux mêmes composés.

Tous ces composés sont bien cristallisés en lamelles ou en aiguilles. Les cristaux sont d'un jaune orangé plus ou moins foncé, et deviennent d'un rouge intense dès qu'on les chauffe. Le changement de coloration apparaît déjà vers 55° . Par refroidissement, réapparaît, plus ou moins rapidement, la couleur orangée primitive ⁽⁷⁰⁾.

Chlorobromures de thallium du type Tl^2X^6 . — Ceux-ci s'obtiennent par décomposition dans le vide ou sous l'action de la chaleur des chlorobromures thalliques. En évaporant dans le vide les solutions de ces

⁽⁷¹⁾ V. THOMAS. C. R. 131-392-1900; 132-1487-1900. — ⁽⁷²⁾ LONG. Z. anal. Chem. 30-

chlorobromures, on obtient les mêmes composés. Ont été signalées les combinaisons :

— $Tl^2Cl^2Br^4$. — Il cristallise en petits prismes transparents d'apparence orthorhombique de couleur jaune soufre. Chauffé vers 150° , il fonce légèrement de couleur. A 165° , il fond en un liquide jaune, paraissant éprouver une légère décomposition. Chauffé plus haut, il perd des quantités notables de brome; vers 360° , il se transforme en un composé du type $[Tl^2X^2]^n$.

— $Tl^2Cl^4Br^2$. — Ce chlorobromure s'obtient par décomposition du chlorobromure $TlCl^2Br$. Il est analogue au précédent (V. Thomas) ⁽¹⁷¹⁾.

Chlorobromures de thallium du type $Tl^2X^4 = [TlX^2]^2$. — Le seul composé signalé est le chlorobromure $Tl^2Cl^2Br^2$. On l'obtient par voie sèche, en chauffant du chlorure thalleux avec du brome ⁽¹⁵⁶⁾.

La formation des chlorobromures par voie humide est intéressante, car elle met en lumière le processus de la transformation des sels thalleux en sels thalliques. Il semble que, dans une première phase, il y ait formation d'un composé d'addition normal TlX^2 , et que c'est ce composé qui, par réduction ultérieure, au moyen du sel thalleux employé en excès, fournit les nombreux chlorobromures intermédiaires.

IODURE THALLEUX $TlI = 550,95$ (Tl : 61,67; I : 58,55)

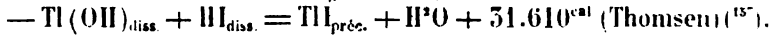
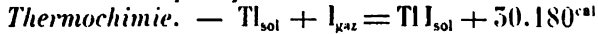
Il se forme par la combinaison directe des éléments (Lamy) ⁽⁴⁷⁾. On l'obtient par précipitation d'un sel thalleux par l'iodure de potassium. C'est un composé jaune susceptible de cristalliser en petites lamelles miroitantes rappelant tout à fait l'iodure de plomb. Il s'en distingue par une solubilité beaucoup plus petite; sa solubilité est de $1/17\ 000$. Il est encore plus insoluble dans l'alcool concentré; dans les solutions d'iodure de potassium au $1/10$, son insolubilité est à peu près complète. Par contre, il est un peu plus soluble dans l'eau ammoniacale, soluble aussi, mais en quantité beaucoup plus grande, dans les solutions de potasse ^(172, 173, 151, 119). Il est insoluble dans l'iodure de méthylène (Retgers) ⁽¹⁷⁴⁾.

Au moment où il se précipite, il possède souvent une couleur verdâtre, mais après un temps suffisant, sa coloration passe toujours au jaune. L'iodure, maintenu au contact de l'eau et exposé aux rayons du soleil, se colore superficiellement en vert. Chauffé, l'iodure jaune probablement rhombique, se transforme en iodure rouge cubique. Le point de transformation est de 168° . Le phénomène a été récemment étudié par Gernez ⁽¹⁷⁵⁾, et est de tout point comparable à celui observé avec l'iodure de mercure ^(135a). $D_{\text{sel précipité}} = 7.072$ à $15^\circ, 5$. $D_{\text{sel fondu}} = 7.097$ ⁽¹⁷⁶⁾. PF : $459-446^\circ$ ⁽¹⁵⁸⁾

Chauffé fortement, l'iodure se volatilise en subissant, d'après Crookes, une décomposition partielle. P. Eb : $806^\circ-814^\circ$ ⁽¹⁷⁷⁾. L'iodure résiste très

545-1891. — ⁽¹⁷³⁾ ERDMANN. Inaug. Dissert. Giessen. — ⁽¹⁷⁴⁾ RETGERS. Z. anorg. Chem. 3-346-1895. — ⁽¹⁷⁵⁾ GERNEZ. C. R. 138-1695 et 139-278-1904. — ⁽¹⁷⁶⁾ TWITCHELL.

bien à l'action des acides et des alcalis. L'acide azotique étendu ne l'attaque qu'à chaud; avec l'acide concentré, l'attaque se produit à froid. D'après Willm, l'eau régale, le chlore le dissolvent sans mise en liberté d'iode. Les réducteurs le décomposent facilement : la fusion avec le cyanure de potassium, par exemple, donne du thallium métallique. L'oxygène ne le décompose pas.



Iodure thallique ThI^3 . — Ce composé est peu stable. Lorsqu'on précipite un sel thallique par de l'iodure de potassium, l'iodure thallique se décompose immédiatement en iode et iodure thalleux.

On l'obtient bien cristallisé en faisant réagir l'iode sur l'iodure thalleux en présence d'alcool ou d'éther (Nicklès) ⁽¹⁷⁸⁻¹⁷⁹⁾. Par évaporation des solutions, on obtient de gros cristaux orthorhombiques isomorphes des sels de cæsium et de rubidium correspondants. La chaleur de formation de l'iodure thallique en présence de l'eau serait, d'après Thomsen, de 10 820^{cal}.

Iodures intermédiaires de thallium. — Le plus anciennement décrit est l'iodure ThI^4 , signalé pour la première fois par Streckker ⁽¹⁸⁰⁾ et étudié depuis par Jörgensen ⁽¹⁸¹⁾. Il cristallise en tables rhombiques d'un noir gris. On peut l'obtenir en dissolvant l'iodure thalleux dans l'acide iodhydrique chargé d'iode, et évaporant la solution vers 70°.

Le produit, formé dans l'action de l'iode sur l'iodure thalleux en présence d'éther ou d'alcool (voyez ci-dessus), et lavé, à l'éther ou à l'alcool, jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus, correspond aussi à la formule ThI^4 . Cet iodure est insoluble dans l'eau. Par ébullition avec de l'alcool, il perd de l'iode et laisse un résidu d'iodure thalleux. L'iodure de potassium, en solution, lui enlève de l'iode.

— ThI^3F . — Cet iodure a été signalé par Knösel ⁽¹⁸²⁾.

Combinaisons du thallium avec l'oxygène et les corps de la deuxième famille. — Le thallium se combine à l'oxygène pour former deux oxydes salifiables; le protoxyde, Th^2O , est soluble dans l'eau. Il s'y combine en donnant un hydrate très soluble également et susceptible de donner des sels dont l'allure générale est celle des sels alcalins. Quant au peroxyde Th^2O^3 , il est insoluble dans l'eau, mais fournit avec les acides des sels bien cristallisés dont un grand nombre rappellent par leurs propriétés les sels de bismuth ou les sels d'or.

Protoxyde de thallium Th^2O . — Cet oxyde se forme par l'oxydation du métal à l'air. Toutefois, lorsque l'oxydation se produit entre le

Am. Chem. J. 5-240-1884. — ⁽¹⁷⁷⁾ CARNELLY et WILLIAM. J. Chem. Soc. 33-281-1878. — ⁽¹⁷⁸⁾ NICKLÈS. J. Pharm. Ch. (4)-1-22-1865. — ⁽¹⁷⁹⁾ WELLS et PENFIELD. Z. anorg. Chem. 6-512-1894. — ⁽¹⁸⁰⁾ STRECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 135-207-1865. — ⁽¹⁸¹⁾ JÖRGENSEN.

rouge sombre et le rouge vif, elle conduit non plus au protoxyde, mais au peroxyde. On le prépare en déshydratant l'oxyde hydraté à 100° (Lamy). C'est une poudre noire rougeâtre qui attire l'humidité atmosphérique et se transforme en hydrate jaune. Chauffé, il fond au voisinage de 300°; si l'on effectue la fusion dans un vase de verre, celui-ci est rapidement attaqué, en même temps qu'il se forme un silicate⁽⁴⁷⁾. L'hydrogène ne le réduit que difficilement. La réduction est plus facile avec l'oxyde de carbone⁽¹⁸³⁻¹⁸⁴⁾. Les halogènes l'attaquent avec formation de chlorure, bromure et iode et mise en liberté d'oxygène. L'oxyde est très rapidement décomposé par le fluorure de silicium. La réaction est complète après 6 heures à 360°-370° (Raüter)⁽¹⁸⁵⁾.

L'oxyde thalleux se dissout dans l'alcool absolu en donnant l'alcool thallique C^2H^2TlO , liquide très réfringent de densité 5,5 (Lamy). Ce liquide est décomposé par l'eau en alcool éthylique et oxyde hydraté.

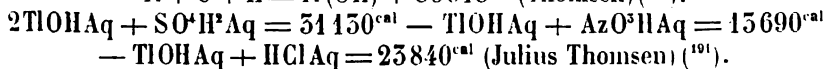
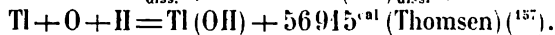
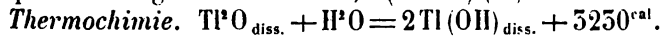
Hydrate de protoxyde de thallium $Tl(OH)$. — Il prend naissance, comme l'oxyde anhydre, mais en opérant en présence de l'eau. L'oxydation est déjà rapide à 100°.

On peut le préparer par double décomposition (sulfate thalleux et eau de baryte (Lamy) ou oxalate thalleux et chaux). La solution fournit à l'évaporation des cristaux d'oxyde, toujours mêlé de carbonate, si l'on a opéré en présence de l'air⁽¹⁸⁷⁾.

Willm⁽⁵⁹⁾ a pu obtenir, accidentellement, deux cristaux volumineux, exempts de gaz carbonique, appartenant au système rhomboïdal et de formule $Tl(OH) + H^2O$. Le plus souvent cependant l'hydrate se dépose en longues aiguilles jaunâtres dont la composition n'a pas été déterminée.

Cet hydrate absorbe très rapidement le gaz carbonique. Sous l'action d'une faible élévation de température ou même à la température ordinaire dans le vide, l'hydrate noircit en devenant anhydre (Lamy)^(47, 187). Les solutions ont une réaction fortement alcaline et attaquent la porcelaine; elles précipitent les sels de cuivre, de zinc et d'aluminium, et donnent, avec l'hydrogène sulfuré, du sulfure de thallium. L'hydrate se dissout bien dans l'alcool.

L'oxyde de thallium hydraté se transforme en oxyde thallique brun en présence d'ozone. La réaction, mentionnée par plusieurs auteurs, a été proposée pour la recherche de l'ozone⁽¹⁷⁸⁻¹⁸⁹⁾. L'abaissement moléculaire du point de congélation est de 55,1 (Raoult)⁽¹⁹⁰⁾.



J. prakt. Chem. (2)-6-82-1875. — (188) KNÜSEL. Ber. Chem. Gesell. 7-576 et 895-1874. — (185) FLEMING. Jenaische Zeit. f. med. und Naturw 4-55-1868. — (184) WINGLER. Ber. Chem. Gesell. 23-788-1890. — (183) RAÜTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 270-249-1892. — (186) BÖTTGER. Polyt. J. Dingler 197-579-1870. — (187) CARNELLEY et WALKER. J. Chem. Soc. 53-59-1888. — (189) SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 101-521-1867. — (189) LAMY. B. Soc. Ch. (2)-11-210-1869. — (190) RAULT. C. R. 97-941-1885. — (191) THOMSEN. An. Ph. Chem.

OXYDE THALLIQUE $Tl^2O^5 = 456,2$ (Tl : 89,48 ; O : 40,52)

Cet oxyde se produit directement en oxydant le métal à l'air entre le rouge sombre et le rouge vif. Il s'obtient facilement par la décomposition de l'oxyde hydraté. Cette déshydratation se produit déjà à 100° [Strecker⁽¹⁸⁶⁾, Carnegie⁽²⁰⁰⁾]. La formation anodique du peroxyde anhydre a été observée par différents auteurs, entre autres, par Wöhler^(263, 1234).

Pour l'obtenir bien cristallisé, on peut décomposer le sulfate, le nitrate ou le chromate en présence de 5 à 6 fois leur poids de potasse au rouge sombre⁽²³⁵⁾; ou, ce qui est plus simple encore, décomposer simplement le nitrate sous l'action de la chaleur⁽²⁰⁶⁾. L'oxyde se présente alors au microscope avec l'aspect des cristaux d'oligiste. Toutefois les tentatives faites pour obtenir des cristaux mixtes ont échoué. L'oxyde a une densité bien supérieure à celle indiquée par Lepierre et Lachaud. Au lieu du chiffre 5,56 donné par ces chimistes, V. Thomas⁽²⁰⁶⁾ a trouvé un chiffre légèrement inférieur à 10 (9,9).

Chauffé, l'oxyde thallique ne fond qu'à une température élevée. PF: 759° ⁽²⁰⁷⁾; mais bien au-dessous de cette température, l'oxyde paraît se volatiliser. Dans un grand nombre de réactions, il tend à perdre de l'oxygène. Il réagit par suite souvent à la façon d'un oxydant. C'est ainsi que Böttger a mentionné qu'un mélange de cet oxyde avec du soufre ou du pentasulfure d'antimoine prend feu par friction⁽²⁰⁸⁾.

Hydrate d'oxyde thallique Tl^2O^5, H^2O ^(202 a). — Cet hydrate, qui est brun et non noir comme l'oxyde anhydre, se précipite par voie humide chaque fois qu'on mélange un sel thallique et un alcali fixe. L'ammoniaque donne un précipité analogue.

On peut le préparer facilement en oxydant une solution alcaline de chlorure thalleux par le chlore (Willm)⁽⁵⁵⁾ Strecker⁽¹⁸⁶⁾.

L'oxydation de l'hydrate thalleux par l'oxygène humide, et l'oxydation anodique des solutions neutres ou alcalines de sels thalleux fournissent encore de l'hydrate thallique (Böttger)^(205, 203 a, 204).

L'hydrate constitue une poudre brune ou de petites houppes brillantes devenant très facilement anhydres sous l'action de la chaleur (100°). Le phénomène est du reste plus complexe, car, déjà à la température de déshydratation, l'oxyde perdrait, d'après certains auteurs, de l'eau et de

Pogg. **143-554** et 497-1871 et *Termokemiske Resultater*. Copenhague. 265-1905. — ⁽¹⁹²⁾ LAMY. C. R. **57-442-1865**. — ⁽¹⁹⁵⁾ ANTONIO CURCI. *An. Ch. Farm.* **22-481-1895**. — ⁽¹⁹⁴⁾ PAULET. C. R. **57-494-1865**. — ⁽¹⁹⁸⁾ GRANDEAU. *Inst.* 555-1865. — ⁽¹⁹⁶⁾ WERTHER. *J. prakt. Chem.* **400-491-1867**. — ⁽¹⁹⁷⁾ HERBERLING. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **134-11-1865**. — ⁽¹⁹⁸⁾ RAMMELSBURG. *An. Ph. Chem. Pogg.* **146-596-1872**. — ⁽¹⁹⁹⁾ J. BLAKE. C. R. **44-57-1890**. — ⁽²⁰⁰⁾ CARNEGIE. *Chem. N.* **60-115-1889**. — ^(200 a) FAKTOR. *Chem. Centr. Bl.* **76-1-1524-1905**. — ⁽²⁰¹⁾ ROSS. *Berg. Hütt. Zeit.* **40-459-1882**. — ⁽²⁰²⁾ SORBY. *Chem. N.* **19-309-1869**. — ^(202 a) BIRNBAUM. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **138-155-1869**. — ⁽²⁰⁵⁾ BÖTTGER. *J. prakt. Chem.* **90-27-1865**. — ^(203 a) FLEHMING. *Jahresb.* 251-1868. — ⁽²⁰⁴⁾ LORENZ. *Z. anorg. Chem.* **12-459-1896**. — ⁽²⁰⁵⁾ LEPIERRE et LACHAUD. C. R. **113-196-1891**. — ⁽²⁰⁶⁾ V. THOMAS. C. R. **138-1697-1904**. — ⁽²⁰⁷⁾ CARNELLEY et O'SHEA. *J. Chem. Soc.* **45-409-1884**. — ⁽²⁰⁸⁾ BÖTTGER. *Chem. Centr. Bl.* 571-1874. —

l'oxygène en même temps que le protoxyde formé se carbonaterait au contact de l'air (²⁰⁹ et ²⁰⁹).

L'oxyde est insoluble dans l'eau et les alcalis. Fraichement précipité, il se dissout bien dans les acides; lorsqu'il a été desséché, la dissolution est accompagnée d'une réduction partielle: l'acide chlorhydrique, dans ces conditions, donne du chlore, de l'acide sulfurique et de l'oxygène (Lamy)⁽⁴⁷⁾.

Tous les agents réducteurs fournissent du protoxyde; en présence d'acide, on obtient le sel thalleux correspondant. L'eau oxygénée produit catalytiquement la même réaction (²⁰⁹ et ²¹⁶⁻²¹⁷).

— $Tl(OH)^3$ — $[Tl^2O^3 \cdot 3H^2O]$. — En chauffant de l'oxyde thallique avec de la potasse fondue, celle-ci dissout une petite quantité d'oxyde avec formation probable de thallite de potasse, mais le sel est peu stable. Si, après refroidissement, on reprend la masse fondue par l'eau, on obtient de l'hydrate thallique ordinaire; si l'on prolonge la chauffe, il se forme, par traitement à l'eau, des lamelles cristallines de formule $Tl(OH)^3$. Ces lamelles très stables ne perdent pas d'eau même à 500° (Carnegie)⁽²⁰⁰⁾.

D'après Marshall, la décomposition hydrolytique des sels thalliques (sulfate, par exemple) donne un précipité de même composition (²¹⁰).

Oxyde thallique ammoniacal $Tl^2O^3 \cdot 6AzH^3$. — Cette combinaison a été décrite par Carstanjen.

Oxyde de thallium $2Tl^2O^3 \cdot 5Tl^2O$ — Wyruboff a observé la formation de cet oxyde en abandonnant du thallium au contact de l'eau. C'est une substance noire cristalline, soluble dans l'eau en donnant une liqueur alcaline (²¹¹).

Acide thallique. — Le soi-disant acide thallique, signalé par Carstanjen et Piccini n'existe pas. La coloration violette observée par ces chimistes doit être attribuée à la présence d'une petite quantité de manganèse (^{212 à 214}).

Chlorate de thallium ClO^3Tl . — On peut le préparer, soit par double décomposition [$AzO^3Tl + ClO^3K$ ou $SO^4H^2 + (ClO^3)^2Ba$], soit par dissolution directe du métal dans l'acide [Crookes, Muir (^{37, 215})]. Par cristallisation, la liqueur abandonne le chlorate sous forme de longues aiguilles.

Muir l'a obtenu par évaporation de ses solutions sous forme d'une poudre microcristalline; $D = 5,5047$. Le sel, peu soluble dans l'eau froide, [3,92 p. 100 à 20°] se dissout bien à chaud [57,31 p. 100 à 100°].

Ses solutions ne sont pas stables; chauffées, elles dégagent des composés oxygénés du chlore, et la liqueur obtenue fournit, par évaporation à consistance sirupeuse, des cristaux de perchlorate $ClO^4Tl + 4,5H^2O$.

Le chlorate fournit des cristaux mixtes avec le sel de potassium correspondant (Roozeboom)⁽²¹⁶⁾. Il y a isomorphisme, ou mieux isodimorphisme (^{233^a}).

⁽²⁰⁰⁾ WELTZIEN, C. R. 62-642-1866. — ⁽²¹⁰⁾ MARSHALL, Proc. Roy. Soc. Edimb. 22-546-1899.
— ⁽²¹¹⁾ WYRUBOFF, B. Soc. Min. 12-556-1889. — ⁽²¹²⁾ CARSTANJEN, J. prakt. Chem. 101-

Perchlorate de thallium ClO_4Tl . — Ce sel, qui est en cristaux rhombiques brillants et non déliquescents, s'obtient par dissolution du métal dans l'acide perchlorique, ou plus simplement par double décomposition [$\text{SO}_4\text{Tl}^2 + (\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$]; $D_{17,5} = 4,844$. Il est isomorphe des sel-correspondants de potassium et d'ammonium ⁽²¹⁹⁾, [Roscoe, Stortebeker ⁽²²⁰⁾].

La solubilité, dans l'eau froide, est faible (10 pour 100 à 15°); elle est beaucoup plus grande à chaud (166,6 pour 100 à 100°). Il est peu soluble dans l'alcool. Chauffé au-dessus de 500°, le sel noircit en même temps que se volatilise du chlorure de thallium. $\text{PF} = 501^\circ$ ⁽²⁰⁷⁾.

— $\text{ClO}_4\text{Tl} + 1,5\text{H}_2\text{O}$. — Ce sel est en cristaux décomposables par l'eau et l'alcool avec dépôt de sesquioxyde. Il représente, par suite, du moins d'une façon très vraisemblable, non pas un perchlorate thalleux $\text{ClO}_7 \cdot \text{Tl}^2\text{O}$, mais un chlorate thallique $\text{ClO}_3 \cdot \text{Tl}^2\text{O}^2$ hydraté ^(28, 39).

Bromate de thallium BrO_3Tl . — Ce sel s'obtient par dissolution dans l'acide bromique du carbonate ou du nitrate thalleux ^(220, 221). Il est en petites aiguilles blanches, opaques, facilement solubles dans l'eau et les acides dilués. Le sel préparé à 60-70° est anhydre. Chauffé à 100°, il devient rouge, puis noir. Le résidu consiste sans doute en peroxyde. Chauffé à 150°, il détone.

Iodate thalleux $(\text{IO}_3)_2\text{Tl}$ ^(220 à 222). — Il se forme chaque fois qu'on mélange une solution d'un composé thalleux avec de l'acide iodique ou un iodate alcalin. Le sel se présente en général sous forme de belles aiguilles très peu solubles dans l'eau et les acides, insolubles dans l'alcool. A 150°, il n'est pas altéré; à température plus élevée, il fond en une masse brune avec perte d'iode et d'oxygène; en même temps de l'iodure se sublime. Le résidu est constitué par de l'oxyde thallique.

L'ammoniac gazeux le décompose sous l'action de la chaleur; il y a mise en liberté d'iode et d'oxygène. Le résidu est de l'oxyde thallique.

Ditte, en opérant avec des solutions de nitrate thalleux et d'iodate alcalin de concentration moyenne et en milieu azotique, a obtenu, par cristallisation au-dessous de 50°, un hydrate $\text{IO}_3\text{Tl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Iodate thallique. — $2(\text{IO}_3)_2\text{Tl} + 5\text{H}_2\text{O}$. — On l'obtient en chauffant du peroxyde hydraté avec de l'acide iodique. C'est un composé brun gris cristallisé, stable au contact de l'eau, difficilement soluble dans l'acide azotique et que les alcalis décomposent rapidement.

— $2\text{I}^2\text{O}_5 \cdot \text{H}^2\text{O}^2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. — En faisant bouillir une solution d'iodate thalleux avec un excès d'acide iodique, de l'iode se dégage, et la liqueur laisse déposer des paillettes cristallines et brillantes perdant faci-

55-1867. — ⁽²¹⁵⁾ PICCINI. Gazzet. Ch. ital. 17-450-1887. — ⁽²¹⁶⁾ LEPSIUS. Chem. Centr. Bl. (1)-694-1891. — ⁽²¹⁷⁾ MEYER. J. Chem. Soc. 29-857-1876. — ⁽²¹⁸⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 93-55-1864. — ⁽²¹⁹⁾ SCHÖNE. An. Chem. Pharm. Lieb. 196-58-1879. — ⁽²²⁰⁾ ROZHNICOV. Z. ph. Chem. 8-504-1891. — ⁽²²¹⁾ ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-127-1867; J. Chem. Soc. (2)-4-504-1866. — ⁽²²²⁾ ÖETTINGER. Sur les combinaisons du thallium. Berlin.

lement leur eau vers 190°. Les paillettes sont solubles dans l'acide sulfurique étendu et chaud. L'acide chlorhydrique les décompose à froid avec dégagement de chlore, mais sans précipitation de chlorure.

D'après Ditte, ce même iodate prend naissance par l'action de l'acide iodique sur le sesquioxyde.

Periodate thalleux. — C'est un précipité blanc qu'on obtient soit à partir de l'hydrate et de l'acide periodique, soit par double décomposition entre un sel de thallium et le periodate $\text{I}^2\text{O}^9\text{K}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Par dessiccation, le précipité devient rapidement jaune, puis rouge. Vis-à-vis des acides, il se comporte comme un mélange d'iodates thallique et thalleux.

Periodate thallique $5\text{TI}^2\text{O}^5 \cdot \text{I}^2\text{O}^7 \cdot 30\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare par l'action de l'hydrate thallique sur l'acide periodique. C'est une poudre d'un jaune brun insoluble, décomposable par les alcalis.

Protosulfure de thallium TI^2S . — Obtenu par la précipitation d'une solution neutre ou alcaline d'un sel thalleux par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium, il constitue un précipité noir amorphe s'agglomérant facilement à l'ébullition, très facilement altérable à l'air, avec formation de sulfate (Lamy).

Si l'on effectue la précipitation par l'hydrogène sulfuré en présence d'une trace d'acide sulfurique, on obtient un sulfure cristallisé en petites lamelles d'un bleu noir qui, vues au microscope, se présentent sous forme de tétraèdres, stables à l'air (Hebberling).

Le sulfure amorphe se transforme du reste facilement en sulfure cristallisé par chauffage à 150°-200°, pendant plusieurs heures, avec un grand excès de sulfure incolore d'ammonium ⁽²²³⁾. Chauffé progressivement, le sulfure fond et se transforme en une masse cristalline assez dure ; $D = 8$ (Lamy). A la température du four électrique, cette masse perd la totalité de son soufre ⁽²²⁴⁾. Le sulfure de thallium est insoluble dans le sulfure d'ammonium, les alcalis caustiques ou carbonatés, et le cyanure de potassium. Les acides, à l'exception de l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement. Winssinger ⁽²²⁵⁾ a obtenu le sulfure colloïdal dans les mêmes conditions que le sulfure de bismuth.

Thermochimie. — $\text{TI}^2 + \text{S} = \text{TI}^2\text{S} + 21\,660^{\text{cal}}$; $\text{TI}^2\text{O}_{\text{diss}} + \text{H}^2\text{S}_{\text{diss}} = \text{TI}^2\text{S} + \text{aq} + 58\,460^{\text{cal}}$ (Thomsen ⁽²²²⁾).

Sesquisulfure de thallium TI^2S^2 . — Les sels thalliques précipitent par l'hydrogène sulfuré vraisemblablement un sulfure thallique très instable, se dédoublant très rapidement en soufre et sulfure thalleux. D'après Strecker, l'oxyde thallique en solution ammoniacale, fournit un précipité brun très facilement fusible sous l'eau en un culot métallique, constitué probablement de sesquisulfure ⁽¹⁸⁰⁾.

1864. — ⁽²²¹⁾ DITTE. An. Ph. Ch. (6)-24-145-1890. — ⁽²²²⁾ RAMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 3-560-1870. — ⁽²²³⁾ STANEK. Z. anorg. Chem. 17-117-1898. — ⁽²²⁴⁾ MOERLOT. An. Ch. Ph.

La fusion directe du thallium et du soufre conduit aussi à un sulfure très fusible (Carstanjen) ⁽⁶¹⁾ se laissant déjà étirer en fil à la température de l'été. A basse température (au-dessous de 12°), il devient dur et possède alors une cassure vitreuse. L'acide sulfurique dilué le dissout à chaud sans perte de soufre. Il ne cède pas de soufre au sulfure de carbone. Il est facilement réductible par l'hydrogène.

Sulfures intermédiaires de thallium. — Ces sulfures sont mal connus. Ils se forment par fusion directe des deux constituants ou par la fusion du sulfate thalleux avec du soufre, en présence de carbonate de soude. La précipitation par le sulfure d'ammonium des chlorures intermédiaires conduit aussi à des sulfures de composition complexe. On a signalé les composés $2\text{Tl}^2\text{S}^3 \cdot \text{Tl}^2\text{S}$ ⁽²²⁶⁾; $\text{Tl}^2\text{S}^5 \cdot \text{Tl}^2\text{S}$ et $5\text{Tl}^2\text{S}^5 \cdot 5\text{Tl}^2\text{S}$ ⁽⁶¹⁾.

Pentasulfure de thallium Tl^2S^5 . — Ce composé se forme par digestion du chlorure thalleux avec une solution saturée de polysulfure d'ammonium. Le sel est en petits prismes brillants, noirs, opaques ⁽²²⁷⁾.

Hyposulfite de thallium $\text{S}^2\text{O}^5\text{Tl}^2$. — Le sel se dépose des solutions de sels thalleux (nitrate entre autres) par addition ménagée d'hyposulfite. Un excès de réactif redissout le précipité avec formation d'hyposulfite double. C'est un précipité blanc cristallin facilement soluble dans l'eau bouillante ⁽⁶⁴⁾, très stable, analogue au sel de plomb. Chauffé à 150°, il se décompose et noircit [Crookes, Hebberling, Jochum ⁽²²⁸⁾].

Sulfite de thallium SO^3Tl^2 ⁽²²⁹⁻²³⁰⁾. — On l'obtient directement par neutralisation des solutions d'oxyde thalleux par le gaz sulfureux ou par double décomposition [$\text{SO}^3\text{Na}^2 + \text{SO}^3\text{Tl}^2$]. Le sel se présente sous forme de poudre cristalline ou de lamelles brillantes stables à l'air: $D_{10,8} = 6,4275$; 100 parties d'eau dissolvent à 15°, 5, 5,54 parties de sel. Il est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Chauffé dans un courant d'hydrogène, le sel noircit et se décompose en sulfure, sulfate et métal.

Sulfate neutre thalleux SO^4Tl^2 . — Il se forme: 1° par dissolution du métal dans l'acide sulfurique; 2° par décomposition d'un sel d'acide volatil ou facilement décomposable [TlCl , AzO^5Tl] au moyen de l'acide sulfurique; 3° par double décomposition [$\text{SO}^4\text{Na}^2 + \text{TlCl}$] (Crookes, Lamy). Toutefois, d'après Nietzki ⁽²³¹⁾, cette double décomposition n'aurait pas lieu.

Le sel est en grands prismes orthorhombiques isomorphes des sels de potassium et d'ammonium, mais dont les propriétés optiques sont différentes ^(232 a). L'isomorphisme des sels thalleux a fait l'objet de travaux importants ^(232 a à 232 g, 235). $D = 6,603$. Rapport des axes 0,7519: 1: 0,5559 ^(232 à 235); 100 grammes d'eau dissolvent 4^{gr},18 de sel à 18°, 11^{gr},5 à 62° et 19^{gr},15 à 102° ^(44, 47).

(7)-17-510-1899. — ⁽²²⁵⁾ WINSSINGER. B. Soc. Ch. (2)-49-452-1888. — ⁽²²⁶⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-9-209-1874; 10-55-1874. — ⁽²²⁷⁾ K.-H. HOFMANN et F. HÖCHTLEN. Ber. Chem. Gesell. 36-5090-1905. — ⁽²²⁸⁾ JOCHUM. Inaug. Dissert. Berlin, 1885. — ⁽²²⁹⁾ SEIBERT

Le sel fond au rouge sans décomposition; PF. 652° (138). On a ainsi une masse vitreuse de densité 6,77. Au rouge vif, il se volatilise (124) en subissant, d'après Carstanjen (61), une décomposition en peroxyde et gaz sulfureux. L'hydrogène réduit le sulfate à sa température de fusion en donnant du sulfure et du métal; fondu avec le cyanure de potassium, il donne le métal. L'ammoniac à haute température le réduit également à l'état de sulfure (136). La conductibilité des solutions a été étudiée par Bouty (136).

Sulfate acide de thallium $\text{SO}^4\text{TlH} + \text{aq.}$ — Ettinger (220) a obtenu ce sel cristallisé avec $5\text{H}_2\text{O}$ en abandonnant à cristallisation spontanée des solutions très sulfuriques de sulfate thalleux. Stortenbeker (235 a, 237) a montré que ce sel pouvait cristalliser à l'état anhydre sous deux formes incompatibles : 1° en lamelles quadrangulaires brillantes, légèrement hygroscopiques; PF: 415°-420°; les cristaux sont monocliniques; 2° en aiguilles prismatiques du système orthorhombique.

La décomposition du sulfate thallique donne, vers 400° aussi, du bisulfate (Lamy) (47). Carstanjen a obtenu également un sulfate acide en dissolvant du thallium dans l'acide sulfurique concentré et précipitant la liqueur par une petite quantité d'eau. Le sulfate se précipite sous forme d'une poudre blanche amorphe (Carstanjen) (61).

Pyrosulfate de thallium. — Ce sel a été obtenu par Weber (238).

Sulfate de thallium $\text{SO}^4\text{TlH} + \text{SO}^4\text{Tl}^2$. — Stortenbeker (237) l'a obtenu en faisant cristalliser des solutions renfermant, pour une molécule de sulfate thalleux, 10 molécules d'acide sulfurique. En concentrant les liqueurs, le sel se dépose en tables hexagonales brillantes.

Sulfates thalliques. — Ces sulfates se forment par l'action de l'acide sulfurique sur l'hydrate thallique. Leur étude est pénible par suite de la facilité avec laquelle ils se réduisent et la rapidité avec laquelle ils se décomposent, avec formation d'hydrate thallique, au contact de l'eau et de l'air humide.

Sulfate neutre thallique $(\text{SO}^4)^2\text{Tl}^2$. — Le sel anhydre semble avoir été obtenu par Willm (59) à l'état cristallisé, par l'oxydation du sulfate thalleux au moyen du bioxyde de plomb ou de baryum.

Les sulfates thalliques acides laissent aussi, d'après R.-J. Meyer et

et ELTEN. Z. anorg. Chem. 4-68-1895. — (230) RÖHRIG. J. prakt. Chem. (2)-37-217-1888. — (231) NIETZKI. Polyt. J. Dingler 219-262-1876. — (232) LAMY et DESCLOIZEAUX. C. R. 66-1146-1868; An. Ch. Ph. (4)-47-510-1869. — (233 a) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 146-592-1872. — (233 b) FOCK. Z. Kryst. 4-585-1880; 6-162-1882; 28-351-1897. — (233 c) WYROUBOFF. An. Ch. Ph. (6)-8-25-1886. — (233 d) DUFET. C. R. 99-867-1884. — (233 e) SOHET. C. R. 99-990-1884. — (233 f) V. EYK. Z. ph. Chem. 30-456-1899. — (233 g) GOSSNER. Z. Kryst. 38-119-1903. — (233) SCHRÖDER. Ber. Chem. Gesell. 7-676-1874. — (234) LANG. Ph. Mag. (4)-25-248-1865. — (235) PASTEUR. An. Ch. Ph. (3)-67-408-1863. — (235 a) STORTENBEKER. Rec. Pays-Bas 24-53-1905. — (236) BOUTY. An. Ch. Ph. (6)-3-446-1884. — (237) STORTENBEKER. Rec. Pays-Bas 24-87-1902. — (238) R. WEBER. Ber. Chem. Gesell. 47-2502 et 2707-1884. — (239) R.-J. MEYER et GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 36-258-1905. — (240) MARSHALL.

E. Goldschmidt, lorsqu'on les chauffe à 220°, un résidu de sulfate anhydre⁽²³⁹⁾. Un sel à 7H²O a été signalé par Strecker⁽¹⁸⁰⁾. Ce sel était obtenu par dissolution directe de l'hydrate thallique dans l'acide sulfurique. Par concentration de la liqueur, il se dépose en lamelles incolores. Dans les mêmes conditions, Willm n'a pu obtenir qu'un sel basique: à froid, le sel s'hydrolyse déjà avec dépôt de peroxyde.

Chauffés, ces sulfates se décomposent en laissant un résidu de sulfate acide thalleux, puis, à plus haute température, un résidu de sulfate neutre. Marshall⁽²⁴⁰⁾ n'a pu reproduire ces différents sels. L'existence du sel de Strecker a été confirmée par R.-J. Meyer⁽²³⁹⁾.

Sulfates basiques thalliques. — En dissolvant l'oxyde thallique dans l'acide sulfurique moyennement concentré, Willm⁽²³⁾ a obtenu une dissolution d'où se déposent successivement par concentration: 1° de fines aiguilles 2SO⁵.Tl²O³.5H²O; 2° des cristaux prismatiques transparents 12SO⁵.2Tl²O.3Tl²O³, 25H²O; 3° une poudre d'apparence amorphe 2SO⁵.Tl²O³.5H²O. Cette poudre se dépose aussi du reste en même temps que les cristaux précédents. Le dernier sel se produit encore en précipitant la dissolution par un excès d'acide sulfurique. Marshall⁽²⁴⁰⁾ a pu reproduire un composé analogue auquel il assigne la formule (SO⁴)Tl(OH) + 2H²O [Tl²O³.2SO⁵.5H²O].

Sulfates acides thalliques. — R.-J. Meyer⁽²³⁹⁾, en dissolvant à saturation de l'oxyde thallique dans de l'acide sulfurique étendu et bouillant, a réussi à isoler de la solution, par évaporation au bain-marie, un sel acide bien cristallisé de formule (SO⁴)²TlH + 4H²O. Cet acide thallisulfurique fournit avec les alcalis une série de sulfates doubles (SO⁴)²TlM + 4H²O. En opérant la cristallisation à plus basse température, on obtient un hydrate à 6H²O. Chauffé à 220°, ces sulfates acides donnent le sel neutre anhydre. Des solutions où les sulfates acides se sont déposés, R.-J. Meyer a pu séparer le sel neutre de Strecker et les sels basiques de Willm et Marshall.

Sulfates thallos-thalliques 5Tl²O³.2Tl²O.12SO⁵ + 25H²O. — Ce sel, signalé par Willm⁽²³⁾ (Voyez *Sulfates basiques*), correspondrait plutôt à la formule 5(SO⁴)²Tl² + 2SO⁴Tl² + 24H²O. Les cristaux s'effleurissent à l'air⁽²³⁹⁾. Lepsius⁽²⁴⁴⁾, en mélangeant des dissolutions équimoléculaires de sulfate thalleux et de sulfate thallique, a obtenu des cristaux réguliers de formule (SO⁴)³Tl² + SO⁴Tl² qu'il considère comme de l'alun thallos-thallique anhydre. Ce composé, d'après R.-J. Meyer, n'appartient pas à la série des aluns, mais à la série des sulfates doubles (SO⁴)²M. Tl. C'est un thalli-sulfate thalleux.

Marshall, par l'oxydation électrolytique du sulfate thalleux, a obtenu un sel de formule 5SO⁴Tl² + 3(SO⁴)³Tl². Celui-ci, traité par l'acide azotique, donne un nouveau sel 2SO⁴Tl² + (SO⁴)³Tl². Enfin, en mélangeant une

solution de sulfate thallique avec de l'eau oxygénée, il se produit une réaction catalytique qui conduit à un autre sel cristallisé plus complexe encore $7\text{SO}_4\text{TI}^2 + (\text{SO}_4)^2\text{TI}^2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁴⁰⁾.

Bromosulfate de thallium $\text{TI}^2\text{Br}^2(\text{SO}_4)^2$. — Il s'obtient en oxydant le sulfate thalleux par le brome. Il est en fines aiguilles jaune paille, très solubles dans l'eau. Sa solution, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer un précipité orangé, probablement un chlorobromure ⁽²³⁹⁾.

Persulfate de thallium. — Il se forme par l'électrolyse d'une solution sulfurique de sulfate thalleux. C'est une poudre blanche très soluble dans l'eau. À l'air, il se décompose si rapidement que son analyse n'a pu être faite. Toutefois, ses réactions sont celles des persulfates ⁽²⁴¹⁻²⁴²⁾.

Dithionate de thallium $\text{S}^2\text{O}_6\text{TI}^2$. — Le sel est en tables brillantes anhydres, qui sont clinorhombiques ^(244 et 246) non isomorphes avec le sel de potassium ^(236 a); une partie de sel se dissout dans 2,59 parties d'eau à $18^\circ,5$; $D = 5,575$ (Wyrouboff) ^(244 et 246). Chauffé, le sel perd du gaz sulfureux.

Sélénure de thallium TI^2Se . — Le sélénium se combine directement au thallium, mais il est difficile d'isoler du produit de la réaction un composé défini ⁽⁶¹⁾. Toutefois, on obtient facilement le sélénure TI^2Se en longues aiguilles en opérant dans un courant d'hydrogène (Fabre) ⁽²⁴⁹⁾. Kuhlmann ⁽²⁴⁷⁾ l'a obtenu en précipitant par l'hydrogène sélénié une solution de carbonate thalleux. Ainsi obtenu, le composé est en lamelles grisâtres se ternissant rapidement par dessiccation, solubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique. L'acide nitrique le transforme en sélénite. $\text{PF} : 540^\circ$. Chaleur de formation du sel cristallisé : 8860^{cal} (Fabre).

Sélénites de thallium. — Le sel neutre SeO_3TI^2 s'obtient soit en saturant de l'acide sélénié par le carbonate de thallium, soit en oxydant le sélénure par l'acide azotique. Il se présente en paillettes micacées, fusibles à basse température, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther. Les solutions possèdent une réaction alcaline.

Le sel acide $\text{SeO}_3(\text{TIOH})$ est obtenu en ajoutant un faible excès d'acide sélénié à une dissolution de carbonate de thallium. Le sel acide est plus soluble dans l'eau que le sel neutre. Comme lui, il est insoluble dans l'alcool et l'éther (Kuhlmann) ⁽²⁴⁷⁾.

Séléniates de thallium. — Le sel neutre SeO_4TI^2 ^(247 et 250) est obtenu par neutralisation de l'acide sélénié au moyen du carbonate thalleux ou par simple dissolution du thallium dans l'acide sélénié. Dans ce cas, il se dégage de l'hydrogène et une partie de l'acide sélénié est réduit à l'état de sélénium. Le sel est en longues aiguilles

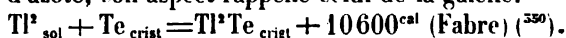
Chem. Soc. **21**-934-1899. — ⁽²⁴²⁾ MARSHALL. J. Am. Chem. Soc. **22**-48-1900. — ⁽²⁴⁴⁾ FOCK. Z. Kryst. **6**-161-1881. — ⁽²⁴⁶⁾ KLEISS. An. Chem. Pharm. Lieb. **246**-284-1880. — ⁽²⁴⁶⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. **5**-52-1882. — ⁽²⁴⁷⁾ KUHLMANN. B. Soc. Ch. **2**, **1**-550-1864. — ⁽²⁴⁹⁾ CLARKE. Ber. Chem. Gesell. **11**-4507-1878. — ^(250 a) FLEMMING. Z. für Chem. 292-1869. —

[V. THOMAS.]

blanches orthorhombiques, isomorphes du sulfate thalleux. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Le sel acide $\text{SeO}^5 \cdot \text{Tl}(\text{OH}) + 5\text{H}^2\text{O}$ se forme par l'addition d'acide sélénique à la solution concentrée et chaude du sel précédent. Le sel perd son eau à 100° .

Tellurure de thallium Tl^2Te . — On l'obtient en chauffant un mélange de tellure et de thallium, et laissant refroidir le mélange dans un courant d'azote, son aspect rappelle celui de la galène.



Tellurate de thallium TeO^4Tl^2 . — Il s'obtient par neutralisation de l'acide tellurique au moyen de l'hydrate thalleux. C'est un précipité blanc floconneux, peu soluble dans l'eau (Clarke) ⁽²⁴⁹⁾.

Azohydrate de thallium TlAz^5 ⁽²⁵⁰⁻²⁵²⁾. — L'azote ne se combine pas directement au thallium (Flemming) ^(249 a). L'azohydrate TlAz^5 se prépare soit en décomposant le nitrate thalleux par l'acide azothydrique, soit par double décomposition [$\text{Az}^5\text{K} + \text{SO}^4\text{Tl}^2$ ou $\text{Az}^5\text{Am} + \text{AzO}^5\text{Tl}$]. Le sel se précipite sous forme d'une poudre peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud. De ses dissolutions chaudes, le sel se dépose en grandes lamelles quadratiques jaunes, fortement réfringentes. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther. On peut le fondre sans décomposition dans un courant de gaz carbonique. PF : 554° . Chauffé brusquement, il détone. Il détone également sous le choc. Exposés au soleil, les cristaux brunissent superficiellement. Les solutions aqueuses sont réduites par l'hydrogène avec formation d'ammoniaque.

Azohydrate thaloso-thallique ⁽²⁵⁰⁾ $\text{TlAz}^5 \cdot \text{TlAz}^9 [\text{TlAz}^6]$. — Ce sel se dépose en cristaux d'un jaune brun orthorhombiques, des solutions d'hydrate thallique dans l'acide azothydrique. Il détone très facilement par élévation de température, par le choc ou par une légère friction. L'eau chaude le décompose avec précipitation d'hydrate thallique.

Azotite de thallium AzO^3Tl . — C'est un précipité floconneux jaunâtre, qu'on obtient en traitant le nitrite de baryte par du sulfate thalleux ⁽²⁵³⁾. Le sel est peu soluble dans l'eau, moins soluble encore dans l'alcool qui le précipite de ses solutions aqueuses. Chauffé, le sel reste inaltéré jusque vers 120° . Au-dessus de cette température, le sel s'oxyde. Il est du reste moins stable que les nitrites alcalins. A plus haute température, il se décompose en grande partie en oxyde thalleux et anhydride azoteux. Il y a, en même temps, formation d'une petite quantité d'azote et d'oxygène ⁽²⁰⁶⁾.

⁽²⁵⁰⁾ DENNIS DOAN et GILL. J. Am. Chem. Soc. **18**-970-1896. — ⁽²⁵¹⁾ CERTIUS et RISSON. J. prakt. Chem. (2) **58**-261-1898. — ⁽²⁵²⁾ ROSENBUSCH. Z. Kryst. **33**-99. — ⁽²⁵³⁾ VOGEL. Z. anorg. Chem. **35**-403-1903. — ⁽²⁵⁴⁾ LAMY et DESCLOIZEAUX. C. R. **66**-1146-1868. —

Azotate thalleux AzO^5Tl . — Il s'obtient en dissolvant dans l'acide azotique le métal, son oxyde ou son carbonate. La liqueur concentrée laisse déposer le sel en belles aiguilles orthorhombiques non isomorphes ^(254, 254 a) des azotates de potassium, d'ammonium et d'argent ⁽²⁵⁸⁾.

Le nitrate est du reste dimorphe. La variété orthorhombique se transforme à 142°,5 en une variété rhomboédrique ⁽²⁵⁵⁾. Il fournirait des cristaux mixtes avec l'azotate de potassium ^(255 à 257). Une partie de sel exige, pour se dissoudre, 10,8 p. d'eau à 18° et 0,17 p. à 107° ^(44, 47). Sa solution est neutre au tournesol. Il est insoluble dans l'alcool. $D=5,5$ ⁽²⁶¹⁾, ou 5,8 à l'état fondu (Lamy).

Chauffé, le sel fond à 205° sans décomposition. Celle-ci ne se produit qu'au voisinage de 500°, avec formation d'oxyde thallique cristallisé et d'anhydride azoteux. En élevant davantage la température, une partie du nitrate se sublime inaltéré dans les parties froides. (V. Thomas) ⁽²⁶⁶⁾, ^(37 et 41). Son emploi, en analyse, a été indiqué par Spezia ⁽²⁵⁹⁾, pour la séparation de l'acide iodhydrique d'avec les acides bromhydrique et chlorhydrique.

Azotate acide $5AzO^5H + AzO^5Tl$. — On l'obtient en dissolvant le sel neutre dans l'acide azotique. En maintenant un excès de sel neutre au contact de la solution nitrique, on peut constater qu'entre 4° et 18°, la composition de la solution ne change pas et est représentée par la formule $5AzO^5H + AzO^5Tl$. On se trouve en présence d'un sel acide liquide. L'eau, saturée ou non de nitrate, le décompose avec précipitation de nitrate neutre. Chauffé au voisinage de l'ébullition, il se transforme partiellement en nitrate thallique, que l'eau décompose avec dépôt d'hydrate thallique (Ditte) ⁽²⁶⁰⁾.

— $2AzO^5H + AzO^5Tl$. — Ce sel liquide, à la température ordinaire, cristallise à basse température en aiguilles incolores (Wells et Metzger) ⁽²⁶²⁾.

Azotate thallique $(AzO^5)^3Tl + aq$. — On l'obtient en dissolvant du peroxyde dans l'acide azotique. La solution laisse déposer de gros cristaux incolores transparents, déliquescents, qui renferment, d'après Willm ⁽⁵⁹⁾ $4H^2O$ et $3H^2O$ seulement d'après Strecker ⁽¹⁸⁰⁾. Le sel se décompose très facilement, soit par l'addition d'eau, soit par l'action de la chaleur. La décomposition se produit au-dessous de 200°.

Azotate thallos-thallique $2AzO^5Tl + (AzO^5)^3Tl$. — Ce sel s'obtient facilement en dissolvant le sulfate thalleux dans l'acide azotique de densité 1,50. L'oxydation du sel thalleux se produit à chaud. La liqueur abandonne par refroidissement des cristaux prismatiques, stables à l'air, et brunissant à l'obscurité ⁽²⁶³⁾. $PF : 150^0$.

^{254 a} MILLER. Ph. Mag. (4)-31-155-1866. — ⁽²⁵⁵⁾ VAN EYK. Z. ph. Chem. 30-450-1899. — ⁽²⁵⁶⁾ FOCK. Z. Kryst. 28-537-1897. — ⁽²⁵⁷⁾ RETGERS. Z. ph. Chem. 4-505-1889. — ⁽²⁵⁸⁾ A.-A. NOYES et C.-W. HAPGOOD. Chem. N. 74-217-1896. — ⁽²⁵⁹⁾ SPEZIA. Z. anal. Chem. 11-597-1872. — ⁽²⁶⁰⁾ DITTE. C. R. 89-576 et 641-1879. — ⁽²⁶¹⁾ RETGERS. Jahrb. f. Miner. (2)-185-1896. — ⁽²⁶²⁾ H.-J. WELLS et F.-J. METZGER. Am. Chem. J. 26-271-1901. —

Chlorure de thallium et de nitrosyle $\text{TlCl} \cdot \text{AzOCl}$. — Ce composé a été isolé par Sudborough (157).

Amidosulfonate de thallium $\text{SO}^2 \cdot \text{AzH}^2 \text{Tl}$. — Le sel est en prismes allongés et brillants (263).

Phosphore de thallium. — D'après Lauy (47), la combinaison du thallium et du phosphore se fait directement. On n'obtient pas ainsi de combinaison définie. Les autres méthodes générales de préparation de phosphures ne conduisent pas non plus à des résultats nets (61, 265, 266).

En faisant passer des vapeurs de phosphore sur du thallium chauffé au delà de son point de fusion, le métal se recouvre d'un enduit grisâtre dont l'aspect rappelle celui du graphite. L'attaque n'est du reste que superficielle. Le produit obtenu contient 2,5 environ de phosphore. (V. Thomas) (267).

Hypophosphite de thallium $\text{PO}^2 \text{H}^2 \text{Tl}$. — Ce sel, préparé par double décomposition [$\text{SO}^4 \text{Ti}^2 + \text{P O}^2 \text{H}^2 \text{Na}$] est en cristaux orthorhombiques. $\text{PF} : 150^\circ$. Chauffé à une température plus élevée, le sel perd de l'hydrogène phosphoré; le résidu est formé d'un mélange de pyro- et de métaphosphate (Rammelsberg) (268).

Hypophosphates de thallium (269). — **Sel neutre** $\text{P}^2 \text{O}^6 \text{Ti}^4$. — Pour l'obtenir, on sature de carbonate de thallium une dissolution d'acide hypophosphorique (270); le sulfate thalleux, en réagissant en quantité calculée sur l'hypophosphate disodique, donne encore du sel neutre. Le sel est en aiguilles très fines, soyeuses et incolores fondant à 250° avec décomposition. La masse fondue est noire et renferme un mélange de thallium et de métaphosphate. La réaction est analogue à celle observée avec le sel d'argent (Joly). Exposé aux rayons solaires, la surface de ce sel se colore en bleu indigo.

Sel acide $\text{P}^2 \text{O}^6 \text{H}^2 \text{Ti}^4$. — Pour le préparer, on neutralise au méthylorange l'acide hypophosphorique par du carbonate de thallium, ou bien l'on décompose le sel monobarytique par du sulfate thalleux (Joly).

Le sel est en cristaux clinorhombiques, anhydres, très réfringents, peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude. Chauffé, il fond brusquement un peu au-dessous de 200° ; la masse fondue renferme vraisemblablement un phosphite. Au-dessus de 200° , il se dégage de l'hydrogène phosphoré. La décomposition est, du reste, analogue à celle observée avec le sel de potassium.

$\text{P}^2 \text{O}^6 \text{Ti}^4 \text{H}^2 + 1,2. \text{P}^2 \text{O}^6 \text{Ti}^4$. — Ce composé a été obtenu par Rammelsberg (270).

(263) H.-J. WELLS, H.-P. BEARDSLEY et F.-J. METZGER. *Am. Chem. J.* **26**-275-1901. —

(264) BERGLUND. *B. Soc. Ch.* (2) **29**-425-1878. — (265) FLEMING. *Z. für Chem.* **292**-1868: *B. Soc. Ch.* (2) **10**-255-1868. — (266) KULSCH. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **231**-548-1885. —

(267) V. THOMAS. Note inédite. — (268) RAMMELSBURG. *Ber. Chem. Gesell.* **5**-492-1872. —

(269) JOLY. *C. R.* **118**-649-1894. — (270) RAMMELSBURG. *J. prakt. Chem.* (2) **45**-156-1892. —

(271) RAMMELSBURG. *Sitz. preuss. Akad.* **21**-1885. — (272) RAMMELSBURG. *Ber. Chem. Gesell.* **3**-

Phosphate tribasique de thallium (^{47, 59, 271, 272 et 39}) PO^4Tl^3 . — On l'obtient : 1° par saturation de l'acide phosphorique au moyen du carbonate de thallium; 2° par double décomposition $[\text{SO}^4\text{Tl}^2 + \text{PO}^4\text{HNa}^2$ en sol. ammoniacale]; 3° par fusion du métaphosphate thalleux avec 2 molécules de carbonate de soude.

Ce dernier procédé fournit le phosphate en aiguilles longues souvent de 1 à 2 centimètres, blanches, soyeuses, anhydres, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, mais se dissolvant bien dans les solutions de sels ammoniacaux et de phosphate acide de protoxyde de thallium. 1 p. de sel exige, à 100°, pour se dissoudre, 149 p. d'eau. La solution obtenue a une réaction alcaline. Le sel fond au rouge en un liquide jaunâtre se solidifiant en une masse peu colorée de densité 6,89 à 10° (Lamy).

Phosphate dibasique de thallium. — Tandis que, d'après Rammelsberg, la concentration des solutions de carbonate thalleux dans l'acide phosphorique conduit au sel tribasique, Lamy a signalé, dans ces circonstances, la formation du phosphate dibasique anhydre PO^4HTl^2 . Les cristaux de ce sel peu soluble sont dédoublables par l'eau en phosphates mono- et dithalleux. Ce composé se comporte, par suite, à la façon d'un sel double. Au rouge, il perd de l'eau et donne du pyrophosphate. $D = 1,779$ (²⁷⁴).

En continuant la concentration des eaux mères d'où le sel précédent s'est déposé, Lamy (⁴⁹) a observé la formation d'un nouveau sel auquel il attribue la formule d'un phosphate dithalleux hydraté $2\text{PO}^4\text{HTl}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Rammelsberg l'avait d'abord envisagé comme un phosphate intermédiaire $\text{PO}^4\text{HTl} + 2\text{PO}^4\text{Tl}^2\text{H}$. Les cristaux sont clinorhombiques (²⁷⁵) et isomorphes du phosphate sodique $\text{PO}^4\text{HNa}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, si bien que le composé doit correspondre à la formule $\text{PO}^4\text{HTl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Chauffé vers 200°, le sel perd son eau de cristallisation. Chauffé plus fortement, il se décompose et donne du pyrophosphate, puis du métaphosphate. Le sel se dissout bien dans l'eau; il est insoluble dans l'alcool. La solution a une réaction alcaline. L'addition d'acide azotique aux solutions concentrées précipite du nitrate thalleux.

Phosphate monobasique de thallium PO^4TlH . — Le sel obtenu par dissolution du phosphate tribasique dans un excès d'acide phosphorique est en lamelles nacrées ou en longues aiguilles cassantes, clinorhombiques, isomorphes du sel d'ammonium. $D = 4,725$ (⁴⁹).

Le sel est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Ses solutions ont une réaction acide. Chauffé, il fond vers 190°. Vers 240°, il donne du pyrophosphate acide $\text{P}^2\text{O}^7\text{HTl}^2$; au rouge, on obtient du métaphosphate.

Phosphates thalliques. — Ces sels sont peu connus (^{59, 181, 275}). Les solutions sirupeuses de nitrate thallique, additionnées d'acide phosphorique, puis d'eau, donnent une masse blanche gélatineuse tout à fait

270-1870. — (²⁷³) LAMY et DESCLOIZEAUX. *Ann. Ch. Ph.* (4)-17-310-1869. — (²⁷⁴) SCHRÖDER. *Ber. Chem. Gesell.* 7-676-1874. — (²⁷⁵) RAMMELSBURG. *Ann. Ph. Chem. Wied.* 16-694-1882. —

insoluble dans l'eau. Soumise à la dessiccation, la masse devient cristalline et correspond à la formule $\text{PO}^4\text{Tl}, 2\text{H}^2\text{O}$ (Willm). Le sel est soluble dans l'acide azotique concentré et l'acide chlorhydrique dilué. L'eau à l'ébullition, la potasse, le décomposent avec séparation d'oxyde thallique hydraté (Strecker).

Lorsqu'on ajoute à la solution chlorhydrique de ce sel une petite quantité d'ammoniaque, il se forme un précipité vert de formule $2\text{Tl}^2\text{O}^3, \text{P}^2\text{O}^5, 5\text{H}^2\text{O}$.

Les solutions de sulfate thallique donnent avec le phosphate de soude un précipité blanc gélatineux de formule $4\text{Tl}^2\text{O}^3, 5\text{P}^2\text{O}^5, 15\text{H}^2\text{O}$, soluble en jaune dans l'ammoniaque. Cette solution laisse déposer, lorsqu'on la chauffe, de l'hydrate thallique. Si, au lieu de sulfate, on emploie une solution de chlorure thallipotassique, le précipité jaune obtenu renferme $5\text{Tl}^2\text{O}^3, 2\text{P}^2\text{O}^5, 15\text{H}^2\text{O}$.

Pyrophosphate neutre de thallium $\text{P}^2\text{O}^7\text{Tl}^4$. — C'est une masse opaque cristalline provenant de la décomposition sous l'action de la chaleur du phosphate dithalleux anhydre. Le sel se dissout dans l'eau avec séparation d'une poudre blanche. La liqueur obtenue fournit, par évaporation, du pyrophosphate neutre en beaux cristaux cassants, transparents, doués d'un éclat adamantin, du système clinorhombique. $D = 6,786$. L'eau les décompose légèrement avec formation d'un sel insoluble. Une partie de sel exige, pour se dissoudre, 2,5 p. d'eau. Le sel se ramollit à 120° et fond à une température plus élevée [Lamy⁽⁴⁹⁾, Descloizeaux⁽²⁵³⁾].

Les eaux mères du sel précédent, abandonnées à l'évaporation spontanée, donnent des cristaux tabulaires clinorhombiques de monohydrate plus solubles que le sel anhydre, se déshydratant facilement au rouge.

Pyrophosphate acide de thallium $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{Tl}^2$ ⁽⁴⁹⁾. — La masse gommeuse obtenue en chauffant vers 240° , le phosphate monobasique de thallium se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution d'où cristallisent de petits prismes courts de pyrophosphate acide. $\text{PF} : 270^\circ$. Le sel perd son eau au rouge (Brand)⁽²⁷⁶⁾.

Métaphosphate de thallium PO^3Tl . — C'est le résidu de décomposition sous l'action de la chaleur du phosphate monobasique et du pyrophosphate précédent. Le composé forme une masse vitreuse difficilement soluble dans l'eau (Lamy).

Sulfophosphate de thallium PS^4Tl^2 . — On l'obtient en chauffant 42 gr. 77 de sulfure thalleux et 14 gr. 46 de pentasulfure de phosphore. Il est en belles lamelles jaunes, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone et l'acide acétique glacial. Les acides le décomposent; les alcalis le noircissent, mais l'ammoniaque le laisse inaltéré⁽²⁷⁷⁾.

Arséniure de thallium TlAs . — C'est une masse cristalline résultant de la fusion directe des deux constituants, facile à couper au

⁽²⁷⁶⁾ A. BRAND. Z. anal. Chem. **28**-505-1889. — ⁽²⁷⁷⁾ GLATZEL. Z. anorg. Chem. **4**-186-1895.

couteau. La coupure fraîche, d'un blanc d'argent, se ternit rapidement à l'air en prenant une teinte jaune, puis bleue. L'acide sulfurique dilué l'attaque facilement avec dégagement d'hydrogène arsénié ⁽⁶¹⁾.

Arsénite thalleux AsO^2Th^2 . — On l'obtient par double décomposition en faisant bouillir une solution de sulfate thalleux avec de l'orthoarsénite de potasse en présence de quelques gouttes de potasse. Le chlorure de thallium donne aussi, dans les mêmes conditions, de l'arsénite thalleux. Le sel est en aiguilles d'un rouge jaunâtre, peu solubles dans l'eau et l'alcool, facilement solubles dans les acides dilués (Stavenhagen) ⁽²⁷⁸⁾.

Arséniates de thallium tribasique ^(59, 47, 220) AsO^4Th^3 . — Le sel est en cristaux d'un blanc éclatant qui se précipitent lorsqu'on additionne d'ammoniaque la solution aqueuse d'arséniat monobasique. Par dessiccation, les cristaux se prennent en une masse feutrée soyeuse et légère ⁽⁵⁹⁾.

Arséniat de thallium dibasique $\text{AsO}^4\text{Th}^2\text{H}$. — En dissolvant le thallium ou son carbonate dans une solution d'acide arsénique, on obtient une liqueur, d'où se dépose de longues aiguilles transparentes, très solubles, fondant au-dessous de 120° . Chauffé plus haut, le sel se déshydrate, fond, puis se décompose en laissant un résidu noir d'oxyde thallique [Eettinger, Lamy ^(220, 47)].

Arséniat de thallium monobasique AsO^4ThH . — Willm l'a obtenu en faisant bouillir de l'oxyde thallique avec de l'acide arsénieux. Les solutions suffisamment concentrées laissent déposer de fines aiguilles dures et brillantes, assez solubles dans l'eau, inaltérables à l'air, même à 150° .

Arséniates thalliques. — Ces sels, à peine entrevus, se forment dans les mêmes conditions que les phosphates correspondants. En ajoutant à une solution de nitrate thallique une liqueur d'acide arsénique, Willm a obtenu un précipité gélatineux jaune citron et pour lequel il admet la formule $\text{AsO}^4\text{Th} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Arséniosulfure de thallium ^(279, 280, 66). — Le thallium précipite par l'hydrogène sulfuré en milieu acide, en présence de l'arsenic. Le précipité rouge brique qui se forme est constitué par un arséniosulfure AsS^2Th [$\text{As}^2\text{S}^3 \cdot \text{Th}^2\text{S}$]. La chaleur le décompose en ses constituants; les alcalis le décomposent en laissant un résidu de sulfure de thallium.

Antimoniure de thallium ThSb ⁽⁴⁰⁾. — Ce composé, obtenu comme l'arséniure, constitue une masse grise cristalline très dure, mais cassante, décomposable par l'acide sulfurique, avec dégagement d'hydrogène antimoné [Carstanjen, Omodei ^(280 a)].

— ⁽²⁷⁸⁾ STAVENHAGEN. J. prakt. Chem. (2) **51**-29-1895. — ⁽²⁷⁹⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **128**-250-1865. — ⁽²⁸⁰⁾ LOCZKA. Chem. Centr. Bl. (1)-657-1898. — ^(280 a) OMODEI. Jahrb. 755-1892. — ^(280 b) HEYCOCK et NEVILLE. J. Chem. Soc. **61**-888-1892. — ⁽²⁸¹⁾ BEILSTEIN

Antimoniate de thallium. — Ce sel a été décrit par Beilstein et V. Blase ⁽²⁸¹⁾.

Bismuthure de thallium TlBi. — Obtenu par fusion des constituants, le composé se présente en masse cristalline se laissant facilement couper. La coupure fraîche, d'éclat argenté, jaunit rapidement à l'air. L'acide sulfurique l'attaque avec dégagement d'hydrogène ⁽⁴⁰⁾; (Heycock et Neville) ^(280 b).

Vanadates de thallium. — En fondant en proportions variables de l'anhydride vanadique et du carbonate thalleux, Carnelley a préparé les composés suivants ⁽²⁸²⁾ :

— $\text{VO}^{\cdot}\text{Tl}^{\cdot}$. — La masse fondue, colorée en rouge, est peu soluble dans l'eau; une partie de sel exige pour se dissoudre 999 parties d'eau à 15° et 574 parties à 100°. $D = 8,6$.

— $\text{V}^{\circ}\text{O}^{\cdot}\text{Tl}^{\cdot}$. — Le sel constitue une poudre jaune clair, très peu soluble dans l'eau. $D = 8,21$. On peut l'obtenir encore en précipitant une solution de sulfate thalleux par l'orthovanadate de sodium.

— $\text{V}^{\circ}\text{O}^{20}\text{Tl}^{12}$. — Poudre jaune de densité 5,89. On peut aussi le préparer comme le sel précédent en remplaçant l'orthovanadate par le pyrovanadate de sodium.

— $\text{VO}^{\cdot}\text{Tl}$. — Le sel est en lamelles de couleur foncée de densité 6,019 à 17°.

En précipitant une solution de sulfate thalleux par une solution de pyrovanadate de sodium additionnée d'anhydride vanadique, on obtient une poudre jaune de densité 7,86, très peu soluble dans l'eau et de formule $\text{V}^{10}\text{O}^{51}\text{Tl}^{12}$. Le métavanadate d'ammoniaque précipite des solutions de sulfate thalleux une poudre blanche cristalline de formule $\text{V}^{14}\text{O}^{\cdot}\text{Tl}^{\cdot}$. Tous ces vanadates rappellent, par leurs propriétés, les sels de plomb et d'argent.

Combinaison du thallium avec le bore. — L'oxyde thalleux se dissout dans l'anhydride borique fondu; suivant la teneur du mélange en anhydride borique, on obtient un verre incolore ou une masse cristalline dont Guertler ⁽²⁸³⁾ a étudié la courbe de fusibilité.

Carbonate de thallium $\text{CO}^{\cdot}\text{Tl}^{\cdot}$ [61, 38, 59, 254 à 267, 254, 44]. — L'hydrate thalleux, comme du reste l'oxyde anhydre, absorbe rapidement le gaz carbonique, de l'air en se transformant en carbonate neutre. On peut le préparer facilement soit à partir des solutions d'hydrate et du gaz carbonique, soit par double décomposition [$\text{SO}^{\cdot}\text{Tl}^{\cdot} + \text{CO}^{\cdot}\text{Ba}$].

Le sel se dépose de ses solutions en longues aiguilles insolubles dans

et V. BLASE. Mélange Ph. Ch. B. St-Petersb. 13-1-1889; Chem. Centr. Bl. 805-1889. — ⁽²⁹²⁾ CARNELLEY. J. Chem. Soc. 26-523-1873. — ⁽²⁸³⁾ GUERTLER. Z. anorg. Chem. 40-225-1904. — ⁽²⁸⁴⁾ MILLER. Ph. Mag. (4)-31-153-1866. — ⁽²⁸⁵⁾ DE LA PROVOSTAYE. C. R. 55-610-1862. — ⁽²⁸⁶⁾ ERDMANN. J. prakt. Chem. 91-517-1864. — ⁽²⁸⁷⁾ STREIT. J. prakt. Chem. 100-

l'alcool et l'éther absolu. Ces aiguilles sont peu solubles dans l'alcool aqueux, plus solubles dans les solutions alcooliques d'éthylate de thallium. Des solutions dans l'alcool aqueux, le carbonate cristallise en lamelles irisées; des solutions alcooliques d'éthylate, en gros cristaux clinorhombiques à éclat adamantin de densité 7,164 (Lamy). 100 parties d'eau dissolvent 5 parties de sel à 5°; à température d'ébullition, 22,4 parties. Les solutions ont une saveur faiblement caustique et métallique et une réaction alcaline au tournesol. Cette réaction disparaîtrait d'après Erdmann, en saturant de gaz carbonique les solutions de carbonate refroidies.

Le sel est anhydre. Vers 150°, il décrépité faiblement; il fond d'après Carnelley à 272°⁽¹⁵⁸⁾; à température très élevée, il perd du gaz carbonique. Le résidu, lorsqu'on opère en présence de l'air, est constitué par un mélange d'oxydes thalleux et thallique (Carstanjen).

Bicarbonate de thallium CO^3TIH . — En saturant de gaz carbonique une solution saturée et froide, on obtient une liqueur d'où l'addition d'alcool précipite une partie du sel neutre sous forme de poudre blanche. La liqueur renferme alors du carbonate acide qui se dépose par évaporation en cristaux durs (teneur en TI : 80,81 pour 100)⁽⁶¹⁾ [Werther et Lamy^(34 et 37), Giorgis⁽³⁴⁷⁾].

Carbonate basique de thallium. — Wyruboff⁽²¹¹⁾ a constaté la formation de cristaux jaunes clinorhombiques sur du thallium conservé pendant plusieurs années sous l'eau. Ces cristaux renferment 95,25 de thallium et une quantité de gaz carbonique qui n'a pu être dosé. En comptant que ce composé ne renferme rien autre que de l'acide carbonique, le dosage du thallium conduit à la formule $2\text{TI}^{\circ}\text{O} \cdot \text{CO}^2$.

Cyanure thalleux CAzTI . — On l'obtient : 1° par saturation de l'acide cyanhydrique par l'oxyde thalleux; 2° par double décomposition $[\text{KCAz} + \text{CO}^2\text{TI}^2]$ ⁽²⁸⁸⁾.

Le sel est soluble dans l'eau, soluble aussi dans l'alcool, beaucoup moins dans le mélange d'éther et d'alcool⁽²⁸⁹⁾. 100 parties d'eau dissolvent 16,8 parties de sel à 28°,5. De ses solutions aqueuses, le cyanure se dépose en petites lamelles brillantes, qui, sous l'action de la chaleur, noircissent en fournissant un mélange de thallium et de matière carbonneuse insoluble dans l'acide azotique. Les solutions aqueuses, à réaction très alcaline, à odeur d'acide cyanhydrique très accentuée, sont décomposées par les acides les plus faibles. Le sel, chauffé longtemps en tube scellé, en présence de l'eau se transforme totalement en ammoniac et acide formique⁽⁶¹⁾.

Cyanure thallosothallique $(\text{CAz})^4\text{TI}^2 \cdot [\text{TI}(\text{CAz})^3 \cdot \text{TI}(\text{CAz})]$. — On dissout, pour le préparer, de l'oxyde thallique dans l'acide cyanhydrique. Il se produit même à froid un dégagement gazeux et la liqueur

191-1867. — ⁽²⁸⁸⁾ KUEHMANN. C. R. 55-607-1862. — ⁽²⁸⁹⁾ FROMMELER. Ber. Chem. Gesell. 6-1178-1875. — ⁽²⁹⁰⁾ FLEMING. Jenische Zeit. f. Medicin und naturw. 4-55-1868. — ⁽²⁹¹⁾ HERMES.

séparée, par distillation, de l'excès d'acide qu'elle renferme, abandonne par concentration des cristaux incolores orthorhombiques.

Le sel se dissout bien dans l'eau; 100 parties d'eau dissolvent, à 80°, 27,3 de sel; à 12° : 15,5 et, à 0° : 9,7. Les solutions aqueuses sont neutres. Chauffées elles brunissent; elles renferment alors un mélange de formiate de thallium et d'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Traitées par les alcalis, elles précipitent de l'hydrate thallique. L'hydrogène sulfuré détermine la formation de sulfure et du sulfocyanate thalleux. Ce dernier surtout se forme en grande quantité si, pendant le passage du courant d'hydrogène sulfuré, on chauffe la solution. Chauffé vers 125°-150°, le sel solide fond avec dégagement de cyanogène.

Cyanate de thallium CAzO.Tl . — Le sel se précipite en petites lamelles brillantes très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool en mélangeant des dissolutions alcooliques de cyanate de potasse et d'acétate thallique (Kuhlmann) ⁽²⁸⁸⁾.

Sulfocyanate de thallium CAzSTl ^(285, 291 et 61). — On le prépare par l'action du sulfocyanate de potassium sur les solutions saturées de carbonate thalleux. Il se forme aussi par l'action du soufre sur les solutions de cyanure de thallium et par l'action de l'hydrogène sulfuré sur celles de cyanure thallosothallique (*Voy. ci-dessus*). Le sel est en petites lamelles ⁽²⁹⁴⁾, peu solubles dans l'eau à froid, beaucoup plus solubles à chaud, se dissolvant bien aussi dans les solutions de sulfocyanate de potassium.

Fluosilicate de thallium SiF^6Tl^2 . — Le sel est en tables hexagonales ou en octaèdres cubiques, très solubles dans l'eau, volatils sans décomposition. Il s'obtient par dissolution du carbonate dans l'acide hydrofluosilicique. Le sel renferme $2\text{H}^2\text{O}$, d'après Kuhlmann ⁽²⁹²⁾. D'après Werther ⁽⁵⁴⁾, au contraire, il cristallise anhydre. L'ammoniaque précipite de sa dissolution une masse floconneuse devenant rapidement cristalline.

Silicates de thallium. — L'oxyde et le carbonate thalleux dissolvent la silice à la façon des sels alcalins. De ces solutions, Flemming ⁽²⁹⁰⁾ a pu isoler une masse blanche cristalline qui, séchée sur l'acide sulfurique, ne change pas de poids à 150°. Wyruboff a signalé la formation d'aiguilles jaunes quadratiques de formule probable $3\text{Tl}^2\text{O}$, 2SiO^2 . H^2O , comme produit d'altération du thallium conservé pendant longtemps dans un vase au contact de l'eau ⁽²¹¹⁾.

Verres de thallium ⁽²⁹³⁻²⁹⁵⁾. — Le thallium donne des verres bien homogènes de grande densité et à indice de réfraction élevé. Dans ces verres, le thallium peut remplacer le plomb et le potassium (Lamy).

Fluozirconates de thallium. — Wells et Foote ont préparé un certain nombre de fluorures doubles en mélangeant en proportions varia

J. prakt. Chem. 97-481-1866. — ⁽²⁹²⁾ LAMY. B. Soc. Ch. (2)-5-164-1866. — ⁽²⁹³⁾ SCHRÖTTER.

bles des solutions de fluorure thalleux et de fluorure de zirconium : Le composé $5\text{TlF} \cdot \text{ZrF}_4$ est en octaèdres; le sel $5\text{TlF} \cdot 5\text{ZrF}_6$ en aiguilles ou cristaux d'apparence hexagonale. Ils ont cité aussi $\text{TlF} \cdot \text{ZrF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{TlF} \cdot \text{ZrF}_4$ ⁽²⁹⁴⁾.

Chlorures de thallium et de cæsium. — $\text{TlCl}^3 \cdot 3\text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Très petits cristaux, obtenus au moyen des solutions des deux chlorures (Pratt) ⁽²⁹⁶⁾.

— $2\text{TlCl}^3 \cdot 5\text{CsCl}$. — Ce sel s'obtient en mélangeant des solutions renfermant pour 100 grammes de CsCl , 5 à 8 grammes de chlorure thallique.

— $\text{TlCl}^3 \cdot 2\text{CsCl}$. — Cristaux orthorhombiques obtenus par Pratt.

Bromure de thallium et de cæsium $2\text{TlBr}^3 \cdot 5\text{CsBr}$. — Petits cristaux stables à l'air (Pratt).

Iodure de thallium et de cæsium $\text{TlI}^3 \cdot \text{CsI}$. — Ce sel prend naissance en présence d'un grand excès de sel de thallium ⁽²⁹⁵⁻²⁹⁶⁾.

Sulfates de thallium et de cæsium $(\text{SO}_4)^3\text{TlCs} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Cristaux orthorhombiques hémimorphes.

— $(\text{SO}_4)^3\text{TlCs} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. — Lamelles orthorhombiques hygroscopiques ⁽²⁹⁷⁻²⁹⁸⁾.

Chlorures de thallium et de rubidium. — On a isolé plusieurs chlorures doubles : $\text{TlCl}^3 \cdot 5\text{RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui donne des cristaux monocliniques et les deux composés $\text{TlCl}^3 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{TlCl}^3 \cdot 5\text{RbCl}$.

Bromures de thallium et de rubidium. — $\text{TlBr}^3 \cdot 5\text{RbBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Ce sel donne des cristaux jaune d'or du système tétragonal.

— $\text{TlBr}^3 \cdot \text{RbBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Ce composé cristallise en aiguilles du système cubique.

Iodure de thallium et de rubidium $\text{TlI}^3 \cdot \text{RbI}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Cet iodure appartient au système cubique ^(295, 296 et 299).

Sulfates de thallium et de rubidium $(\text{SO}_4)^3\text{TlRb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Ce sel, difficile à préparer, perd très facilement une partie de son eau de cristallisation (Piccini et Fortini) ⁽²⁹⁸⁾.

Alliage de thallium et de potassium. — L'alliage obtenu en fondant un nombre égal de molécules des deux métaux constitue une masse blanche cristalline ⁽³⁰⁰⁾ fondant à 535° (point dystectique).

Chlorure de thallium et de potassium $\text{TlCl}^3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

J. prakt. Chem. 101-519-1867. — ⁽²⁹⁴⁾ WELLS et FOOTE. Am. J. Sc. (4)-3-466-1897. — ⁽²⁹⁵⁾ GODDEFRY. Zeit. Österr. Apoth. Ver. 19-132-1880. — ⁽²⁹⁶⁾ PRATT. Z. anorg. Chem. 9-19-1895. — ⁽²⁹⁷⁾ JAMES LOCKE. Am. Chem. J. 27-280-1902. — ⁽²⁹⁸⁾ A. PICCINI et V. FORTINI. Z. anorg. Chem. 31-451-1902. — ⁽²⁹⁹⁾ NEUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 244-329-1888. — ⁽³⁰⁰⁾ KURNAKOW et POUSCHINE. Z. anorg. Chem. 30-86-1902. — ⁽³⁰¹⁾ FOCK. Z. Kryst. 6-161-

— Tables monocliniques obtenues par neutralisation de l'acide chlorothallique.

Bromures de thallium et de potassium. — $TlBr^5 \cdot KBr \cdot 2H^2O$. — Ce composé se présente en tables orthorhombiques.

— $TlBr^5 \cdot 3KBr \cdot 3H^2O$. — Ce sel cristallise en cubes, en octaèdres ou en dodécaèdres (^{222, 299 à 304}).

Iodures de thallium et de potassium. — TlI^5, KI . Gros cristaux cubiques (⁵⁹).

— $2TlI^5 \cdot 3KI \cdot 3H^2O$. — Ce sel n'a pu être obtenu par Meyer; il est vraisemblablement identique au précédent (^{304, 222}).

Sulfure de thallium et de potassium $Tl^2S^5 \cdot K^2S$. — Ce sel est en tables quadratiques, faciles à obtenir en fondant un mélange de 1 p. de sulfate thalleux, 6 p. de carbonate de potasse sec et 6 p. de soufre. $D = 4.60$. L'hydrogène le réduit avec formation de sulfure thalleux et de thallium métallique. La réduction est totale au rouge (^{305 à 308}).

Sulfates de thallium et de potassium $(SO^4)^2Tl^2O \cdot 2SO^4K^2$ ou, d'après Marshall, $SO^4Tl(OH) \cdot SO^4K^2$. — On l'obtient en tables quadratiques par l'action du bisulfate de potasse sur une solution sulfurique de sulfate thallique. Un excès d'acide (SO^4H^2 conc. ou AzO^2H dilué) le transforme en sel neutre $(SO^4)^2KTI + 4H^2O$. Inversement l'acide sulfurique dilué transforme le sel neutre en sel basique (^{180, 240, 298}).

Séléniate double $(SeO^4)^2TIK + 4H^2O$ (³⁴⁸). — Ce séléniate a été préparé par Fortuni.

Nitrate de thallium et de potassium $(AzO^5)^2TI, 2AzO^2K + H^2O$. — Gros cristaux limpides (R.-J. Meyer) (¹⁸⁹).

Chlorures de thallium et d'ammonium. — On connaît le sel $TlCl^5, 3AmCl$, qui forme des cristaux orthorhombiques (^{299 et 304}), ou des cristaux cubiques (⁵⁹), obtenu par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure. Ce composé peut être regardé comme le trichlorure de thallammonium $Tl'''(AzH^2Cl)^3$. On a encore $TlCl^5 \cdot 3AmCl, 2H^2O$, qui cristallise en prismes rhombiques (^{222 et 303}).

Bromures de thallium et d'ammonium. — On a décrit deux sels hydratés : le premier $TlBr^5 \cdot AmBr \cdot 2H^2O$, cristallise en tables orthorhombiques (³⁰⁵); le second a pour formule $TlBr^5 \cdot AmBr \cdot 4H^2O$ (⁵⁹). Ce bromure existe aussi sous forme anhydre.

Iodure de thallium et d'ammonium $TlI^5 \cdot AmI$. — Ce sel cristallise en tables de couleur rouge (Nicklès) (³⁰⁵).

Sulfates de thallium et d'ammonium $(SO^4)^2TlAm \cdot 4H^2O$.

1881. — (³⁰²) WYROUBOFF. B. Soc. Min. 5-32-1882. — (³⁰⁵) NICKLÈS. J. Pharm. (4)-1-2-1865. — (³⁰⁴) R. J. MEYER. Z. anorg. Chem. 24-231-1900. — (³⁰⁶) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 153-588-1874. — (³⁰⁰) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 139-161-1870. —

— Gros cristaux monocliniques. Le sel anhydre $(\text{SO}^4)^2\text{AmTl}$ se précipite par l'addition de sulfate d'ammoniaque aux liqueurs mères du sulfate thallique ^(340, 339 et 398).

— $(\text{SO}^4)^3\text{TlAm}^3$. — On l'obtient en saturant de sulfate d'ammoniaque une solution acide de sulfate thallique ⁽³⁴⁰⁾.

Phosphate de thallium et d'ammonium $\text{PO}^4\text{TlAm}^3 + \text{PO}^4\text{Am}^3$. — Prismes quadratiques étudiés par Lamy et par Rammsberg ^(373, 49).

Alliage de thallium et de sodium ^(61, 80). — L'alliage NaTl fond à $305^{\circ},8$; on connaît aussi deux eutectiques fondant à 64° et à 238° (Kurnakow et Pouschine) ⁽³⁰⁰⁾.

Chlorure double $\text{TlCl}^3 \cdot 3\text{NaCl} + 12\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux très solubles dans l'eau (Pratt) ⁽²⁹⁶⁾.

Hyposulfite de thallium et de sodium $2\text{S}^2\text{O}^3\text{Tl}^3 + 5\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Petites aiguilles ^(197, 228, 310 à 312) feutrées, obtenues par double décomposition entre l'hyposulfite de soude et le chlorure de thallium à l'ébullition ⁽¹⁹⁶⁾.

Sulfates de thallium et de sodium $(\text{SO}^4)^3\text{TlNa}$. — Ce sulfate se présente en aiguilles incolores ⁽¹⁸⁰⁾.

— $(\text{SO}^4)^3\text{TlNa} + 2,5\text{H}^2\text{O}$ ⁽³³⁶⁾. — On obtient ce sel par addition du sulfate de sodium à une solution sulfurique de sulfate thalleux.

Dithionate de thallium et de sodium $9\text{S}^2\text{O}^6\text{Tl}^3 + 4\text{S}^2\text{O}^6\text{Na}^3$. — Tables orthorhombiques décrites par Kluss et Fock ^(313, 314).

Sulfate de thallium et de lithium $(\text{SO}^4)^3\text{TlLi} + 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽²³⁹⁾. — Ce sel se prépare comme le sel de sodium.

Dithionate de thallium et de lithium $3\text{S}^2\text{O}^6\text{Tl}^3 + 4\text{S}^2\text{O}^6\text{Li}^3$. — Cristaux monosymétriques (Kluss-Fock) ^(313, 314).

Dithionates de thallium et de baryum $3\text{S}^2\text{O}^6\text{Tl}^3 + 2\text{S}^2\text{O}^6\text{Ba}$. — Ce sel se forme en présence d'un excès de sel de baryum.

— $4\text{S}^2\text{O}^6\text{Tl}^3 \cdot \text{S}^2\text{O}^6\text{Ba}$. — Ce sel prend naissance au contraire en présence d'un excès de sel de thallium ⁽³¹³⁻³¹⁴⁾.

Sulfates de thallium et de cerium. — On a décrit les trois sels suivants : $\text{SO}^4\text{Tl} + 3\text{SO}^4\text{Ce} + 4\text{H}^2\text{O}$, cristaux clinorhombiques ⁽³¹⁸⁾; $5\text{SO}^4\text{Tl}^3 + (\text{SO}^4)^3\text{Ce}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, croûtes cristallines; $3\text{SO}^4\text{Tl}^3 + (\text{SO}^4)^3\text{Ce}^3$ ^(316 et 317), précipité cristallin.

⁽³⁰⁷⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2) **42**-305-1890. — ⁽³⁰⁸⁾ KRUSS et SOLEREDER. Ber. Chem. Gesell. **19**-2736-1886. — ⁽³¹⁰⁾ WERTHER. J. prakt. Chem. **91**-385-1864; **92**-128-1864; **92**-272-1864. — ⁽³¹¹⁾ VORTMANN et PADBERG. Ber. Chem. Gesell. **22**-2637-1880. —

Sulfates de thallium et de didyme $5\text{SO}^4\text{Th} + (\text{SO}^4)^2\text{D}^2$. — $\text{SO}^4\text{Th} + (\text{SO}^4)^2\text{D}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽³¹⁶⁾. — Ces composés sont tout à fait semblables aux précédents.

Chlorure de thallium et de glucinium $2\text{TlCl}^2.5\text{GICl}^2$. — Ce sel se présente en tables orthorhombiques (Neumann) ⁽²⁹⁹⁾.

Alliage de thallium et de magnésium. — Ces alliages s'oxydent d'autant plus vite que leur teneur en thallium est plus élevée ^(31 et 317).

Sulfate de thallium et de magnésium $\text{SO}^4\text{Th}^2.\text{SO}^4\text{Mg}.6\text{H}^2\text{O}$. — Prismes monocliniques isolés par Willm ^(30, 310).

Alliage de thallium et de zinc. — L'alliage obtenu en fondant 1 atome de zinc et 2 atomes de thallium se coupe facilement au couteau. PF. : 560° (Carstanjeu) ⁽⁴¹⁾.

Sulfate de thallium et de zinc $\text{SO}^4\text{Th} + \text{SO}^4\text{Zn} + 6\text{H}^2\text{O}$ ^(30, 311 et 31). — Ce sulfate fait partie de la série magnésienne (Willm).

Séléniate de thallium et de zinc $\text{SeO}^4\text{Th} + \text{SeO}^4\text{Zn} + 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁴⁾. — Ce dernier sel appartient également à la série magnésienne (Willm).

Cyanure de thallium et de zinc $2\text{Tl}(\text{CAz}).\text{Zn}(\text{CAz})^2$. — Cristaux blancs; 100 p. d'eau dissolvent, à 0° , 8,7 p. de sel, à 100° , 29,6 p. ⁽³¹⁸⁾.

Alliage de thallium et de cadmium ^(40, 300 et 319). — L'alliage obtenu par fusion de 2 atomes de thallium pour 1 de cadmium est d'un blanc d'argent. PF : 184° (Crookes). Un point d'eutexie existe à $205,5^\circ$ ⁽³⁰⁰⁾.

Alliage de thallium et d'aluminium. — Par fusion, les deux métaux donnent un alliage blanc s'oxydant facilement à l'air ⁽⁴⁰⁾.

Sulfate de thallium et d'aluminium (alun) $\text{SO}^4\text{Th} + (\text{SO}^4)^2\text{Al} + 24\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été signalé à l'état naturel dans l'alun de l'île Vulcano. On l'obtient par évaporation des solutions des sulfates (Lamy). Il se forme aussi par l'action de l'aluminium sur une solution de sulfate thalleux. On obtient ainsi des cristaux brillants octaédriques et cubiques (Pasteur). $D = 2.257$ (Soret) ⁽³²³⁾. Son coefficient de dilatation présente des anomalies qui ont été l'objet d'études spéciales ^(320 à 326, 310 et 30). Ce

⁽³¹²⁾ WERNER. Chem. N. 53-51-1886. — ⁽³¹³⁾ KLUSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 246-284-1888. — ⁽³¹⁴⁾ FOCK. Z. Kryst. 14-340-1888. — ⁽³¹⁵⁾ WYROUBOFF. B. Soc. Min. 14-85-1891. — ⁽³¹⁶⁾ ZSCHIESCHE. J. prakt. Chem. 107-98-1869. — ⁽³¹⁷⁾ MELLOR. Chem. N. 15-24-1867. — ⁽³¹⁸⁾ FROMMULLER. Ber. Chem. Gesell. 11-91-1878. — ⁽³¹⁹⁾ HEYCOCK et NEVILLE. J. Chem. Soc. 61-905 et 914-1892. — ⁽³²⁰⁾ COSSA. Nuovo Cimento (2)-3-75-1870; Z. f. Chem. (2)-6-380-1870. — ⁽³²¹⁾ COSSA. Atti Ac. Lincei (3)-2-933-1878. — ⁽³²²⁾ RETGERS. Z. ph. Chem. 3-527-1889. — ⁽³²³⁾ SPRING. B. Ac. Belg. (5)-6-507-1883. — ⁽³²⁴⁾ SORET et DUPARC. Ar. Sc. Exact. et nat. 21-90-1889. — ⁽³²⁵⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 16-2725-1885.

sel fournit des cristaux mixtes $\text{SO}^4(\text{TK}) + (\text{SO}^4)^3\text{Al}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$ (³²²), avec le sulfate de potassium.

Sulfate de thallium et de Gallium (alun). $\text{SO}^4\text{TI}^2 + (\text{SO}^4)^3\text{Ga}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé de densité 2,477 a été décrit par Soret (³²⁴).

Nitrate de thallium et de cobalt (³²⁷). — Ce sel a été obtenu par Rosenbladt.

Cobalticyanure de thallium $\text{Co}^2(\text{C.Az})^{12}\text{TI}^6$. — Croûtes cristallines d'un jaune pâle qu'on obtient en dissolvant un mélange d'oxyde de cobalt et de thallium dans l'acide cyanhydrique, ou par neutralisation directe de l'acide cobalticyanhydrique par l'hydrate thalleux.

Cobalticyanure de thallium et de potassium $\text{Co}^2(\text{C.Az})^{12}\text{TI}^3\text{K}^3$. — Tablettes légèrement jaunâtres, orthorhombiques, obtenues en ajoutant du phosphate dibasique de thallium à une solution du cobalticyanure de potassium (Fischer et Benzan) (³²⁸).

Sulfate de thallium et de nickel $\text{SO}^4\text{TI}^2 + \text{SO}^4\text{Ni} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux verts perdant leur eau à 120° (³¹⁰ et ³⁰).

Le dithionate de thallium fournit aussi vraisemblablement avec le sel de nickel un dithionate double (Werther).

Chlorure de thallium et de fer $3\text{TI}^2\text{Cl} \cdot \text{Fe}^2\text{Cl}^6$. — Il se forme : 1° par digestion du chlorure thalleux avec une solution très chlorhydrique de chlorure ferrique; 2° en chauffant à fusion du chlorure thalleux dans de la vapeur de chlorure ferrique. Le sel est en petits prismes rouges (³²⁹).

Sulfates de thallium et de fer. — On a décrit deux sulfates doubles : $\text{SO}^4\text{Fe} + \text{SO}^4\text{TI}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ en cristaux vert clair et $\text{SO}^4\text{TI}^2 + (\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$ (alun), en octaèdres améthyste très solubles dans l'eau, qu'on obtient en oxydant par l'acide azotique une solution contenant un mélange des deux sulfates de protoxyde. Ce sel s'effleurit rapidement et perd toute son eau à 155° (Nicklès). $D = 2,585$ (Soret) (³³⁵).

Sel de Roussin $\text{Fe}^4\text{S}^3(\text{AzO})^7\text{TI} + \text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu par double décomposition entre le sulfate thalleux et le sel de Roussin à base de potasse (³³⁰, ³³¹).

Ferrocyanures de thallium $\text{Fe}(\text{C.Az})^6\text{TI}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel signalé par Kuhlmann (³²⁴, ³²⁸) s'obtient par double décomposition entre le carbonate de thallium et le ferrocyanure de potassium. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; il devient anhydre à 100° . Chauffé plus fort à l'abri de l'air, il se décompose avec dégagement de cyanogène. Le résidu

— (³²⁶) SPRING. Ber. Chem. Gesell. **17**-404-1884. — (³²⁷) TH. ROSENBLADT. Ber. Chem. Gesell. **19**-25 et **35**-1886. — (³²⁸) FISCHER et BENZIAN. Chem. Zcit. **26**-49-1902. — (³²⁹) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **144**-250-1867. — (³³⁰) MARSCHLEWIKI et SACHS. Z. anorg. Chem. **2**-175-1892. — (³³¹) O. PAVEL. Ber. Chem. Gesell. **15**-2600-1882. — (³³²) R. J. MEYER et BEST. Z. anorg. Chem. **22**-169-1899. — (³³³) CHRISTENSEN. Z. anorg. Chem. **27**-521-1901. — (³³⁴) LEPIERRE

renferme du thallium métallique — $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^2\text{Tl} + \text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$.
— Tables jaunes tricliniques (D : 4,64).

Ferricyanures de thallium $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^2\text{Tl}$. — Aiguilles rouges, obtenues par double décomposition entre le ferricyanure de potassium et le sulfate thalleux.

— $5\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^2\text{Tl} + 4\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^3$, cristaux d'un rouge grenat (³²⁸).

Permanganate de thallium MnO^4Tl . — C'est un sel qui se présente en gros prismes noirs. On l'obtient en décomposant le sel de baryte par le sulfate thalleux (³²⁹).

Alun de thallium et de manganèse (³³⁰). — Ce sel est peu stable. Il se dédouble lentement en solution sulfurique, en sulfate manganéux et sulfate thallique.

Chlorure de thallium et de chrome $6\text{TlCl} \cdot \text{Cr}^2\text{Cl}^6$. — Il s'obtient par voie humide dans des conditions analogues à celles où prend naissance le sel double de fer (Neumann) (³³⁰).

Chromate neutre de thallium CrO^4Tl^2 (^{40, 41, 42, 52, 61, 61}). — Ce composé se précipite chaque fois qu'on traite un sel thalleux par un chromate alcalin. On peut l'obtenir aussi en saturant de carbonate une solution d'acide chromique. C'est une poudre jaune très peu soluble dans l'eau. On l'obtient en prismes à 6 pans du système orthorhombique, en mettant à profit sa solubilité dans les solutions chaudes et concentrées de potasse. Ce sel semble isomorphe du chromate de potasse (³³⁴). Chauffé au rouge sombre, le chromate fond sans décomposition. Chauffé plus fortement, il perd de l'oxygène. Le résidu consiste alors en un mélange d'oxyde de chrome et de bichromate. L'ammoniaque, le carbonate de soude en solution diluée ne décomposent pas le chromate de thallium. La potasse fondue donne de l'oxyde thallique cristallisé. Les acides, dans des conditions appropriées, sont susceptibles de fournir successivement du bichromate, puis du trichromate (Crookes); avec l'acide chlorhydrique très concentré, on peut arriver à une réduction complète du chromate à l'état de chlorure. Avec l'acide sulfurique concentré et l'alcool, on peut obtenir un sulfate double (alun) $\text{SO}^4\text{Tl}^2 + (\text{SO}^4)^2\text{Cr}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$.

Bichromate de thallium $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Tl}^2$. — Il se forme par l'action des acides sur le chromate neutre et par précipitation d'un sel thalleux par un bichromate alcalin. C'est un précipité cristallin jaune orangé que l'action ultérieure des acides (SO^4H^2 , AzO^3H) transforme en trichromate. L'acide sulfureux le transforme en alun.

et LACHAUD, C. R. 143-106-1891. — (³³⁵) ALF. POLIS. Ber. Chem. Gesell. 13-567-1880. — (³³⁶) T. W. SALTER, Chem. N. 37-96-1878. — (³³⁷) DELAFONTAINE, NOUV. AR. Sc. ph. nat. 30-252-1867. — (³³⁸) MAURO, Atti Ac. Lincei (5)-2-II-582-1895. — (³³⁹) SCACCHI, Atti Ac. Lincei.

Trichromate de thallium $\text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{TI}^3$. — C'est une poudre rouge cristallisée très peu soluble dans l'eau. Les chromates de thallium ont été proposés comme pigments colorés (Salter) ⁽³⁵⁶⁾.

Chlorochromate de thallium $\text{CrO}^3\text{ClTI} \left[\text{CrO}^3 < \frac{\text{OTI}}{\text{Cl}} \right]$. — Il se forme en dissolvant du chlorure de thallium dans l'acide chromique. Le sel est en petits prismes quadrangulaires décomposables par l'eau ⁽³⁵⁴⁾.

Sulfate de thallium et de chrome $\text{SO}^4\text{TI}^3 + (\text{SO}^4)^3\text{Cr}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$ (alun). — On peut l'obtenir par réduction du bichromate de thallium par le gaz sulfureux (Willm) ^(69 et 355). $D = 2,236$ (Soret) ⁽³⁵³⁾. Il donne des octaèdres, noirs rouges foncés par transparence.

Cyanure de thallium et de chrome $\text{Cr}(\text{CAz})^3.5\text{TICAz}$. — Tables se préparant par l'ébullition du chromicyanure basique de plomb avec le sulfate thalleux (Fischer et Benzian) ⁽³⁵⁸⁾.

Chromate de thallium et de potassium $\text{CrO}^4\text{TI}^3, \text{CrO}^3\text{K}^3$. — En fondant du chromate de thallium avec de l'azotate de potasse, le chromate n'est pas décomposé et, par traitement à l'eau, il se dépose cristallisé. En fondant un mélange de chromates de thallium et de potassium, on obtient dans les mêmes conditions un chromate double ⁽³⁵⁴⁾.

Chromicyanure de thallium et de potassium $\text{Cr}(\text{CAz})^3. \text{TICAz}. 2\text{KCAz}$. — Petits cristaux d'un jaune clair qui prennent naissance par l'action du cyanure de thallium sur les solutions chaudes et concentrées de chromicyanure de potassium ⁽³⁵⁸⁾.

Molybdates de thallium. — Le molybdate MoO^4TI^3 se présente en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau et les alcalis. On les obtient par l'ébullition d'une solution de sel thalleux avec de l'acide molybdique ou par double décomposition entre le molybdate MoO^4Na^2 et un sel thalleux. On a décrit en outre les molybdates $11\text{MoO}^3. \text{TI}^3\text{O}$ et $8\text{MoO}^3. 5\text{TI}^3\text{O}$ (?) ^(350, 350, 357).

Fluoxymolybdates de thallium ^(358 à 360). — Le molybdate de thallium se dissout dans l'acide fluorhydrique avec formation de fluoxymolybdates. Un certain nombre de composés ont été signalés et décrits : $2\text{TIF}. \text{MoO}^3\text{F}^3$, cristaux jaunâtres, brillants, monocliniques; $2\text{TIF}. \text{MoO}^3\text{F}^3, \text{H}^2\text{O}$; $\text{TIF}. \text{MoO}^3\text{F}^3$, cristaux jaunes monocliniques. Les mêmes

5) 2-II-401-1893. — ⁽³⁴⁰⁾ F. ULLIK. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-204 et 320-1867. — ⁽³⁴¹⁾ DERRAY. C. R. 66-704-1868. — ⁽³⁴²⁾ PARMENTIER. C. R. 92-1234-1881. — ⁽³⁴³⁾ FEIT. Ber. Chem. Gesell. 21-136-1888. — ⁽³⁴⁴⁾ BOLTON. Amer. Chemist. 2-456-1872. — ⁽³⁴⁵⁾ R. J. MEYER et FRITZ WENDEL. Ber. Chem. Gesell. 36-4055-1903. — ⁽³⁴⁶⁾ HODGKINSON et FRENCH. Chem. N. 66-225-1892. — ⁽³⁴⁷⁾ GIORGIS. Rend. Ac. Lincei (5)-3-2-104-1894. — ⁽³⁴⁸⁾ V. FORTINI. L'Orosi 25-397-1902. — ⁽³⁴⁹⁾ C. FABRE. An. Ch. Ph. (6)-10-538-1887. — ⁽³⁵⁰⁾ C. FABRE. An. Ch. Ph. 6-14-115-1888. — ⁽³⁵¹⁾ R. J. MEYER et A. BERTHEIM. Ber. Chem. Gesell. 37-2051-1904. — ⁽³⁵²⁾ THOMSEN. J. prakt. Chem. (2)-19-1; Thermochem. Unters. 3-554. — ⁽³⁵³⁾ SORET. Ar. Sc. Ph. Nat. 10-300-1885; 12-555-1884. — ⁽³⁵⁴⁾ SORET. C. R. 99-867-1884; 101-156-1885.

composés se forment par double décomposition entre le sulfate thalleux et les fluoxymolybdates de potassium.

— $2\text{TlF} \cdot \text{MoOF}_4$. — Cristaux orthorhombiques obtenus en réduisant électrolytiquement une solution d'acide molybdique et addition, à la liqueur obtenue, de fluorure de thallium.

Phosphomolybdate de thallium $3\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{MoO}_3$. — Cristaux jaunes que Debray a préparés en précipitant de l'oxyde de thallium par de l'acide phosphomolybdique ⁽³⁴¹⁾.

Silicomolybdate de thallium $2\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 15\text{MoO}_3 + \text{aq}$. — C'est une poudre cristalline jaune très dense, très peu soluble dans l'eau (Parmentier) ⁽³⁴²⁾.

Tungstates de thallium. — Ces sels sont peu connus. Le seul qui paraisse bien défini est le sel $\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{UO}_2$ obtenu par Flemming soit en neutralisant, à l'ébullition, l'acide tungstique par du carbonate thalleux, soit en faisant bouillir une solution de sel thalleux avec du tungstate de soude $\text{UO}_2 \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le sel est en lamelles très réfringentes, très peu solubles dans la potasse ^(343 et 220).

Uranates de thallium. — Les combinaisons renfermant du thallium et de l'uranium ont été décrites par Bolton ⁽³⁴⁴⁾.

Azotate de thallium et d'uranyle $(\text{AzO}_3)_2\text{UO}_2\text{Tl}$. — Ce sel qui prend naissance en liqueur très azotique est en cristaux légèrement fluorescents. L'eau et même l'air humide le décomposent (Meyer et Wendel) ⁽³⁴⁵⁾.

V. THOMAS,

Maître de Conférences à l'Université de Clermont, Ferrand.

PLOMB $Pb = 206,9$

État naturel : GITES PLOMBIFÈRES INDUSTRIELS, GÉNÉRALITÉS SUR LEUR FORMATION⁽¹⁾.

Les seuls minerais de plomb qui soient exploités industriellement sont les sulfures ou *galènes* et accessoirement les carbonates; les principaux gîtes métallifères se trouvent en Espagne, dans la région de Linarès (provinces de Murcie, Jaen, Almería, Badajoz, Grenade, etc.), qui a fourni, en 1899, 509 000 tonnes de minerai d'une valeur moyenne de 81 francs; aux États-Unis qui fournissent des galènes argentifères (région du Colorado, Leadville) 210 000 tonnes; en Allemagne, qui a produit, en 1899, environ 145 000 tonnes (Prusse, Hartz (Clausthal), Saxe (Freiberg), etc.); en Autriche-Hongrie dont la production atteint environ 100 000 tonnes de minerai à 55 francs (Bohême, région de Przibram, Carinthie, etc.); en Angleterre, on a extrait 30 000 tonnes de minerai argentifère à environ 200 francs (Durham, Flintshire, Derbyshire, île de Man, etc.); la Russie et particulièrement la Pologne ont produit 58 000 tonnes, alors que l'Italie (Léridi, Toscane et Calabre) a donné 52 000 tonnes d'un minerai fortement argentifère à 210 francs environ.

Des minerais de plomb se trouvent en abondance en Grèce dans la presqu'île de Laurium (Attique). Ces minerais fournissent par an de 14 000 à 18 000 tonnes de métal brut (Zenghelis) ^(1 a).

En France, on trouve des minerais de plomb généralement argentifères à Pontpéan (Ille-et-Vilaine), à Pontgibaud (Ille-et-Vilaine), à Villefranche et Asprières (Aveyron), à Sentein et Moncoustans (Ariège), à Pierrefitte (Hautes-Pyrénées), aux Bormettes (Var), à Vialas (Lozère), à Malines (Gard), etc. La production totale a été en 1899 de 18 000 tonnes de minerais d'une valeur moyenne de 150 francs, mais de beaucoup inférieure aux besoins de nos industries qui utilisent environ deux fois autant de minerais étrangers.

Les géologues sont d'accord pour admettre que « le plomb exploité a commencé par se déposer à l'état de galène, et que les autres sels : carbonates, sulfates, phosphates, chlorures, etc., n'en sont jamais que des produits d'altération limités au voisinage de la surface ». Ils sont moins d'accord en ce qui concerne l'origine du plomb; Fuchs et de Launay⁽¹⁾ pensent que « le métal reconnu à la fois dans les microgranulites et dans le gîte ont la même origine : les fumerolles du magma igné

⁽¹⁾ FUCHS et DE LAUNAY. Gîtes minéraux et métallifères. Baudry, édit., 467-1893. — ^(1 a) ZENGHELIS. V^e Congrès de chimie app. Berlin, 1905. — ^(1 b) Geological Survey mineral

profond, qui avait d'abord donné lieu à l'épanchement de la roche, mais ne s'était pas encore refroidi quand le gisement métallifère s'est formé. Le mécanisme par lequel ce plomb, ainsi déposé sous forme de galène cristallisée, a été amené dans ses gîtes actuels par les eaux, n'est pas tout plus bien connu, mais il paraît vraisemblable d'admettre qu'il a été momentanément dissous par des eaux chargées de sulfures alcalins quoique l'hypothèse ne soit pas à l'abri de toute objection. Le sulfure une fois déposé a subi les influences atmosphériques qui l'ont transformé en cérusite par l'action de l'anhydride carbonique soit complètement comme on l'a observé sur des échantillons qui ont subi cette action depuis l'an 150 environ de notre ère, soit incomplètement comme cela se présente dans les gisements de Leadville où la teneur en carbonate diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface et de la zone occupée par les eaux qui, elles aussi, apportent l'acide carbonique.

On peut supposer encore qu'il y a eu oxydation de la galène en sulfate et ceci explique, par la formation concomitante de sulfate d'argent, plus soluble dans l'eau que le sel de plomb, la moindre teneur en argent des minerais plombifères superficiels : par exemple à Leadville le rapport des teneurs en argent des cérusites et des galènes est de 40,145.

Ce sulfate de plomb a pu ultérieurement subir l'influence des solutions de carbonates alcalins ou du carbonate de calcium, ainsi que celle des phosphates, ce qui explique la formation de la cérusite et de la pyromorphite, qui sont des minerais superficiels, le dernier entre autres ne se trouvant plus au delà de 45 mètres de profondeur. Ces hypothèses expliquent également la richesse en plomb plus élevée pour les couches superficielles que pour les couches profondes des minerais oxygénés à cause de la solubilité des sulfates de fer, de zinc, que l'eau a pu par suite enlever à ces couches alors que les sels de plomb moins solubles restaient en place.

L'insolubilité du sulfate, du chlorure et du carbonate de plomb, explique que ce métal ne se trouve que rarement dans les eaux minérales⁽³⁾; cependant on l'a trouvé, mais en faible quantité, dans les fucus poussés dans la mer (Malaguti, Durocher et Sarzeaud)⁽²⁾.

Minerais de plomb⁽⁴⁾. — On rencontre très rarement du plomb natif : parfois cependant au Mexique, en Suède et au Nassau, on l'a trouvé sous forme de cristaux cubiques, malléables et ductiles de densité 11,445 et dont la dureté est représentée par 1,5. Le minerai de beaucoup le plus abondant est la *galène* ou sulfure de plomb de $D = 7,4$ à 7,6, de dureté variable entre 2,5 et 2,75, cristallisée dans le système cubique : elle possède l'éclat métallique, est de couleur grise, donne une poussière d'un gris noirâtre et contient en général un peu de fer de zinc, d'antimoine, de sélénium et de 0,01 à 1 % d'argent ; ce minerai est déjà cité dans Pline et il est employé, quand il est exempt d'argent, pour venir

ressource 206-1902. — ⁽²⁾ MALAGUTI, DUROCHER et SARZEAUD. C. R. 29-780-1849; An. Ch. Ph. (5)-28-129-1850. — ⁽³⁾ BEAUDE. C. R. 16-1009-1010-1082 et 1118-1845. — ⁽⁴⁾ DE LAPARENT.

les poteries (alquifoux); les principales variétés sont la *targionite* qui contient 4 % d'antimoine, la *steinmannite* qui renferme de l'antimoine et de l'arsenic et le *bleischweif* (dépourvu d'éclat). Dans la même catégorie se trouvent la *clausthalite* ^(5, 6, 7) de Clausthal, dans le Harz, qui est du sélénure : PbSe ($D = 8$ et dureté variable entre 2,5 et 5); la *zorgite* qui contient de 4 à 15 % de cuivre, et l'*altaïte* ou tellurure de plomb, masse blanche que l'on trouve dans l'Altai et en Amérique ($D = 8,16$ et dureté = 3 à 3,5).

Les autres minerais importants sont les carbonates, sulfates et sulfocarbonates. La *cérusite* : (ou plombonacrite ou cerussa de Pline) qui est le composé CO^2Pb ($D = 6,5$; dureté = 3,5) cristallisé dans le système rhombique, isomorphe de la withérite et de l'aragonite sous forme de lamelles transparentes présentant la double réfraction, souvent incolores, mais parfois légèrement vertes ou bleues à cause du cuivre; ses variétés sont le *weissbleierz* (plomb blanc) que l'on trouve en cristaux ou en masses compactes dans le chapeau des gites plombifères; le *bleischwarz* (plomb noir), mélange de CO^2Pb et de charbon.

La *ganomalite* trouvée par Nordenskjöld dans le Langbandsgrube ⁽⁹⁾ est un silicate de plomb et de calcium SiO^3 (Pb, Ca).

L'*anglésite*, sulfate de plomb anhydre ($D = 6,29$ à 6,35 et dureté = 3), forme des cristaux rhombiques isomorphes de la barytine que l'on trouve dans l'île d'Anglesey, en Sardaigne ⁽¹⁰⁾ et en Écosse; la *lanarkite* de composition $\text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}$ (Pisani), est en cristaux monocliniques, blanc verdâtre ou jaunâtre et la *linarite* (de Linarès, Espagne), est un sulfate cuprifère hydraté SO^4 (Cu, Pb), H^2O bleu d'azur et monoclinique.

Les sulfocarbonates ⁽¹¹⁾ SO^3Pb , $3\text{CO}^2\text{Pb}$ se présentent sous deux formes principales appartenant à deux systèmes différents : rhomboédrique et rhombique, c'est-à-dire avec dimorphisme très net; les principaux échantillons sont la *susannite* ⁽¹²⁾ ($D = 2,55$ et dureté = 2,5) de Susannah à Leadhills (Écosse), rhomboédrique avec double réfraction intense; la *ladhillite* ⁽¹³⁾ (même provenance) du système rhombique ($D = 6,27$ à 6,45 et dureté = 2,5) dont les variétés sont la *calédonite* (de Caledonia, Écosse), qui est un sulfocarbonate plombo-cuprifère : SO^4Pb , CO^2 (Pb, Cu).

Parmi les oxydes, il faut signaler le *massicot* : PbO ($D = 8$, dureté = 2) qu'on trouve dans certains quartz et dans des roches volcaniques; le *minium* : Pb^2O^3 ($D = 4,6$ et dureté = 2 à 3) produit rouge pulvérulent que l'on trouve en enduit sur la galène et en dernier lieu la *plattnérite*, très rare : PbO^2 ($D = 8,5$).

Les phosphates et arséniate sont représentés ⁽¹⁰⁾ : 1° par la *pyromorphite* ^(13 à 16) (ou plombéine) $\text{P}^5\text{O}^{12}\text{ClPb}^5$ ($D = 6,5$ à 7,1 et dureté = 3,5

Cours de minéralogie. Masson, édit., 582-1899. — ⁽⁵⁾ STROMAYER. An. Ph. Chem. Pogg. 2-405-1824. — ⁽⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 2-415-1824. — ⁽⁷⁾ ZINCKEN. An. Ph. Chem. Pogg. 3-274-1825. — ⁽⁹⁾ SjöGREN. Ber. Chem. Gesell. 16-5075 b. 1885. — ⁽¹⁰⁾ SELLA. Ber. Chem. Gesell. 12-1701-1879. — ⁽¹¹⁾ KENGGOTT. Sitz. Akad. Wien. 14-586-1855. — ⁽¹²⁾ THOMSON. J. prakt. Chem. 22-418-1841. — ⁽¹³⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 85-204-1852. — ⁽¹⁴⁾ KENGGOTT. Sitz. Akad. Wien. 10-180-1855. — ⁽¹⁵⁾ KERSTEN. An. Ph. Chem. Pogg.

à 4) hexagonale, verte ou brune qui est isomorphe avec l'apatite et avec l'arséniate et le vanadate de plomb : elle contient souvent du calcium et de l'arsenic remplaçant atomiquement le plomb et le phosphore, elle accompagne la galène et forme de beaux cristaux (Ems, Nassau) : la *nuissierite* ⁽¹⁶⁾ de Nuissières (Rhône) est une variété impure contenant de l'arsenic et du calcium; le *plombgomme* ^(20 à 22) (ou plomborésinite ou plombgommite) est un phosphate de plomb avec de l'hydrate d'alumine : $(PO^4)^2 Pb^2 + 6(Al^2O^3, 5H^2O)$, la *hitchcockite* est un phosphate double de plomb et d'aluminium associé à l'alumine : $2P^2O^6Pb^2, 2P^2O^6Al^2, 4Al^2O^3, 27H^2O$.

2° par la *mimétèse* ⁽¹⁰⁾ (ou mimétite) $As^2O^{12}ClPb^5$ hexagonale isomorphe de la pyromorphite ($D = 6,92$ à $7,3$ et dureté $= 5,5$) dont les variétés sont la *campylite* et l'*hédypthane* qui contiennent du calcium et du phosphore. La *beudantite* est un phospho ou arséniosulfate de plomb et de fer ($D = 4$ à $4,3$ et dureté $= 3,5$ à $4,5$) que l'on trouve à Dernbach (Nassau), en cristaux rhomboédriques.

Parmi les arsénio et antimoniosulfures se trouvent la *sartorite* (ou *scléroclase*) $PbAs^2S^4$ ^(41 à 45) gris de plomb, poussière rouge ($D = 5,59$ et dureté $= 5$) rhombique; la *dufrénoysite* $PbAs^2S^2$ ^(41 à 45) gris d'acier ($D = 5,5$ et dureté $= 3$) rhombique trouvée à Binner (Valais); la *zinc-kénite* $PbSb^2S^4$ isomorphe de la *scléroclase*, la *jamesonite* ^(26 à 28 et 46) $Pb^2Sb^2S^6$ dont les variétés sont la *plumosite* (federerz) ou *hétéromorphe*; la *boulangérite* ^(24 à 27) $Pb^2Sb^4S^{11}$ rhombique, se trouve à Molières (Gard) et à Przibram; la *bourronite* $Pb^2Cu^6Sb^2S^6$ rhombique que l'on appelle encore *radenerz* (minerai en roue) parce qu'il prend, par suite de macles, la forme d'un pignon d'engrenage et la *freieslebenite*, monoclinique qui contient 50 % de plomb contre 22 à 25 % d'argent et parfois 1 % de cuivre : $Pb^2Ag^{10}Sb^{14}S^{11}$; la *kobellite* $Pb^2S^2(BiSb)^2$ ^(29, 30 et 42).

A signaler encore la *wulfénite* (ou mélinose) MoO^4Pb quadratique en cristaux jaune miel; la *plombocalcite* ⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾, la *plomboaragonite*; la *plombocuprite* (galène et chalcosine), la *plomboferrite* (spinelle de Fe, Mn, Pb), la *plombomanganite* (sulfure de Mn et Pb); la *plombostannite* (antimoniosulfure de Pb, Sn et Fe), la *plombostibine*, variété de boulangérite. l'allophane plombifère (silicate d'alumine hydraté contenant du plomb)

26-489-1852. — ⁽¹⁶⁾ WÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 4-161-1825. — ⁽¹⁸⁾ BARRUEL. An. Ch. Ph. (2) 62-217-1856. — ⁽¹⁹⁾ SCHABUS. An. Ph. Chem. Pogg. 100-297-1857. — ⁽²⁰⁾ DUFRENOY. An. Ch. Ph. (2) 59-440-1855. — ⁽²¹⁾ DAMOUR. An. Min. (3) 17-191-1840. — ⁽²²⁾ GYST. Jahresb. 687-1857. — ⁽²³⁾ SHEPARD. Jahresb. 688-1857. — ⁽²⁴⁾ BOULANGER. An. Min. (5) 7-575-1855. — ⁽²⁵⁾ THAULOW. An. Ph. Chem. Pogg. 41-210-1857. — ^(26 a) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 46-281-1859. — ⁽²⁶⁾ HAUSMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 47-495-1889. — ⁽²⁷⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 28-421-1853. — ⁽²⁸⁾ BREITHAUP. J. prakt. Chem. 10-442-1857. — ⁽²⁹⁾ KERNDT. An. Ph. Chem. Pogg. 65-302-1845. — ⁽³¹⁾ SAUVAGE. An. Min. (3) 17-525. — ⁽³²⁾ G. VON RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 132-372-1867. — ⁽³³⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 7-91-1826. — ⁽³⁴⁾ KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. 9-557-1852. — ⁽³⁵⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 8-101-1826; 15-471-1829. — ⁽³⁷⁾ SCHAFFSGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 38-405-1856. — ⁽³⁸⁾ RAMMELSBURG et ZINKEN. An. Ph. Chem. Pogg. 77-241-1849. — ⁽³⁹⁾ SETTERBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 55-635-1842. — ⁽⁴⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 86-404-1852. — ⁽⁴¹⁾ BERZELIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 7-147-1826. — ⁽⁴²⁾ VON RATH. An. Ph. Chem. Pogg.

et la *bröggerite* provenant de Raade (Norvège) dans laquelle on a trouvé de l'uranium, du thorium, de l'yttrium et du plomb 9,15 à 9,28 % (D = 9,06 et dureté = 5,5) ⁽⁴⁹⁾.

La *vanadite* ⁽⁵⁰⁾, chlorovanadate de plomb, est isomorphe de la pyromorphite et de l'apatite; sa formule est $Pb^5V^2O^{12}Cl$ (D = 6,8 à 7,2 et dureté = 3), se trouve au Mexique, en Carinthie et en Écosse sous forme de masses d'un jaune orangé, brunes ou d'un rouge foncé, possédant la double réfraction; il existe un assez grand nombre de variétés importantes de ce corps, à savoir: la *descloizite* ⁽⁵²⁾ qui ne contient pas de chlore, mais qui est zincifère: $V^2O^{10}(Pb,Zn)^4H^2$ du système rhombique (D = 5,8 à 6,1 et dureté = 3,5); elle contient souvent de l'arsenic qui remplace le vanadium; la *cuprodescloizite* et la *tritochlorite*. La *déchénite*, un autre vanadate V^2O^6Pb contenant un peu de zinc (D = 5,8 et dureté = 3,5), se trouve en Bavière rhénane; l'*eusynchite* ^(53 à 55) du Brisgau est une déchénite zincifère $V^2O^8(Pb,Zn)^3$ où les deux métaux se trouvent dans le rapport 3 de Pb pour 4 Zn ou de 5 Pb et 3 Zn; ses variétés sont la *chiléite* qui contient du cuivre (Chili), la *moltramite* et la *ramirite*.

La *crocoïse* ⁽⁵⁶⁾, chromate de plomb CrO^4Pb (D = 5,9 à 6,1 et dureté = 2,5 à 3) monoclinique, qu'on appelle encore plomb rouge de Sibérie (Bérésowsk) ou plomb chromaté, se trouve en lames ou en petits cristaux d'un beau rouge hyacinthe dont la poudre est d'un rouge orangé; on la trouve également au Brésil; ses variétés sont la *phœnicite* ou *mélano-chroïte*: $2CrO^4Pb,PbO$ ⁽⁶⁰⁾, la *vauquelinite* découverte par Berzélius et qui contient du cuivre: $Cr^2O^{17}Pb^2Cu$, la *laxmannite* ou phosphochromate de plomb: $Cr^2O^{17}P^3(Pb,Cu)^3$ monoclinique qu'on trouve en Sibérie, en Écosse et au Brésil. La *scheelinite* (ou stoltzite) est du tungstate de plomb quadratique TuO^4Pb (D = 7,9 à 8,1 et dureté = 3).

Les minerais halogénés sont: la *cotunnite* ⁽⁶¹⁾ ou $PbCl^2$, petites aiguilles blanches rhombiques qu'on trouve dans les laves du Vésuve (D = 5,25); la *matlockite* ⁽⁶²⁻⁶³⁾ Pb^2OCl^2 quadratique (D = 7,21 et dureté = 2,5 à 3) de couleur jaune miel ou verdâtre, se trouve à Matlock (Écosse) et au Vésuve; la *mendipite* ⁽⁶⁴⁻⁶⁵⁾ (de Mendip Hills), oxychlorure $PbCl^2, 2PbO$ (D = 7 à 7,1 et dureté = 2,5 à 3); la *laurionite* (du Laurium), oxychlorure hydraté qu'on trouve en lamelles incolores. La *phosgénite* ⁽⁶⁶⁾ (ou

122-380-1864. — ⁽⁴⁵⁾ DAMOUR. An. Ch. Ph. (5); 14-379-1845. — ⁽⁴⁶⁾ SARTORIUS VON WALTERSHAUSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 94-117-1855. — ⁽⁴⁷⁾ LANDOLT, VON RATH et BERENDES. An. Ph. Chem. Pogg. 122-374-1864. — ⁽⁴⁸⁾ SMITH. Ber. Chem. Gesell. 23-2276-1890. — ⁽⁴⁹⁾ KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. 12-701-1854. — ⁽⁵⁰⁾ JOHNSTON. An. Ph. Chem. Pogg. 25-312-1852. — ⁽⁵¹⁾ HOPMANN et HEIDEPRIEM. Ber. Chem. Gesell. 34-914 a. 1901. — ⁽⁵²⁾ SCHABES. An. Ph. Chem. Pogg. 100-297-1857. — ⁽⁵³⁾ DESCLOIZEAUX. An. Ch. Ph. (3)-41-78-1854. — ⁽⁵⁴⁾ BERGEMAN. Jahresb. 685-1857. — ⁽⁵⁵⁾ V. KOBELL. J. prakt. Chem. 50-496-1850. — ⁽⁵⁶⁾ FISCHER et NESSLER. Jahresb. 964-1855. — ⁽⁵⁷⁾ CZUDNOWICZ. An. Ph. Chem. Pogg. 120-17-1863. — ⁽⁵⁸⁾ RAMMELSBURG. J. prakt. Chem. 91-405-1864. — ⁽⁵⁹⁾ BRUSH. Jahresb. 685-1857. — ⁽⁶⁰⁾ DAUBER. An. Ph. Chem. Pogg. 106-150-1859. — ⁽⁶¹⁾ HERMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 28-162-1833. — ⁽⁶²⁾ SCHABES. Sitz. Akad. Wien. 4-456-1850. — ⁽⁶³⁾ GREG. Ph. Mag. (4)-2-120-1851. — ⁽⁶⁴⁾ MILLER. Jahresb. 821-1851. — ⁽⁶⁵⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-272-1824. — ⁽⁶⁶⁾ RHODIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 62-373-1847. — ⁽⁶⁷⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 85-141-1852. — ⁽⁶⁸⁾ DE CURRIÈRES DE CASTELNAU. Rapports du Jury interna-

plomb corné) est un chlorocarbonate $\text{CO}^2\text{Pb}, \text{PbCl}^2$ quadratique qu'on trouve au Laurium ($D = 6$ à $6,31$ et dureté $= 2,75$ à 3). La *schwarzenbergite* (ou plomboiodite) est un chloro-iodo-oxyde de plomb $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{Cl}^2, \text{I}^2)$ rhomboédrique, jaune miel, trouvé dans le désert d'Atacama en Bolivie ($D = 6,1$ à $6,3$ et dureté $= 2$ à $2,5$).

Historique. — Le plomb est depuis les temps les plus reculés employé comme métal courant; on a signalé sa présence dans des bijoux égyptiens^(69, 70, 71), en particulier dans des miroirs dont il constituait, sous forme de gros fil, la garniture extérieure et dont on avait formé le tain au moyen de métal fondu et appliqué sur le verre découpé dans un ballon soufflé; par altération, le plomb était profondément transformé.

Sous la domination romaine, les gîtes métallifères d'Espagne et de Gaule étaient exploités, et le métal, qu'on savait déjà contenir de l'argent, était employé comme de nos jours pour les canalisations d'eaux. Pline le désigne sous le nom de *plombum nigrum*. Au moyen âge⁽⁷²⁾, le plomb était utilisé couramment et son emploi par les alchimistes qui lui avaient découvert la propriété de dissoudre les métaux pour former avec eux des alliages lui a fait donner le nom de Saturne sous lequel on le désigne parfois (arbre de Saturne), mais qu'on applique le plus souvent à ses combinaisons (sucre de Saturne, extrait de Saturne, etc.). On a signalé également la présence du plomb dans les bronzes de la Chine et du Japon^(73, 74, 75).

Les composés du plomb, litharge, minium et céruse, que l'on fabriquait anciennement par des procédés qui ne sont pas très éloignés de nos méthodes actuelles, étaient utilisés comme colorants minéraux.

Préparation du plomb pur. — Voir pour la préparation du plomb pur la partie industrielle p. 971 et le poids atomique p. 969.

Propriétés physiques. — Le plomb est blanc bleuâtre et sa section récente est brillante, mais elle se ternit assez rapidement; il est

tional de 1900. Classe 83, 1-82. — ⁽⁶⁸⁾ A. LODIN. Rapports du Jury international de 1900. Classes 64 et 65, 372. — ⁽⁶⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-15-444-1898. — ⁽⁷⁰⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-15-453-1898; (7)-12-451-1897. — ⁽⁷¹⁾ BERTHELOT. C. R. 127-259-1898. — ⁽⁷²⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-30-285-1893. — ⁽⁷³⁾ MORIX. Ber. Chem. Gesell. 7-594 a. 1874; C. R. 78-811-1874. — ⁽⁷⁴⁾ KALISCHER. Ber. Chem. Gesell. 7-1114 b. 1874. — ⁽⁷⁵⁾ CHRISTOPLE et BOUILLET. C. R. 78-1019-1874. — ⁽⁷⁶⁾ RAMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 4-854-1871. — ⁽⁷⁷⁾ WHITE. Ber. Chem. Gesell. 10-1171-1877. — ⁽⁷⁸⁾ WAGNER, FISHER et GAUTIER. Chimie industrielle. Masson, édit., 350-1901. — ⁽⁷⁹⁾ BRAND. B. Soc. Ch. (5)-3-705-1890. — ⁽⁸⁰⁾ WALKER. D. R. P. 32 861; Ber. Chem. Gesell. 8-677 Ref. 1875. — ⁽⁸¹⁾ BLAS et MIEST. App. de l'électrolyse à la métallurgie, 1881. — ⁽⁸²⁾ LORENZ. Z. anorg. Chem. 10-78-1895. — ⁽⁸³⁾ LYTE. D. R. P. 72804; Ber. Chem. Gesell. 27-279 d. 1894. — ⁽⁸⁴⁾ E. NICKEL. Z. ph. Chem. 11-598-1893. — ⁽⁸⁵⁾ HANNAY. Chem. N. 67-291-1893; 69-195-1894 et 70-43-1894. — ⁽⁸⁷⁾ LODIN. C. R. 120-1164-1895. — ⁽⁸⁶⁾ JENKINS et SMITH. J. Chem. Soc. 74-72-666. — ⁽⁸⁸⁾ FITZ GERALD. Ber. Chem. Gesell. 10-721-1888. — ⁽⁸⁹⁾ PROST. B. Soc. Ch. (2)-49-666-1897. — ⁽⁹¹⁾ GROSS et WELLS. E. P. 2386; Ber. Chem. Gesell. 17-293 c. 1884. — ⁽⁹²⁾ FRY. D. R. P. 88 272; Ber. Chem. Gesell. 29-884 d. 1897. — ⁽⁹³⁾ HAYEMANN. D. R. P. 34 727 et 41 913; Ber. Chem. Gesell. 19-271 c. 1886; 21-116 c. 1888; D. R. P. 44 868; Ber. Chem. Gesell. 21-904 c. 1888. — ⁽⁹⁴⁾ GREUER. An. Min. (6-13-525-1868; (6)-16-519-1869. — ⁽⁹⁵⁾ LUCK. Ber. Chem. Gesell. 9-201-1876. — ⁽⁹⁶⁾ JOHNSON.

mou, facilement percé par certains insectes^(115, 116, 117). (*Sirex gigas* et *Callidium sanguineum*). Il laisse une trace grise sur le papier, se raye facilement avec l'ongle et s'agglomère par compression à froid (Spring)⁽¹¹⁸⁾. La limaille, comprimée dans le vide sous 2000 atmosphères, se prend en une masse homogène où on ne retrouve pas, même au microscope, la trace des fragments antérieurs; à 5000 atmosphères, le plomb s'échappe comme un liquide des fissures de l'appareil [Spring, Halstein^(118 a)]. Pour l'étain, le zinc, l'aluminium, l'antimoine, le bismuth, le cuivre, l'agglomération ne se fait qu'avec des pressions de 3000 à 6000 atmosphères. La résistance du plomb à l'écrasement est peu considérable, mais l'état final n'est atteint qu'après plus d'une heure; cette résistance varie avec le travail du métal et particulièrement avec la proportion d'oxyde qu'il contient⁽¹¹⁹⁾; il s'électrise, en se déformant, par la friction d'une courroie⁽¹²⁰⁾. La ténacité du plomb est faible puisque un fil de 2^{mm} de diamètre se rompt sous une charge de 8^k,810⁽¹²¹⁾; les expériences sur ce sujet ont été faites par Guyton de Morveau, puis par Wertheim^(122 a), qui précise les conditions en rapportant les essais soit au diamètre initial du fil, soit au diamètre de la section de rupture⁽¹²²⁾.

Wertheim a déterminé les constantes d'élasticité du plomb et a montré qu'à 100°, la résistance à la rupture était quatre fois plus petite qu'à 15°. Au contraire, cette résistance est plus grande à basse température, à — 182°, elle est doublée (Dewar)^(122 b). Wertheim a trouvé aussi que le produit du coefficient d'élasticité par la septième puissance de la distance moyenne des molécules est le même pour la plupart des métaux, sauf pour l'étain et le platine.

Le plomb cristallise par fusion en octaèdres réguliers (Stolba)^(125, 121) et on l'obtient également cristallisé par précipitation lente de ses solutions salines (zinc entouré d'amiante) (Warren)⁽¹²⁵⁾.

Ber. Chem. Gesell. 5-856-1872. — ⁽⁹⁷⁾ HASELTRINE. Ber. Chem. Gesell. 4-422-1871. — ⁽⁹⁸⁾ CICOGNANI. Ber. Chem. Gesell. 9-202-1876. — ⁽⁹⁹⁾ BERGHOLZ. Z. f. d. pr. Berghüttenwesen 16-268. — ⁽¹⁰⁰⁾ ZEILLER et HENRY. An. Min. (6)-17-447-1870. — ⁽¹⁰¹⁾ DE JAUNEL DE VAUREAL. Ber. Chem. Gesell. 5-987-1872. — ⁽¹⁰²⁾ CORDURIÉ. Brevet français 75 167-1866. — ⁽¹⁰³⁾ V. REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-363 et 422-1856. — ⁽¹⁰⁴⁾ GRUNER. An. Min. (6)-13-395-1868. — ⁽¹⁰⁵⁾ HONOLD. D. R. P. 47218; Ber. Chem. Gesell. 22-518 c. 1889; D. R. P. 54600; Ber. Chem. Gesell. 24-530 c. 1891. — ⁽¹⁰⁶⁾ SWAN. D. R. P. 84 297; Ber. Chem. Gesell. 29-191 d. 1897. — ⁽¹⁰⁷⁾ MATS. D. R. P. 78706; Ber. Chem. Gesell. 28-398 c. 1895. — ⁽¹⁰⁸⁾ KNERTZER. B. Soc. Ch. (5)-9-1055-1895. — ⁽¹⁰⁹⁾ Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt. D. R. P. 56 271; Ber. Chem. Gesell. 24-604 c. 1891. — ⁽¹¹⁰⁾ Foreign Chemical. D. R. P. 78 896; Ber. Chem. Gesell. 28-398 c. 1895. — ⁽¹¹¹⁾ MINET. Électrométallurgie. Béranger, 306-1901. — ⁽¹¹²⁾ BOCBERS. Électrométallurgie (édit. franç. de L. Gautier), 362. — ⁽¹¹³⁾ TOMMASI. B. Soc. Ch. (5)-29-905-1905. — ⁽¹¹⁴⁾ Berliner Accum. Werke. D. R. P. 71 451; Ber. Chem. Gesell. 27-52 d. 1894. — ⁽¹¹⁵⁾ SCHEURER-KESTNER. C. R. 53-518-1861; B. Soc. Ch. (2)-14-737-1894. — ⁽¹¹⁶⁾ MILNE-EDWARDS. C. R. 53-520-1861; DE MOTSCHULSKY. C. R. 46-1214-1858. — ⁽¹¹⁷⁾ BOUVIER. C. R. 56-219-1865. — ⁽¹¹⁸⁾ W. SPRING. An. Ch. Ph. (5)-22-184-1881. — ^(118 a) HALSTEN. Z. ph. Chem. 42-369-1902; B. Soc. Ch. (5)-32-15-1904. — ⁽¹¹⁹⁾ CORIOLIS. An. Ch. Ph. (2)-44-103-1850. — ⁽¹²⁰⁾ JOULIN. An. Ch. Ph. (5)-2-54-1874. — ⁽¹²¹⁾ THOMSON. Système chimique (édit. franç.) 1-151 et 252. — ⁽¹²²⁾ GUYTON DE MORVEAU. An. Ch. Ph. (1)-74-191-1800. — ^(122 a) WERTHEIM. An. Ch. Ph. (5)-12-385-1844. — ^(122 b) DEWAR. Proc. Roy. Inst. 14-395-1894. — ⁽¹²³⁾ BRAUNSDORFF. J. prakt. Chem. 1-120-1854. — ⁽¹²⁴⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. 94-115-1865; 96-178-1865. — ⁽¹²⁵⁾ WARREN. Chem. N.

[LEMOULT.]

Sa densité est variable suivant sa pureté et son état physique: du plomb distillé dans le vide⁽¹²⁶⁾ et cristallisé donne $D_{20} = 11,5415$ et $11,5470$ après compression; du plomb, coulé dans l'eau, a pour densité $11,563$, tandis que des cristaux extraits des géodes obtenues par refroidissement lent donnent $11,254$, que du plomb spongieux donne $11,542$ avant fusion et $11,225$ après⁽¹²⁷⁾; du plomb obtenu par calcination de l'acétate: $11,576$ à $15^{\circ},5$ ⁽¹²⁸⁾, du plomb aggloméré: $11,5015$ (au lieu de $11,5$ ⁽¹¹⁸⁾). Les autres valeurs connues sont: $11,552$ ⁽¹²²⁾; $11,558$ à $11,588$ ⁽¹²⁹⁾; $11,5299$ à 35° ⁽¹³⁷⁾; $10,40$ par la méthode de l'encosimètre au lieu de $10,65$ ⁽¹³²⁾ obtenue auparavant; cette densité diminue par l'écrasement⁽¹³³⁾.

Le plomb fond facilement, par exemple, sous un choc violent⁽¹³⁵⁾ et son point de fusion dans les conditions ordinaires est compris entre 550 et 555° ⁽¹³⁶⁾ ou à 554 ⁽¹³⁰⁾, 522° (Daniell) (1830), 526° (Rudberg) (1847), 526° (Ledebur) (1881), 525° (Vicentini et Omodei) (1888), 529° (Callendar et Griffith) (1888)^(138 a); il distille ensuite entre 1600 et 1800° ⁽¹³⁷⁾ à la pression ordinaire ou à 1180° (Krafft) (Schuller)^(138 et 138 a), dans le vide, en donnant une température constante; déjà au rouge vif, la volatilisation occasionne, en 1 heure, une perte de poids de $4,21\%$ ⁽¹³⁹⁾; sa chaleur latente de fusion: $6,45$ fait exception à la règle: $\frac{A\omega}{TV} = C^{ic}$ ou $A\omega =$ chaleur

atomique de fusion; $V =$ volume atomique et $T = P.F$ absolu; les écarts atteignent 25% au lieu de 10% pour les autres métaux (Robertson)⁽¹⁴⁰⁾.

La chaleur spécifique, d'après Regnault est $0,0314$. Stracciati et Bartoli ont trouvé entre 15° et 100° , $0,030887$, sur du plomb à $99,97\%$ ⁽¹⁴¹⁾; la conductibilité calorifique est de $8,5$ dans l'air et $7,9$ dans le vide⁽¹⁴²⁾ ($Ag = 100$) et ce résultat qui confirme les expériences de Despretz⁽¹⁴³⁾ confirme par là même, la théorie de Fourier; la conductibilité électrique est de $7,7$ à 17° ($Ag = 100$ à 6° (Matthiessen). La réfraction atomique évaluée à $25^{\circ},2$ sur l'acétate ou à $22^{\circ},4$ sur le plomb tétréthyle s'élève dans le premier cas à $25,04$ et $12,89$ et dans le second cas à $55,75$ et $17,87$ (Ghira)⁽¹⁴⁴⁾.

Le plomb est insoluble dans presque tous les solvants, sauf ceux qui l'attaquent; il n'y a guère que le zinc qui en dissolve $1,20\%$ (solubilité du zinc dans le plomb: $1,6\%$ ⁽¹⁴⁵⁾; ces deux solubilités augmentent avec la température jusqu'au moment (température critique) où les deux

61-183-1890. — ⁽¹²⁶⁾ KAHLBAUM, ROTN et SIEDLER. Z. anorg. Chem. **29**-177-1909. — ⁽¹²⁷⁾ DEVILLE. C. R. **40**-771-1855. — ⁽¹²⁸⁾ MATTHIESSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-91-1860. — ⁽¹²⁹⁾ F. REICH. J. prakt. Chem. **78**-328-1859. — ⁽¹³⁰⁾ KUPFFER et KASTNER. An. Ch. Ph. (2) **40**-280-1820. — ⁽¹³¹⁾ MALLET. Proc. Roy. Soc. **22**-366-1874; **23**-209-1875. — ⁽¹³²⁾ POUCHET. An. Ch. Ph. (1) **27**-104-1798. — ⁽¹³³⁾ HAGENBACH. An. Ph. Chem. Pogg. **140**-486-1870. — ⁽¹³⁴⁾ BRIEGL. Ber. Chem. Gesell. **6**-191-1873. — ^(135 a) CALLENDAR. Phil. Trans. **178**-161-1888. — ⁽¹³⁷⁾ CARNELLEY et WILLIAMS. Ber. Chem. Gesell. **12**-1560-1879. — ⁽¹³⁸⁾ KRAFFT. Ber. Chem. Gesell. **36**-1703 b. et 1713 b. 1905. — ^(138 a) SCHULLER. Z. anorg. Chem. **37**-69-1905; B. Soc. Ch. (3) **32**-1287-1904. — ⁽¹³⁹⁾ J. FOURNET. An. Ch. Ph. (2) **55**-412-1834. — ⁽¹⁴⁰⁾ P. W. ROBERTSON. Chem. N. **85**-509-1902. — ⁽¹⁴¹⁾ STRACCIATI et BARTOLI. Gazzet. ch. ital. **25**-1-589-1895. — ⁽¹⁴²⁾ WIEDEMANN et FRANZ. An. Ph. Chem.

corps sont miscibles, ce qui a lieu à 900°, mais déjà le zinc est assez volatil pour empêcher des mesures exactes de solubilité⁽¹⁴⁶⁾.

Le mercure dissout également le plomb en donnant un amalgame cristallisé : Pb^2Hg^2 dont la densité est 12,49⁽¹⁴⁷⁾. Le plomb dissout le silicium et la solubilité déterminée par Moissan et Siemens entre 1250 et 1550° augmente avec la température tout en restant toujours inférieure à 1 %^(147a).

On avait cru observer la solubilité du plomb dans le pétrole, mais ceci tient à ce que les hydrocarbures à point d'ébullition élevé contiennent généralement des acides; la solubilité est nulle avec les hydrocarbures traités par les alcalis et distillés à l'abri de l'oxygène atmosphérique; cette action de l'oxygène explique également la transformation de l'oxyde de plomb en bioxyde par l'essence de térébenthine⁽¹⁴⁸⁾.

Le spectre du plomb se modifie sous l'influence de la température, du condensateur employé et de la concentration des solutions salines⁽¹⁴⁹⁾; la partie intérieure des flammes colorées par le plomb donne une raie brillante $\lambda = 4056$ que l'on retrouve dans le spectre des portions extérieures de la flamme⁽¹⁵⁰⁾; le spectre d'une lumière, obtenue par un arc jaillissant entre deux électrodes de plomb (ou une de plomb et une de charbon), donne de très belles raies dans le violet, deux très intenses dans le jaune, une verte, des bleues très faibles et une forte dans l'indigo⁽¹⁵¹⁾; Thalén a étudié en détail ce spectre et en a dressé la table⁽¹⁵²⁾; Becquerel en a prolongé l'exploration dans l'infra-rouge; la plus forte parmi les raies au nombre de six de cette région correspond à λ compris entre 1005 et 1015⁽¹⁵⁴⁾.

Les mesures^(155, 156) de la force électromotrice de contact entre le plomb et quelques autres métaux, par exemple le fer, à températures variables, montrent qu'on peut représenter ce phénomène par une formule telle que :

$$(Pb - Fe) = 0,1865 (t - 20^\circ) - 0,00027 (t - 20^\circ)^2;$$

d'autres mesures ont été faites à température invariable par exemple entre $Pb(Ag \text{ et } Pb)Hg$ ⁽¹⁵⁷⁾ ou entre le plomb et des solutions salines⁽¹⁵⁸⁾.

Sous le nom de pulvérisation des cathodes métalliques⁽¹⁵⁹⁾, on a décrit l'obtention du plomb dans un état physique particulier; il prend l'aspect d'une laine noire quand on l'électrolyse dans une liqueur sulfurique à 4 grammes par litre, l'anode étant en platine et la cathode en plomb récemment coupé; le phénomène s'arrête, mais recommence si l'on

Pogg. 89-497-1853. — (145) DESPRET. An. Ch. Ph. (2)-36-422-1827. — (146) GHIRA. Atti. Ac. Lincei (3)-3-332-1894. — (147) MATTHIESSEN et VON BASE. J. prakt. Chem. 84-323-1861. — (147a) SPRING et ROMANOFF. Z. anorg. Chem. 13-29-1897. — (148) BAUER. Ber. Chem. Gesell. 4-450-1871. — (147 a) MOISSAN et SIEMENS. C. R. 138-657-1904; B. Soc. Ch. (3)-31-1010-1904. — (149) ENGLER. Ber. Chem. Gesell. 12-2186-1879. — (149) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 77-1152-1873. — (150) GOUT. An. Ch. Ph. (5)-18-100-1879. — (151) A. MASSON. An. Ch. Ph. (3)-31-304-1851. — (152) THALÉN. An. Ch. Ph. (4)-18-202 et 525-1869. — (153) H. BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-30-50-1883. — (154) BUDDE. An. Ch. Ph. (5)-3-214-1874. — (155) GAUGAIN. An. Ch. Ph. (5)-65-5-1862. — (157) KROECKHOLL. An. Ch. Ph. (6)-17-170-1889. — (156) CHRISTY. J. Am. Chem. Soc. 27-354 et 420-1902. — (159) BREDIG et HABER. Ber. Chem.

renouvelle la surface du plomb; il est activé par la tension électrique et par la dilution de l'électrolyte (acides chlorhydrique, azotique ou sulfurique), mais arrêté par l'acide acétique et le bichromate de potassium: avec les alcalis, la concentration est sans influence.

Ce plomb lanugineux est très propre aux réactions chimiques, par exemple, à la transformation en carbonate quand on réalise l'électrolyse en présence de sel de sodium et qu'on envoie un courant d'oxygène et d'anhydride carbonique dans la solution. Il faut probablement reporter à ce phénomène la découverte des états allotropiques du plomb signalés par Wöhler (plomb rouge)⁽¹⁶⁰⁾ et dont les conclusions n'ont pas été adoptées par Stolba⁽¹⁶⁷⁾, puis plus tard par Schutzenberger: ils sont caractérisés par une grande oxydabilité et une plus grande activité⁽¹⁶¹⁾.

En appliquant cette méthode de pulvérisation à des amalgames ou à des dépôts de plomb sur des métaux non pulvérisables on a obtenu le plomb colloïdal (Billitzer)⁽¹⁶²⁾.

L'occlusion de l'hydrogène par le plomb⁽¹⁶³⁾, invoquée dans la théorie des accumulateurs⁽¹⁶⁴⁾, a été démontrée par des expériences directes⁽¹⁶⁵⁾. Ce métal en absorbe 11 % environ de son volume (Neumann et Streintz)⁽¹⁶⁶⁾.

Propriétés chimiques. — Le plomb est assez facilement attaqué par les agents chimiques, comme les halogènes, l'oxygène⁽¹⁶⁹⁾, le soufre, l'eau, les acides (même l'acide nitreux)⁽¹⁷⁰⁾, les alcalis. En particulier l'oxygène ternit sa surface, à la température ordinaire, en formant une couche protectrice d'oxyde; à chaud, quand le métal est fondu, l'action est beaucoup plus vive et, si l'on enlève l'oxyde superficiel, la transformation peut être complète.

Moissan a démontré que le plomb est attaqué à froid par le fluor. Si l'action du gaz est assez prolongée, la transformation du métal est complète. Si le plomb est légèrement chauffé dans le fluor, la combinaison devient alors très vive; il y a incandescence et formation de fluorure de plomb PbF_2 fondu^(170 a).

Le chlore attaque lentement le plomb et fournit le chlorure $PbCl_2$. Hjordahl, en traitant le plomb par un mélange de brome et d'alcool, a obtenu du bromure de plomb en cristaux orthorhombiques transparents. L'iode ne l'attaque que superficiellement.

Des lames de plomb, introduites dans la vapeur de soufre, s'enflamment et fournissent un mélange de métal et de sulfure. Le sélénium ou le tellure à l'état liquide se mélange au plomb fondu, puis la masse décrépite et donne un composé défini.

Pelletier a remarqué qu'en laissant tomber du phosphore sur du plomb

Gesell. 34-2741-1898. — ⁽¹⁶⁰⁾ WÖHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 100-127-1856. — ⁽¹⁶¹⁾ SCHUTZENBERGER. *B. Soc. Ch.* (2)-30-3-1878. — ⁽¹⁶²⁾ BILLITZER. *Ber. Chem. Gesell.* 35-1955 b. 1902. — ⁽¹⁶³⁾ GLADSTONE et TRIBE. *Ber. Chem. Gesell.* 16-2494 b. 1883. — ⁽¹⁶⁴⁾ SHIELD. *Ber. Chem. Gesell.* 25-459 c. 1892. — ⁽¹⁶⁵⁾ SHIELDS. *Chem. N.* 65-195-1892. — ⁽¹⁶⁶⁾ NEUMANN et STREINTZ. *Monatsh. Chem.* 12-642-1891. — ⁽¹⁶⁷⁾ STOLBA. *J. prakt. Chem.* 94-115-1865. — ⁽¹⁶⁸⁾ LIVACHE. *C. R.* 96-260-1885. — ⁽¹⁷⁰⁾ VELEY. *J. Soc. chem. Ind.* 10-206-1891.

en fusion le métal prenait 15 pour 100 de phosphore sans donner de phosphure défini.

Le carbone, le silicium et le bore ne paraissent pas former directement de combinaisons avec le plomb.

Les métaux fournissent avec le plomb un grand nombre d'alliages.

En raison de l'emploi des conduites de plomb pour les canalisations de l'eau (pluie, sources, rivière, etc....) et des propriétés toxiques des composés du plomb, l'action de l'eau pure⁽¹⁷¹⁾ ou de l'eau chargée de matières minérales a été l'objet d'un grand nombre de travaux; l'eau distillée froide paraît sans action sur le plomb, mais en présence d'air, l'eau prend un aspect laiteux⁽¹²²⁾ comme l'ont observé Baumé, Cadet, Milly, Lazurige-Delaville et le métal se recouvre d'une couche parfois cristalline d'hydrocarbonate, mais le liquide ne renferme pas de plomb.

Dans la plupart des cas, l'eau n'étant pas pure, le dépôt^(171, 174, 175) a une composition variable et souvent même le métal passe en solution⁽¹⁷⁶⁾; par exemple, le dépôt d'un tube de plomb atteignait, après 300 jours, 1/2 millimètre d'épaisseur et contenait 74 % de plomb; 8,5 % d'acide phosphorique; 1,25 % de chlore, quelques oxydes métalliques et 1,1 % d'anhydride carbonique⁽¹⁷⁷⁾, un autre contenait de l'oxyde, du carbonate et du valérianate⁽¹⁷⁸⁾. On a fait des séries systématiques d'essais^(179 à 181) de l'action exercée sur le plomb : 1° par de l'eau de source exempte d'ammoniaque, distillée, à laquelle on avait ajouté des quantités variables d'anhydride carbonique et d'oxygène; quand le premier prédomine, le plomb passe en solution; quand c'est l'oxygène, il se fait un précipité blanc volumineux qui est proportionnel à la quantité d'anhydride carbonique; si celui-ci fait entièrement défaut, la corrosion par l'oxygène dissous est beaucoup plus lente, mais s'accélère au contact de l'atmosphère. Elle devient sensible en quelques heures si la proportion d'anhydride s'élève à 0,6 % en volume; si elle atteint 1,5 % il se fait sur le métal un dépôt gris sombre et l'eau contient des sels de plomb qui, peu à peu, se déposent. Si l'oxygène manque, l'eau carbonique, même à 0,60 %, ne donne pas de corrosion : le métal se couvre d'une couche grise, l'eau reste claire indéfiniment; une eau active perd ses propriétés en présence d'ammoniaque même en faible quantité comme 0,00115 % en volume⁽¹⁸²⁾ ou bien en présence de carbonate ou de bicarbonate d'ammoniaque; la chaux et la soude produisent le même effet; le bicarbonate de sodium arrête également l'activité corrosive, mais à condition que l'eau contienne de l'anhydride carbonique, dans ce cas il se fait du carbonate de plomb. L'eau gypseuse exempte d'ammoniaque recouvre le plomb d'un dépôt de sulfate basique que l'eau carbonique dissout; de grandes quantités de

— (170 *) MOISSAN. Le fluor et ses composés. 210-1900. — (171) WAGNER. *Polyt. J. Dingler.* 221-259-1876. — (174) MUIR. *J. Chem. Soc.* 1-660-1877. — (175) X. ROCQUES. *B. Soc. Ch.* 33-490-1880. — (176) WINTNER BLYTH. *Ber. Chem. Gesell.* 17-182 c. 1884. — (177) REICHARDT. *Ber. Chem. Gesell.* 12-2015-1879. — (178) WILLIAM. FOX. *Chem. N.* 58-39-1888. — (179) FORDOS. *B. Soc. Ch.* (2)-23-555-1875. — (180) BISCHOFF. *Ber. Chem. Gesell.* 10-298-1877.

chlorures, de nitrates, de composés ammoniacaux, de sucre, ne modifient pas l'action corrosive de l'eau. Cela confirme un grand nombre d'expériences antérieures comme celles de Dumas, Bobierre, Marais, Belgrand et Le Blanc (1875) avec l'eau de Seine qui recouvre les tuyaux d'une couche protectrice. On a montré que l'eau contenant de l'oxygène agit moins fortement sous pression, mais que l'action de l'acide carbonique est indépendante de cette cause; en outre que l'eau passant sur des silicates se charge de silice (0,75 dans 100 000 d'eau) et qu'elle est alors moins corrosive (Frankland et Frew) ⁽¹⁸⁷⁾.

On a prétendu aussi que l'eau, contenant des traces d'acide sulfurique, n'attaque pas le plomb ⁽¹⁸⁸⁾, pas plus que quand elle contient en outre des sels de calcium et qu'il se forme alors des revêtements insolubles, tandis qu'au contraire les eaux dures (10,57 d'acide et 11, 2 de calcium par 100 litres) étaient corrosives ⁽¹⁸⁹⁾; mais ceci est inexact, car de telles eaux dissolvent le plomb (Williams) ⁽¹⁹⁰⁾ et, en outre, le sulfate de plomb ayant une solubilité qui est plus que double de celle du carbonate, si celui-ci se forme, le plomb correspondant passe dans la liqueur (Allen) ⁽¹⁹⁵⁾.

D'après Medlock ⁽¹⁹¹⁾, confirmant les essais de Graham, Hofmann et Miller, la cause principale de l'attaque est la présence des matières organiques qui donnent d'abord de l'ammoniaque, puis des nitrites et des nitrates capables de former des nitrites basiques; ceux-ci sont décomposés par l'acide carbonique et recommencent leur cycle de réactions corrosives. Le nitrite d'ammoniaque se montre particulièrement actif et les eaux de source qui contiennent presque toujours des nitrates, des matières organiques et de l'anhydride carbonique ont en général une grande activité; Muir ^(192, 193) confirme ces résultats et ajoute que la présence des sulfates diminue la corrosion. Fordos ⁽¹⁹⁴⁾, étudiant l'action des solutions salines: sulfate et chlorure de sodium, azotates de potassium et d'ammonium, sulfate de calcium en présence de l'air, trouve que toutes attaquent le plomb; les liqueurs deviennent alcalines et une faible quantité de plomb se dissout: il se fait des sels basiques. Avec les eaux naturelles, le liquide reste d'abord neutre et ne contient pas de plomb, il se fait un dépôt de carbonates de plomb et de calcium, mais le phénomène change quand tout le calcium est précipité et l'eau commence à dissoudre le plomb.

On a proposé de protéger le plomb en le recouvrant d'une couche de sulfure; mais la précaution serait illusoire, car ce sel n'est pas entièrement insoluble dans l'eau (Mayençon et Bergeret) ⁽¹⁹⁶⁾.

La vapeur d'eau attaque le plomb, à haute température, donne de l'hydrogène et de la litharge (Regnault, Stolba) ⁽¹⁹⁷⁻¹⁹⁸⁾; la présence de plomb ralentit l'oxydation du fer en présence d'eau (Lindet) ^(197^a).

— ⁽¹⁸¹⁾ MÜLLER. J. prakt. Chem. **36**-317-1887. — ⁽¹⁸⁶⁾ STALLMANN. Polyt. J. Dingler **180**-566-1866. — ⁽¹⁸⁷⁾ FRANKLAND et FREW. J. Soc. chem. Ind. **8**-249. — ⁽¹⁸⁸⁾ Chem. N. **46**-88-1882. — ⁽¹⁸⁹⁾ SCHNEIDER. Af. der Pharm. **22**-185. — ⁽¹⁹⁰⁾ C. WILLIAMS. J. Soc. chem. Ind. **6**-111-1887. — ⁽¹⁹¹⁾ MEDLOCK. Ph. Mag. (4)-**14**-202-1857. — ⁽¹⁹²⁾ MUIR. Ber. Chem. Gesell. **5**-537-1872. — ⁽¹⁹³⁾ MUIR. Ber. Chem. Gesell. **10**-907-1877. — ⁽¹⁹⁴⁾ FORDOS. C. R. **77**-1099-1186-1875; C. R. **78**-1108-1411-1874. — ⁽¹⁹⁵⁾ ALLEN. Chem. N. **46**-145-1882. — ⁽¹⁹⁶⁾ MAYENÇON

La résistance du plomb aux acides concentrés et, particulièrement, à l'acide sulfurique a une grande importance pour le fonctionnement des chambres de plomb; l'attaque a lieu même à froid quand l'acide est concentré et elle dégage de l'hydrogène; avec du plomb sensiblement pur à 99,959 % (traces de cuivre, fer, argent) et ne contenant ni zinc, ni antimoine, ni étain, ce dégagement atteint 41 cmc en 48 heures, tandis qu'il est beaucoup moins important; 1/3 cmc avec du plomb impur⁽⁴⁾ à 99.503 contenant du cuivre⁽¹⁹⁸⁾ et de l'antimoine. La présence de cuivre 0.08 %, d'étain ou d'antimoine 0,3 à 5 % élève notablement la résistance⁽¹⁹⁹⁻²⁰⁰⁾. L'emploi de blendes fluorées, qui donnent, en même temps que de l'anhydride sulfureux, de l'acide fluorhydrique, occasionne de grands dégâts dans les chambres de plomb; or, l'acide concentré, seul, donne une couche protectrice de fluorure; cette anomalie s'explique par ce fait, que l'acide fluorhydrique dilué attaque plus fortement le plomb que l'acide concentré et que, par exemple, la présence de 2 % de ce réactif augmente de 50 % l'activité de l'acide sulfurique; sans acide fluorhydrique, l'attaque est de 9 gr. par mq; elle s'élève avec lui de 141 à 185 gr. (Prost et Haut)⁽²⁰¹⁾.

A haute température⁽²⁰²⁾ ou à l'ébullition, l'acide sulfurique donne avec le plomb du soufre, de l'anhydride sulfureux et du sulfate.

L'acide chlorhydrique attaque le plomb en donnant de l'hydrogène⁽²⁰⁴⁾.

Avec l'acide nitrique, le plomb, qui est plus facilement attaqué que le cuivre, donne beaucoup d'oxyde azoteux et peu d'oxyde azotique⁽²⁰⁵⁾; avec l'acide sulfurique l'attaque est notablement ralentie. La présence du plomb ralentit également l'attaque du zinc par les acides⁽²⁰⁶⁾.

Le plomb employé comme électrodes^(206a) dans une liqueur de cyanure de potassium et avec un courant alternatif n'est pas attaqué, et même à 100 ou 200 ampères par dmq. le dégagement d'hydrogène est insignifiant.

Dans certains cas, le plomb a une action catalytique⁽²⁰⁷⁻²⁰⁸⁾; sa solubilité dans l'ammoniaque et son action sur les huiles siccatives, dont elle améliore les propriétés, s'expliquent par l'oxydation (Livache)⁽²⁰⁹⁻²¹⁰⁾.

Propriétés physiologiques. — Les sels de plomb sont vénéneux et provoquent des convulsions éclamptiques chez les animaux à qui on les donne à haute dose⁽²¹³⁻²¹⁴⁾, on le retrouve alors dans l'urine, la salive⁽²¹⁷⁾ et les fèces, mais en très petite quantité dans les organes.

et BERGERET. C. R. 78-484-1874. — (197) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-337-1836. — (197 a) LINDET. B. Soc. Ch. (3)-34-1300-1904. — (198) STÖLBA. J. prakt. Chem. 94-113-1865. — (199) HASENCLAVER. Ber. Chem. Gesell. 5-502-1872. — (200) NAPIER. Chem. N. 42-314-1880. — (201) PROST et HAUT. B. assoc. belge Chim. 15-424. — (202) MALLARD. B. Soc. Ch. (2)-22-114-1874. — (204) DE PLANITZ. B. Soc. Ch. (2)-2-4-69-1875. — (205) HIGLEY. J. Am. Chem. Soc. 17-18-1895. — (206) ÉRICSON, AURÉN et PALMAER. Z. ph. Chem. 39-1-1901. — (206 a) BROCHET et PETIT. B. Soc. Ch. (3)-34-356-1904. — (207) ROHLAND. Z. anorg. Chem. 29-159-1902. — (208) TRILLAT. B. Soc. Ch. (3)-29-943-1903. — (209) ENDEMANN. J. Am. Chem. Soc. 19-890-1897. — (210) LIVACHE. C. R. 96-260-1883. — (211) BAUER. Ber. Chem. Gesell. 8-210 a. 1875. — (212) CALVERT et JOHNSON. J. Chem. Soc. (2)-4-66-1863. — (213) VON WYSS. Ar. f. pathol. Anat. 92-193. — (214) HARNACK. Ar. f. pathol. Anat. 9-152. — (215) REDSON. J. Soc. chem.

[LEMOULT.]

Dans les cas d'intoxication lente, ces sels s'introduisent dans la circulation par l'action dissolvante des liquides de l'estomac, en particulier de l'acide chlorhydrique, qui dissout le carbonate et même le sulfate⁽²¹³⁻²¹⁶⁾ et ils y séjournent pendant plusieurs mois⁽²²³⁾. Dans les premiers temps, on les trouve surtout dans l'urine⁽²⁰⁰⁾, mais après 4 ou 5 jours, on en rencontre des traces dans le sang, de grandes quantités dans le cœur, le cerveau⁽²²³⁾ et même dans les os où il se localise et n'est plus éliminé par l'urine. Son élimination est favorisée par l'absorption d'iode ou de bromure de potassium, alors que le chlorure de sodium ne produit aucun effet⁽²¹⁹⁾. On a proposé comme antidote des intoxications saturnines, le lait^(219a); les liqueurs acidulées ne donnent aucun résultat (Lehmann)⁽²¹⁹⁾.

D'après cette toxicité si grande du plomb et la propriété qu'il possède de s'accumuler dans les organes, on conçoit que ce métal et ses composés ne doivent jamais être en contact avec les produits alimentaires (A. Gautier)^(220 à 224 e). Leur absorption par la peau et surtout à l'état de poussières par les bronches produit aussi des accidents très graves.

Certains animaux inférieurs paraissent insensibles à l'action des sels de plomb (Hogg)⁽²²⁶⁾.

Caractères et analyse. — Les sels de plomb n'ont, par le fait du métal, aucune coloration et sont en général incolores, ou faiblement colorés, quand leur acide ne l'est pas; quelques oxydes sont colorés, de même le sulfure. Ils sont généralement très denses, d'une saveur douceâtre et astringente et sont très vénéneux.

Facilement réduits, ils donnent par le cyanure, ou par le charbon, ou par un mélange de charbon et de carbonate de potassium, du plomb métallique en globules facilement ternis par une oxydation superficielle: le borax et le phosphate de sodium donnent une perle incolore ou faiblement jaune; les composés du plomb fournissent une flamme bleu pâle.

Les sels, insolubles dans l'eau, sont en général solubles dans l'acide nitrique étendu; l'hydrogène sulfuré donne du sulfure de plomb insoluble dans l'eau, dans les acides étendus, dans les sulfures alcalins. Le sulfure de plomb, mélangé à du bisulfate de potassium, donne l'odeur d'hydrogène sulfuré et ceci permet un essai rapide des minerais⁽²²⁸⁾. La couleur du sulfure est très sensible et, pour des solutions étendues, on peut utiliser la coloration brune qui se forme, pour une estimation quan-

Ind. 13-610-1891. — ⁽²¹⁶⁾ LEHMANN. Z. physiol. Chem. 6-1-1882. — ⁽²¹⁷⁾ POUCHET. C. R. 89-244-1879. — ⁽²¹⁸⁾ ANSCHATT. Ar. f. pathol. et pharm. 10-261. — ⁽²¹⁹⁾ LEHMANN. Z. physiol. Chem. 6-528-1882. — ^(219 a) DIDIER JEAN. C. R. 70-1076-1870. — ⁽²²⁰⁾ HALL. J. Am. Chem. Soc. 4-440-1883. — ⁽²²¹⁾ G. SCHWEITZER. J. prakt. Chem. 3-113-1856. — ⁽²²²⁾ CHEVALLIER. C. R. 37-406-1853; 38-746-1854; C. R. 40-1217-1855. — ⁽²²³⁾ LEFÈVRE. C. R. 51-807-1860; 55-440-1862. — ^(224 a) CHEVREUL. C. R. 55-415-1862. — ^(224 e) POUCHET. C. R. 92-252-1881. — ^(224 b) SHUTZENBERGER et BOUTMY. An. Hyg. et méd. légale (3)-5-209-1881. — ^(224 c) MELSSENS. An. Ch. Ph. (3)-26-215-1849. — ^(224 d) MOISSAN. B. Ac. Méd. 2-4-758-1890. — ^(224 e) A. GAUTIER. Le cuivre et le plomb. Paris. Baillière, 1883. — ⁽²²⁵⁾ DARENBERG. C. R. 78-1863-1874. — ⁽²²⁶⁾ HOGG. Chem. N. 74-223-1895. — ⁽²²⁸⁾ JANNETAZ. C. R. 77-838-1875. — ⁽²²⁹⁾ LUCAS. B. Soc. Ch. (3)-15-2-1896. — ⁽²³⁰⁾ CAZENÈVE. B. Soc. Ch. (5)-23-701-1900. —

titative⁽²²⁹⁻²³⁰⁻²³¹⁾; en présence d'acide chlorhydrique concentré, on a parfois un précipité rouge brun (chlorosulfure). L'acide chlorhydrique et ses sels donnent un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante, cristallisant à froid, dont l'ammoniaque n'altère pas la couleur. Les bromures donnent un précipité blanc analogue. L'acide iodhydrique et ses sels donnent un précipité jaune d'iodure, faiblement soluble dans l'iodure de potassium⁽²³²⁻²³³⁾.

L'acide sulfurique et ses sels donnent un précipité de sulfate insoluble dans l'eau alcoolisée, mais soluble dans certains sels, comme le tartrate d'ammonium, le chlorure stanneux.

L'ammoniaque donne un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

La potasse et la soude fournissent un précipité blanc soluble dans un excès de réactif, surtout à chaud, mais la liqueur précipite en brun par l'addition d'eau de chlore; ce précipité est du bioxyde de plomb qu'on peut caractériser par une réaction colorée⁽²³⁴⁾; les carbonates alcalins donnent un précipité analogue, mais plus difficilement soluble.

Le chromate de potassium produit un précipité jaune (réaction très sensible) insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis. L'acide oxalique, le ferrocyanure de potassium, le cyanure de potassium donnent des précipités blancs, le ferricyanure est sans action.

La diphenylcarbazide en solution benzénique donne, après une longue agitation, une teinte rosée (Cazeneuve)⁽²³⁵⁾.

Le fer, le zinc, le cadmium précipitent le plomb de ses solutions; mais l'étain ne le précipite pas; c'est l'inverse qui a lieu.

Ces réactions ne sont pas modifiées en présence des sels d'hydrazine ou d'hydroxylamine (Knœvenagel et Ebler)⁽²³⁶⁾.

Le plomb est généralement dosé sous forme d'oxyde obtenu soit par l'ammoniaque; soit par la calcination du carbonate ou du nitrate; soit sous forme de sulfure⁽²³⁷⁾ (dans ce cas, il faut avoir soin, pour éviter l'oxydation du précipité, de le laver avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et de le sécher à basse température); soit sous forme de sulfate (il faut alors le laver avec de l'eau étendue de son volume d'alcool); soit sous forme de chlorure (on évapore à sec et on lave à l'alcool étheré, puis on calcine modérément); soit sous forme de sulfure^(237 a); soit sous forme de chromate⁽²³⁸⁾, soit sous forme de molybdate⁽²³⁹⁾, de phosphomolybdate⁽²⁴⁰⁾, d'oxalate⁽²⁴¹⁻²⁴²⁾, de ferrocyanure⁽²⁴³⁾, de plomb⁽²⁴⁴⁾, de bioxyde⁽²⁴⁵⁾^(271 a).

⁽²³¹⁾ BISCHOF. Ber. Chem. Gesell. **12**-129-1879. — ⁽²³²⁾ FORDOS. B. Soc. Ch. (2)-**23**-546 et 585-1875. — ⁽²³³⁾ CAMPANI. Ber. Chem. Gesell. **10**-82-1877. — ⁽²³⁴⁾ TRILLAT. C. R. **136**-1205-1905. — ⁽²³⁵⁾ BRYANT. Chem. N. **79**-75-1899. — ⁽²³⁶⁾ KNÖVENAGEL et EBLER. Ber. Chem. Gesell. **35**-3066 c. 1902. — ⁽²³⁷⁾ ANTONY et BENELLI. Gazzet. ch. ital. **26**-218-1896. — ^(237 a) J. A. MÖLLER. B. Soc. Ch. (3)-**31**-1300-1904. — ⁽²³⁸⁾ PELLET. B. Soc. Ch. (2)-**26**-248-1876. — ⁽²³⁹⁾ SMITH et BRADBURY. Ber. Chem. Gesell. **24**-2950 b. 1891. — ⁽²⁴⁰⁾ BEUF. B. Soc. Ch. (5)-**3**-852-1890. — ⁽²⁴¹⁾ V. REIS. Ber. Chem. Gesell. **14**-1174 a. 1881. — ⁽²⁴²⁾ RUOSS. Z. anal. Chem. **37**-426-1898. — ⁽²⁴³⁾ LOW. J. Am. Chem. Soc. **15**-548-1893. — ⁽²⁴⁴⁾ RÖSSLER. Z. anal. Chem. **24**-1-1885. — ⁽²⁴⁵⁾ MEDICUS. Ber. Chem. Gesell. **25**-2490 b. 1892. — ⁽²⁴⁶⁾ LINDEMANN et MOTTEN. B. Soc. Ch. (3)-**9**-812-1893. — ⁽²⁴⁷⁾ BAUMANN. Z. angew. Chem.

On a proposé plusieurs dosages volumétriques du plomb (^{246 à 249}), en particulier, en le précipitant avec une liqueur titrée de chromate dont l'excès est ensuite évalué par une liqueur ferreuse et l'excès de celle-ci par une liqueur de permanganate (²⁵⁰) ou bien encore en le précipitant à l'état de carbonate qu'on dissout dans une liqueur acide titrée (Kœnigi).

On peut également employer la méthode électrolytique (^{251 à 268}) qui donne le plomb soit sous forme de métal, soit sous forme de bioxyde de plomb; voici par exemple la manière d'opérer et les résultats qu'on obtient dans des cas les plus divers (²⁵¹): 1° plomb pur; on le dissout dans 350 cc. d'eau contenant 80 cc. d'acide nitrique pur ordinaire, on opère vers 15-20° avec 0^{amp},15 pendant 24 heures; le dépôt de PbO² à l'anode est très adhérent, peut être lavé, puis séché à 200° pendant un quart d'heure; on ne doit pas opérer sur plus de 0^{gr},2 de métal, la pesée doit ensuite être corrigée d'après une table; 2° zinc du commerce: on opère de même; 3° alliages de plomb et étain ou étains du commerce; si la teneur en plomb surpasse 4 %, on attaque par l'acide nitrique et l'on obtient une liqueur et un précipité (SnO²) qu'il est inutile de séparer: la précipitation de PbO² se fait comme d'ordinaire; si la teneur est inférieure à 4 %, l'attaque doit être faite dans un vase à très large section pour que le bioxyde d'étain ne vienne pas se fixer sur la spirale où se dépose le plomb; 4° cuivres et laitons: on opère en liqueur beaucoup moins acide avec une densité de 0,3 ampère et pendant 18 heures environ; 5° s'il y a de l'antimoine, la méthode est inapplicable, car PbO² entraîne de l'antimoine.

Suivant la nature des métaux qui accompagnent le plomb, on a imaginé des méthodes spéciales pour chaque cas et en outre, pour un même cas, on a proposé souvent des méthodes diverses; en voici quelques exemples: 1° plomb et bismuth (^{269 à 275}); 2° plomb et zinc, plomb et

- 328-450-1801. — (²⁴⁸) MARCHLEWSKI. Z. angew. Chem. 392-1891. — (²⁴⁹) LESCOEUR et DELSACY. B. Soc. Ch. (3)-17-49 et 132-1897. — (²⁵⁰) SCHWARTZ. Ad. Chem. Pharm. Lieb. 84-92. — (²⁵¹) HOLLARD. B. Soc. Ch. (3)-20-911-1898; (3)-23-298-1900. — (^{251 a}) HOLLARD et BERTIAUX. B. Soc. Ch. (3)-34-1124-1904. — (²⁵²) HOLLARD. C. R. 123-1003 et 1065-1896. — (²⁵³) PILOTTI. Ber. Chem. Gesell. 27-280 a. 1894. — (²⁵⁴) MILLOT. B. Soc. Ch. (2)-32-2-1879. — (²⁵⁵) CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. 24-359 a. 1888. — (²⁵⁶) RICHE. C. R. 85-226-1878. — (²⁵⁷) WORTHMAN. Ber. Chem. Gesell. 24-2749-1891. — (²⁵⁸) C. MARIE. B. Soc. Ch. (3)-23-355 et 565-1900. — (²⁵⁹) HEIDENRIECH. Ber. Chem. Gesell. 29-1585 b. 1896. — (²⁶⁰) SPERANSKY et GOLDBERG. J. Soc. russe. 32-797-1900. — (²⁶¹) KARLENBERG. Z. ph. Chem. 4-349. — (²⁶²) ARTH et NICOLSI. B. Soc. Ch. (3)-29-633-1903. — (²⁶³) PARODI et MASCAZZINI. Ber. Chem. Gesell. 10-1098-1877. — (²⁶⁴) CLASSEN et V. REIS. Ber. Chem. Gesell. 14-1627 b. 1881. — (²⁶⁵) KREICHRATZER. Z. anorg. Chem. 9-80-1895. — (²⁶⁶) KOHN. J. Soc. chem. Ind. 10-327-1894. — (²⁶⁷) NEUMANN. Chem. Zeit. 20-381-1896. — (²⁶⁸) PIESE. Z. Elektr. 2-586-598 et 618. — (²⁶⁹) REMMLER. Ber. Chem. Gesell. 24-3554 b. 1891. — (²⁷⁰) GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-40-421-1883; C. R. 97-673-1883. — (²⁷¹) BENKERT et SMITH. J. Chem. Soc. 72-435-1897 et J. Am. Chem. Soc. 18-1053-1896. — (²⁷²) O. STEIN. Z. angew. Chem. 530-1895. — (²⁷³) WYNN et STIEL. D. R. P. 75 403; Ber. Chem. Gesell. 27-829 d. 1894. — (²⁷⁴) H. HERROG. Chem. N. 58-129-1888. — (^{274 a}) RULL. Z. anal. Chem. 41-653-1902. — (²⁷⁵) JANNASCH et RÖTTGEN. Z. anorg. Chem. 8-302-1895. — (^{275 a}) HOLLARD et BERTIAUX. B. Soc. Ch. (3)-34-1132-1904. — (^{275 b}) JANNASCH et ETZ. Ber. Chem. Gesell. 24-3746 b. 1891; 25-124 et 736-1892; JANNASCH et REMMLER. Ber. Chem. Gesell. 26-1422 b. 1893. — (²⁷⁷) JANNASCH et LESINSKI. Ber. Chem. Gesell. 26-2331 c. 1893. — (²⁷⁸) ROSSING. Z. anal. Chem. 41-11-1902. — (²⁷⁹) LORENZ. D. R.

nickel, plomb et cuivre, plomb et antimoine (²⁷⁶ & ²⁸⁵); plomb et chrome (²⁸⁶), plomb et mercure (²⁸⁷), plomb et thallium (²⁸⁸); 3° le plomb et l'argent dans les galènes (ainsi que les autres métaux accidentels (²⁸⁹ à ³⁰⁷): 4° le plomb et autres métaux à sulfures insolubles (³⁰⁸) (^{308 a}).

Poids atomique. — Pour obtenir le plomb chimiquement pur en vue de déterminer son poids atomique, Stas (³⁰⁹) opère de la manière suivante : de l'acétate de plomb commercial mis en solution aqueuse est maintenu vers 40-50° en contact avec des lames de plomb, ce qui précipite le cuivre et l'argent; la liqueur filtrée traitée par l'acide sulfurique donne du sulfate de plomb qu'on transforme après lavage en carbonate par l'action du carbonate d'ammonium délayé dans l'eau; le carbonate de plomb obtenu est lavé, puis dissous dans l'acide nitrique; il ne contient plus que des traces de fer. Pour les éliminer, on transforme une partie du carbonate en oxyde par calcination dans un vase en platine et une autre en azotate par de l'acide nitrique en léger défaut; la seconde liqueur bouillante reçoit l'oxyde qui s'y dissout en précipitant le fer; la liqueur filtrée est précipitée par le carbonate d'ammonium sous forme de carbonate où l'on ne trouve plus trace de métaux étrangers. Pour obtenir le plomb métallique, on réduit par du cyanure de potassium fondu deux fois, de manière que le globule fondu ait une surface bien brillante et convexe; on peut également employer le mélange de charbon et de carbonate de potassium, mais ce procédé est plus laborieux. On peut aussi réduire le chlorure ou calciner à l'abri de l'air l'acétate de plomb pur.

Le métal pur fondu ressemble à du mercure; il est beaucoup plus blanc et plus mou que le plomb ordinaire et s'altère rapidement à l'air.

Le poids atomique a été déterminé en faisant la synthèse de l'azotate et celle du sulfate. L'acide nitrique concentré attaque difficilement le plomb et il faut chauffer continuellement (environ 48 heures pour 200 gr. de métal) à 70-80°, puis finalement à 125°-130°, mais on a ainsi un précipité de petits cristaux qui peuvent assez facilement se déshydrater, quoique cette opération soit extrêmement délicate et explique les divergences obtenues par Berzélius, Anderson et L. Svanberg; 100 gr. de plomb ont

P. 82125; Ber. Chem. Gesell. 28-866 Ref. 1895.—(³⁰⁰) JANNASCH et ROSE. Ber. Chem. Gesell. 28-792 Ref. 1895. — (³⁰¹) SCHWARTZ. Chem. Zeit. 12-52-1888. — (³⁰²) JANNASCH et ETZ. Ber. Chem. Gesell. 25-124 a. 1892. — (³⁰³) A. DEROS. C. R. 97-1068-1885. — (³⁰⁴) CASAMAJOR. Chem. N. 45-167-1882. — (^{304 a}) HOLLARD et BERTIAUX. B. Soc. Ch. (3)-31-901-1904. — (^{304 b}) PROST et LECOCQ. B. Soc. Ch. (3)-32-348-1904. — (³⁰⁵) JANNASCH. Z. anal. Chem. 33-77-1894 et J. prakt. Ch. 40-230-1889. — (³⁰⁶) O. MAYER. Ber. Chem. Gesell. 36-1743 b. 1905. — (³⁰⁷) JANNASCH et CLIEDT. Ber. Chem. Gesell. 28-995 a. 1895. — (³⁰⁸) CUSHMANN. J. Am. Chem. Soc. 24-222-1900. — (³⁰⁹) JOHNSTONE. Chem. N. 60-309-1889. — (³¹⁰) BENEDIKT et GANZ. Chem. Zeit. 16-181-1892. — (³¹¹) AUBIN. B. Soc. Ch. (3)-7-134-1892. — (³¹²) JANNASCH et ASCHOFF. J. prakt. Chem. 45-103-1892. — (³¹³) JANNASCH et BICKES. J. prakt. Chem. 45-111-1892. — (³¹⁴) JANNASCH et KAMMERER. Ber. Chem. Gesell. 28-1409 a. 1895. — (³¹⁵) LUNGE et SCHMID. Z. anorg. Chem. 2-451-1892. — (³¹⁶) HARDING. Ber. Chem. Gesell. 14-2094-1881. — (³¹⁷) KRUTWIG. Ber. Chem. Gesell. 15-307 a. et 1266-1882. — (³¹⁸) BOUCHER. B. Soc. Ch. (3)-29-934-1903. — (³¹⁹) MEADE. J. Am. Chem. Soc. 19-374-1897. — (³²⁰) GIORGIS. Gazzet. ch. ital. 26-2-522-1896. — (³²¹) JANNASCH. Ber. Chem. Gesell. 26-1500 b. 1895. — (³²²) F. JEAN. B. Soc. Ch. (3)-9-254-1893. — (³²³) ROUX. B. Soc. Ch. (2)-35-596-1881. — (³²⁴) DONATH. Monatsh.

[LEMOULT.]

donné 159^{gr},974 d'azotate desséché entre 140°-160° (moyenne de 6 expériences) et 159^{gr},9645 desséché dans le vide à 155° (4 expériences).

La transformation du plomb en sulfate pour doser le métal est classique et cependant elle les présente plus grandes incertitudes (Stas), même avec les précautions les plus minutieuses; les opérations doivent être faites dans des vases en platine et le sulfate est obtenu, soit avec du plomb pur, soit avec du nitrate pur: il est extrêmement difficile de retenir tout le plomb quand on élimine par évaporation, l'excès d'acide et en outre le sulfate condense une certaine quantité d'air: pour 100 gr. de plomb, on obtient 146^{gr},4275 de sulfate (6 expériences).

De la première série, Stas déduit pour poids atomique 206,920 (azotate séché dans le vide) et de la seconde 206,906 avec l'hypothèse $O = 16$ (et donne en même temps $Az = 14,044 : S = 32,074$).

La valeur donnée par Stas diffère donc assez notablement de celle qu'avait donnée Berzélius en 1818, à savoir $Pb = 207,12$ et qu'il confirma ultérieurement par des expériences basées sur l'étude de l'oxyde de plomb et sa réduction par l'hydrogène en fixant $Pb = 207,16$ ⁽³¹⁰⁾. Les autres valeurs obtenues sont 207,22 ^(311 et 311 a), 207,30 ⁽³¹²⁾, puis celle de Mari-gnac: 207,04 ⁽³¹³⁾ obtenue en évaluant la quantité d'argent nécessaire pour précipiter un poids connu de chlorure de plomb, puis celle de Dumas, obtenue par la même méthode: 207,10 ⁽³¹⁴⁾. Cette question a été reprise au point de vue expérimental et théorique par Clarke, par Meyer et Seubert et par Van der Plaats ^(315 a), ^(315 b), ^(315 c).

La valeur adoptée par la Commission internationale des poids atomiques (1905) est 206,9 ⁽³¹⁵⁾.

Applications et alliages. — Le plomb a de très nombreuses applications; sous sa forme métallique, il sert à la fabrication de fils, généralement de grosses dimensions et de tubes de tous calibres que l'on obtient en filant du plomb fondu et comprimé dans l'espace annulaire ménagé entre deux cylindres concentriques de diamètres inégaux. Ces tuyaux servent aux canalisations de gaz et d'eau. Sous forme de lames, le plomb est très fréquemment utilisé pour la construction des parois des chambres de plomb et pour doubler intérieurement les récipients destinés à contenir de l'acide sulfurique. Il est employé également comme revêtement d'un grand nombre d'objets ⁽³¹⁶⁾.

Dans la métallurgie de l'argent, le plomb est employé pour la coupellation et il est, au cours de l'opération, transformé en litharge utilisée directement ou transformée à son tour en minium dont on se sert comme

Chem. 1-789-1880. — ⁽³⁰⁶⁾ HAMPE. Chem. Zeit. 14-1777-1890. — ⁽³⁰⁶⁾ P. LAURIE. Chem. N. 68-211-1895. — ⁽³⁰⁷⁾ POPE. Am. Chem. J. 18-737-1896. — ⁽³⁰⁸⁾ KNÖVENHAGEN et EBLER. Ber. Chem. Gesell. 35-3055 c. 1902. — ^(308 a) LIXX B. Soc. Ch. (5)-32-255-1904. — ⁽³⁰⁹⁾ STAS. B. Ac. Belg. (2)-10-295-1860. — ⁽³¹⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 19-305-1850. — ⁽³¹¹⁾ TURNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 13-14-1835. — ^(311 a) SCHÜTTENBARGER. B. Soc. Ch. (2)-39-261-1884. — ⁽³¹²⁾ LONGCHAMP. An. Ch. Ph. (2)-34-105-1827. — ⁽³¹³⁾ MARI-GNAC. Ar. Sc. ph. nat. 1-209-1858. — ⁽³¹⁴⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-129-1859. — ⁽³¹⁵⁾ CLARKE, MOISSAN, SEUBERT et THORPE. B. Soc. Ch. (5)-34-6-1905. — ^(315 a) VAN DER PLAATS. An. Ch. Ph. (6)-7-

colorant minéral ou comme revêtement des objets en fer. Le minium entre également dans la composition des joints pour tubes de vapeur.

Le plomb est employé aussi pour la fabrication des projectiles, pour les armes de guerre; le plus souvent il est enveloppé d'une couche d'un métal ou d'un alliage, comme le maillechort moins fusible et moins déformable que lui. Pour les armes de chasse, le plomb est mis sous forme de grains de divers diamètres que l'on obtient en laissant tomber le métal fondu d'une hauteur de 50 à 60 mètres, après l'avoir additionné de traces d'arsenic.

Concurremment avec ses composés oxygénés ou salins, le plomb joue un rôle très important dans le fonctionnement des accumulateurs où il est employé sous forme de plaques, ou de grillages à grande surface ou de plomb spongieux aggloméré dans des alvéoles de formes diverses.

À côté des applications déjà signalées pour quelques-unes de ses combinaisons, il faut mentionner la fabrication et les usages multiples de la céruse employée surtout comme colorant minéral; elle donne, par broyage et mélange intime avec de l'huile, une pâte blanche très facile à appliquer, qui couvre bien, mais dont le manieiment n'est pas dépourvu de dangers.

Sous forme d'alliages, le plomb est l'objet d'un grand nombre d'applications, il s'unit, en effet, facilement à la plupart des métaux et donne des alliages importants. Il peut être séparé de ces alliages par distillation (Moissan et O'Farrelley) ^(316 a) :

Métallurgie ^(76, 78). — L'extraction du plomb repose presque entièrement sur le traitement des galènes, mais celles-ci doivent être traitées de manières très différentes suivant la nature des gangues et des métaux qui accompagnent le plomb; le principe du traitement consiste :

1° Soit à griller ces galènes dans un four à réverbère, ce qui fournit des composés oxygénés, oxyde et sulfate de plomb, qui, en réagissant sur le sulfure non encore transformé, donnent du plomb métallique; c'est la méthode par grillage et réaction;

2° Soit à griller encore ces galènes, ce qui les transforme, par réaction des oxyde et sulfate obtenus sur les silicates de la gangue, en silicate de plomb que l'on réduit par du charbon en présence de chaux; il se fait du silicate de calcium du gaz carbonique et du plomb métallique; c'est la méthode par grillage et réduction;

3° Soit à traiter les galènes par du fer qui les désulfure, se transforme lui-même en sulfure FeS et donne du plomb métallique (White) ⁽⁷⁷⁾.

Le plomb, obtenu dans ces diverses méthodes, est naturellement de composition très variable et constitue le *plomb d'œuvre*.

La première méthode ne s'applique que dans des cas assez rares où la galène est pure ou bien ne contient comme impuretés que d'autres composés du plomb tels que oxydes, carbonate, sulfate, etc., mais pas de

449-1886. — ^(315 b) CLARKE. Phil. Mag. (5)-12-101-1881. — ^(315 c) MEYER et SEUBERT. Die atom-

civre Après séparation de la gangue formée de carbonate de calcium, de quartz et d'oxydes de zinc et de fer, le minerai est soumis à un grillage modéré à une température graduellement croissante jusqu'à fusion du métal; il ne reste presque pas de résidus sur la sole du four. Le rendement peut atteindre, quand on emploie de petits fours, 96 % du plomb; quand on emploie de plus grands fours, il y a à craindre une oxydation trop profonde du métal et le rendement tombe en effet vers 80 à 85 %; on peut améliorer ce procédé en ajoutant un peu de charbon qui réduit les composés oxygénés formés accidentellement. L'opération est surtout pratiquée en Angleterre (Flintshire) où l'on se sert de fours à réverbère pouvant contenir 800 kg de minerais; après quelques heures de chauffage en présence d'une quantité limitée d'air, la masse est remuée énergiquement pour faciliter l'écoulement du plomb, puis, vers la fin, elle est additionnée de spath fluor pour atteindre le même but et de houille; la scorie obtenue est blanche et peut contenir jusqu'à 22 % de sulfate de plomb.

On est presque toujours amené à employer simultanément la seconde et la troisième des méthodes signalées plus haut en raison de la complexité habituelle des galènes qui contiennent toujours des pyrites sulfureuses et arsenicales, de la blende, des pyrites cuivreuses, des cuivres gris argentifères, des minerais d'argent, qui apportent des métaux étrangers et des gangues, formées de roches cristallines, de schistes, qui fournissent de la silice (les galènes du Harz contiennent 54 à 55 % de Pb; 0,8 % d'Ag; 0,9 % de Cu; 7 à 8 % de Zn et 14 à 18 % SiO²). Le minerai est alors traité de la manière suivante: un premier grillage a pour but de transformer tous les sulfures en sulfates; cette opération se fait à l'air libre ou dans des fours à marche rapide. Dans le premier cas (Rammelsberg), on forme un tas de 400 à 500 tonnes de minerai reposant sur un lit de bûches et de branchages qu'on allume; l'opération très lente dure 8 à 9 mois et donne du soufre libre qu'on recueille, de l'anhydride sulfureux et des sulfates métalliques; on complète ces réactions par un ou deux autres grillages complémentaires et l'opération dure au total 15 mois. Le produit obtenu est lavé soit dans des caisses, soit dans des tambours en fer avec de l'eau à 80-85° qui dissout presque exclusivement le sulfate de zinc en laissant le fer insoluble sous forme de sulfate basique; le sel de zinc est recueilli par cristallisation. Le minerai ainsi préparé contient en moyenne 10 à 12 % de plomb.

Dans le deuxième cas (Mechernich), le grillage se fait dans des fours à deux soles superposées de 15 m. de long sur 4 m. de large qui peuvent contenir 50 à 55 000 kg de minerai brut; celui-ci demeure 5 à 6 jours en réaction et se rapproche peu à peu des régions de température maxima où il se transforme en une masse pâteuse qu'on défourne toutes les 6 heures. La seconde opération ou fusion du minerai grillé se pratique

gewichte der elemente. Leipzig, 1885. — ⁽³¹⁶⁾ RITTER et KELLNER. D. R. P. 34074; Ber. Chem. Gesell. 19-188 a. 1886. — ^(316 a) MOISSAN et O'FARRELEY. C. R. 138-1650 et B. Soc. Ch. 15-

dans des hauts fourneaux garnis de tuyères inférieures et d'un trou de coulée; ces hauts fourneaux sont chargés soit de couches successives de minerai grillé et de réactifs, soit de leur mélange préalablement préparé, mais, en principe, la nature de ces réactifs est invariable; ils contiennent de la scorie d'affinage de la fonte, du fer spathique, du carbonate de chaux, de la scorie d'opérations antérieures et du coke; on y trouve donc les composés dont le rôle a été défini précédemment.

L'opération est continue et la coulée pratiquée d'heure en heure donne : 1° du plomb d'œuvre, 2° une matte plombeuse qui surnage le plomb et qu'on sépare par décantation et 3° la scorie qu'on a soin de soumettre à un dosage rapide (par le borax, la soude et la crème de tartre) et qui retourne en traitement si sa teneur en plomb surpasse 0,7 %; le rendement est de 93 à 94 % de plomb.

Le plomb d'œuvre est loin d'être pur; sa teneur en plomb est d'environ 97,7 % et ses impuretés sont l'argent : environ 0,468 %, le bismuth, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le fer, le zinc, le nickel et le soufre; il est raffiné ultérieurement. La matte plombeuse contient environ 0,12 % d'argent, 14 % de plomb et 1,8 % de cuivre; elle retourne en fabrication; les scories sont évacuées.

Une autre portion importante des produits est constituée par les poussières et fumées qui sont recueillies avec soin; les gaz, échappés des hauts fourneaux, sont canalisés dans des conduites munies de chicanes qui aboutissent à de grandes chambres en relation avec la cheminée terminale et dans lesquelles se déposent les produits solides, parfois sous forme cristalline (Brand) ⁽⁷⁹⁾. Ces dépôts contiennent 0,041 % d'argent, 55 % de plomb, 2 % de cadmium et d'autres éléments; les portions les plus lourdes se déposent au voisinage des fours et contiennent surtout du plomb, du zinc, du charbon, de l'argent et du soufre. Elles sont remises en traitement avec le minerai brut, de même que les crasses ou produits de nettoyages (cadmies) des fours qui contiennent 0,078 % d'argent, 56 % de plomb et parfois jusqu'à 23 % de zinc et 12 % de fer. On a essayé quelques procédés comme les tubes réfrigérants ou l'action d'un courant électrique (Walker) ⁽⁸⁰⁾ à haute tension pour arrêter les poussières métalliques des fumées, mais sans grand succès.

On a essayé d'employer l'énergie électrique pour la préparation du plomb; le procédé ⁽⁸¹⁾ est basé sur la conductibilité des sulfures naturels agglomérés. Les galènes brutes, mélangées de blendes, sont concassées puis comprimées et refroidies; les plaques ainsi obtenues sont suspendues dans un électrolyte formé d'une solution d'azotate de plomb et constituent l'anode. Théoriquement, l'énergie chimique nécessaire est celle qu'il faut pour décomposer le sulfure de plomb, car la teneur en azotate de plomb du bain reste fixe tant que l'anode contient encore du plomb. Mais, en pratique, la dépense est sensiblement plus grande et le procédé

34-1023-1004. — ⁽³¹⁷⁾ RICHE. C. R. 55-143-1862. — ^(317 a) HOLLARD et BERTIAUX. B. Soc.

ne paraît pas employé. Il en est de même de celui qui consiste à électrolyser le chlorure fondu (Lorenz)⁽⁸⁵⁾ obtenu par traitement à l'acide chlorhydrique des minerais, après grillage et séparation préalable du chlorure d'argent (ce procédé régénère le chlore et emploie un courant de 10 volts environ); ou bien le chlorure obtenu⁽⁸²⁾ à partir du sulfate bouilli avec une solution d'un chlorure alcalin ou de chlorure de magnésium et débarassé d'argent par le zinc. On emploie également l'électrolyse directe du sulfure ou du sulfate, du premier surtout qui donne un dégagement d'hydrogène sulfuré⁽⁸⁴⁾.

Le principe de la métallurgie du plomb par grillage⁽⁸³⁾ et réaction a été récemment mis en doute par Hannay⁽⁸⁶⁾ qui indique la formation d'un composé volatil de formule S^2O^3Pb et rejette les formules simples habituellement adoptées. Cette manière de voir a été combattue à la fois par Lodin⁽⁸⁷⁾ et par Jenkins et Smith⁽⁸⁸⁾; le premier auteur montre qu'en opérant à l'abri des gaz du foyer dans une atmosphère d'azote (et non pas d'anhydride carbonique qui peut être réduit) : 1° la galène se volatilise à 860° sans fondre, sa température de fusion étant comprise entre 930° et 940°; 2° la réaction du sulfure de plomb sur l'oxyde à 710° donne uniquement de l'anhydride sulfureux et du plomb et qu'en 4 h. 1/2 la réaction est intégrale, car il n'y a qu'une très faible volatilisation de la galène; et 3° la réaction entre le sulfure et le sulfate de plomb, qui commence à 670° et s'achève en 3 heures si l'on chauffe jusqu'à 820°, est également quantitative (en tenant compte de la perte en galène par volatilisation) et donne du plomb métallique et de l'anhydride sulfureux. Les seconds auteurs démontrent également que le seul composé volatil est le sulfure entraîné par l'anhydride sulfureux, mais que la réaction qui l'engendre est limitée par la réaction inverse, celle-ci prédominant vers 300° et s'effaçant devant l'autre aux températures élevées: les formules classiques :



sont donc à l'exclusion des diverses réactions proposées à 750°, 900° et 1400° par Hannay la base de la métallurgie du plomb.

On a proposé à ces procédés de nombreuses modifications⁽⁸⁹⁻⁹²⁾ de détail qui ne paraissent pas entrées dans la pratique, comme par exemple celle de Gross et Wells⁽⁹¹⁾ qui consiste à isoler le plomb sous forme de chlorure ou de sulfate, alors que les autres métaux : zinc, cuivre et argent sont éliminés sous forme soluble, ou celle de Fry⁽⁹²⁾ qui transforme le minerai en acétates des divers métaux que l'on traite par des composés oxygénés du fer facilement fusibles, ce qui met le plomb en liberté et fait passer les autres métaux à l'état de scories; celle de Havenmann⁽⁹³⁾ qui consiste à plonger le minerai dans un bain de fer fondu ou bien à lui ajouter après fusion le fer fondu; celle qui consiste à traiter

le minerai par de la soude caustique et du carbonate, puis à traiter la liqueur par de l'acide carbonique; on récupère la soude au moyen du sulfure de fer qui s'unit au sulfure de sodium.

Raffinage et désargentation du plomb d'œuvre. — Le plomb d'œuvre contient toujours des impuretés qui lui enlèvent de sa valeur au point de vue des applications et, dans la grande majorité des cas, de l'argent qu'il y a intérêt à enlever en raison de sa valeur propre. Le raffinage se fait quelquefois simplement par fusion et écumage, mais la plupart du temps, il faut éliminer des matières oxydables comme le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le fer, le cuivre, le zinc et l'on y arrive en fondant le métal brut en présence d'air que l'on admet à la surface ou que l'on fait arriver à la partie inférieure par des tuyères. Les écumes recueillies ou crasses ont une teneur en plomb de 75 à 80 % et retournent en traitement.

La *désargentation* est de beaucoup l'opération la plus importante. La coupellation n'est applicable que quand on a l'emploi des litharges; en outre, elle ne permet pas de récupérer l'argent quand sa teneur est inférieure à 1/4 de millième et le procédé est onéreux. Le *pattinsonage* est beaucoup plus avantageux: il repose sur la remarque faite par Pattinson que, lorsqu'on laisse refroidir du plomb argentifère, il se dépose tout d'abord des cristaux de plomb pur tandis que la partie liquide s'enrichit par cela même en argent. Si l'on sépare et si l'on recommence l'opération, on enrichit de plus en plus la portion fluide; il est vrai que les cristaux déposés ne sont plus du plomb pur, mais du plomb légèrement argentifère qu'il faudra traiter à nouveau, mais on conçoit qu'on obtienne ainsi du plomb pauvre et du plomb plus argentifère qui finalement passera à la coupellation⁽⁹⁴⁾. Le procédé d'une application assez laborieuse a été perfectionné d'abord par Boudehen qui agite la masse en refroidissement au moyen d'un moteur réglé d'avance et qui s'arrête dès que celle-ci a pris la consistance correspondant à la quantité de cristaux qui doit se former; il n'y a plus qu'à couler le liquide; puis par Luce fils et Kozan⁽⁹⁵⁾, qui introduisent à la partie inférieure du plomb fondu un jet de vapeur d'eau qui brasse la masse et en oxyde les portions oxydables qui viennent à la surface. On les enlève et l'on coule le plomb enrichi: il y a ici à la fois affinage et désargentation et l'on obtient des plombs marchands à 1^{er},5 d'argent par tonne et des plombs pour coupellation à 2100 grammes par tonne.

Malgré ces perfectionnements, la méthode est abandonnée et remplacée par le procédé au zinc imaginé en 1842 par Karsten, puis repris, dix ans plus tard, par Parkes. Il repose sur le principe suivant: Le zinc incorporé à du plomb d'œuvre (ou bien le magnésium, l'aluminium ou l'alliage de ces deux métaux)⁽⁹⁶⁾ forme facilement des alliages avec l'or, le cuivre et l'argent⁽⁹⁷⁾; ces alliages, plus légers que le plomb fondu, viennent flotter à sa surface et peuvent être écumés. La désargentation est pratiquement

— (94) CHAPPEL. C. R. 126-1569-1898. — (95) SHEPHERD. Z. pl. Chem. 45 Ref. 715-1905 et

complète puisque la teneur en argent tombe à 14/10 000 et elle n'exige qu'une faible quantité de zinc : 1,5 %, du plomb. Par cette opération on obtient, d'une part, une solution d'argent dans le zinc accompagnée d'une quantité variable de plomb incorporé mécaniquement et du plomb qui est saturé de zinc, car, à 400° par exemple, le plomb retient par dissolution 0,6 à 0,8 % de zinc. Celui-ci est facile à éliminer par oxydation au moyen de la vapeur d'eau; il y a donc à traiter les écumes argentifères⁽⁹⁸⁾. Celles-ci sont obtenues en enlevant de temps en temps la surface du bain contenu dans une marmite; on y a introduit le zinc, en quantité calculée, dans une boîte percée de trous et qui sert d'agitateur. Ces écumes contiennent beaucoup de plomb qu'on élimine en chauffant et qui se sépare par liquation. La masse restante qui contient encore environ 40 à 50 %, de plomb peut être traitée de diverses manières⁽⁹⁹⁻¹⁰⁰⁾; ou bien on la chauffe jusqu'à distillation du zinc, comme on fait pour les minerais de ce métal; ou bien on la fondait avec du chlorure de plomb⁽¹⁰¹⁾ ou avec des chlorures alcalins, ce qui donnait du chlorure de zinc volatil. On obtenait finalement un plomb très argentifère propre à la coupellation.

Mais le meilleur procédé qui tend à remplacer les autres est le procédé Cordurié⁽¹⁰²⁾; il est basé sur ce fait que le zinc décompose l'eau au rouge, tandis que le plomb ne la décompose qu'au rouge blanc (V. Regnault)⁽¹⁰³⁾; quand le zinc a désargenté le plomb et que celui-ci a été évacué, la masse obtenue est portée au rouge et traitée superficiellement par un courant de vapeur d'eau qui donne de l'oxyde de zinc entraîné par le courant gazeux et condensé dans de grandes chambres (Gruner)⁽¹⁰⁴⁾; on le livre au commerce (blanc de zinc) et il reste du plomb pour coupellation. Il va sans dire que si le plomb d'œuvre contenait une proportion notable de cuivre, on aurait eu soin de l'enlever par une addition initiale de zinc en quantité calculée d'après la teneur en cuivre, ce qui donne un laitier qu'on écume et que l'on traite pour le cuivre.

On a apporté aux méthodes ci-dessus des perfectionnements (Holland)^(105, 106, 107), dont quelques-uns sont importants. L'un des plus simples est dû à Rössler-Edelmann⁽¹⁰⁸⁾ et il consiste à traiter le plomb d'œuvre non plus par du zinc, mais par un alliage de zinc et d'aluminium⁽¹⁰⁹⁾; par l'emploi de zinc seul, l'écume superficielle qu'on recueille est formée de grains d'alliage zinc-argent entourés d'oxydes de plomb et de zinc et de ces deux métaux, ce qui rend très difficile la liquation du plomb, abaisse la teneur en argent et s'oppose au moulage qui serait désirable pour l'extraction électrolytique de l'argent. L'addition de l'aluminium au zinc empêche la formation des oxydes et donne des alliages bien fondus même quand on a, pour faciliter la désargentation, battu énergiquement le bain. Il faut seulement avoir eu soin, au préalable, d'enlever le cuivre. On emploie des alliages à 0,5 % d'aluminium qu'on coule fondus dans le plomb en employant 1; 1,2; 1,4 ou 1,7 d'alliage pour 0,1; 0,2; 0,4

et 0,7 % d'argent aux températures, qui doivent être bien réglées, de 450°, 480°, 510° et 550° : les croûtes obtenues contiennent : Ag : 10 à 20 %; Pb : 3,4; Zn : 54 à 76 %; Cu de 1 à 2,20 % on électrolyse pour enlever le zinc et le résidu contient 74 à 80 % d'argent. Quant au plomb désargenté, il n'a subi aucune altération.

On a également proposé⁽¹¹⁰⁾ de transformer le plomb en oxyde, puis par l'acide chlorhydrique en chlorure, d'où l'on élimine le chlorure d'argent par le sel marin; le chlorure de plomb est ensuite traité électriquement pour donner du chlore et le métal. On a tenté également le raffinage électrolytique du plomb d'œuvre par le procédé Borchers basé sur l'électrolyse des sels fondus⁽¹¹¹⁾, ou par le procédé Heith⁽¹¹²⁾ qui consiste à électrolyser une solution de sulfate de plomb et d'acétate de sodium chauffée à 38° en présence d'anodes constituées par des plaques de plomb d'œuvre enveloppées dans des sacs en mousseline qui retiennent l'argent, l'arsenic et l'antimoine. Du plomb d'œuvre, qui contenait au début 96,36 % de plomb, 0,554 % d'argent, du cuivre, du zinc, du fer, de l'arsenic et de l'antimoine, est transformé en plomb raffiné à 99,9 % avec 0,00007 % d'argent, des traces d'arsenic et d'antimoine et ne renfermant plus d'autres métaux.

Par l'électrolyse d'une solution d'acétate de plomb et de sodium, Tommasi⁽¹¹³⁾ obtient du plomb spongieux formé d'une multitude de cristaux; la cathode est un disque métallique qui tourne entre des frotteurs qui lui enlèvent le produit déposé; les anodes sont en plomb et celui-ci abandonne son argent sous forme de boue; ce plomb spongieux peut être employé dans les accumulateurs⁽¹¹⁴⁾.

Statistique ^(67, 68). — La production du plomb vient, comme tonnage, immédiatement après celle du fer et elle a atteint pour le monde entier 580 000 tonnes en 1897, 740 000 tonnes en 1898 et 782 260 tonnes en 1899. Pour l'année 1898, la production se répartit de la manière suivante (en 1000 tonnes) : États-Unis, 201,4; Espagne, 167,4; Allemagne, 132; Mexique, 71,5; Angleterre, 49; Italie, 25; Grèce, 20; autres pays, 73,7 dont environ 10,5 pour la France. Les principaux centres de production aux États-Unis sont la région de Leadville (Colorado) et celle des Montagnes-Rocheuses; en Espagne la province de Linarès et Murcie; en Angleterre le Flintshire, le Yorkshire et l'île de Man; en France, la mine la plus importante qui donne du plomb argentifère est à Pontpéan (Ille-et-Vilaine) et les usines de traitement à Couéron (Loire-Inférieure), à Noyelles-Godault, à Biache-Saint-Waast et à Marseille.

En 1902, la production des États-Unis a été de 240 000 tonnes de métal^(1 b).

Le plomb marchand fourni par l'industrie est généralement très pur et contient : Pb % : 99,995 (traces de Cu, Ag, Zn, Sb), pour le plomb de

Z. ph. Chem. 6-287-1902. — ⁽³²²⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (5)-47-24-1896. — ⁽³²³⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-31-1824. — ⁽³²⁴⁾ GUNTZ. An. Ch. Ph. (6)-3-41-1884. — ⁽³²⁵⁾ PFAUNDLER.

Couéron; Pb % : 99,982 (traces de Zn, Ni, Fe, Cd, Ag, Sb, Cu et Bi), pour le plomb espagnol.

L'élaboration du plomb et sa transformation en produits marchands est en France l'objet d'une industrie importante qui met en œuvre annuellement 90 000 tonnes de métal; les principaux produits sont les tuyaux de plomb de 1^{mm} à 175^{mm} de diamètre, étamés ou non à l'intérieur, les feuilles de plomb laminé, les alliages antifricition, les caractères d'imprimerie (avec antimoine et étain), les plombs de chasse, les grilles et plaques d'accumulateurs et enfin les produits d'oxydation et les sels de plomb; il convient d'ajouter à ces usages la transformation du métal en plomb durci qui augmente son prix de 10 à 12 %, mais qui permet, à résistance égale, une diminution de poids de 15 à 20 %, et assure une plus longue durée.

Le prix du plomb est assez variable, mais il a notablement diminué; de 50 fr. les 100 kg en 1877, il était tombé en 1887 à 51 fr. 50, puis en 1892 à 27 fr., puis en 1895 à 26 fr.; son cours actuel (mars 1905) est de 32 fr. à Londres; à l'entrée en France il acquitte un droit de 5 fr. 50 à 4 fr.

FLUORURE PLOMBEUX $PbF_2 = 244,9$ ^(322, 323) (Pb : 84,48; F : 15,52)

Ce composé ne se forme pas par la réaction de l'acide sur le métal (Gay-Lussac et Thénard), mais se prépare, soit par l'action de l'acide sur le carbonate ou l'hydrate ^(322 a) et calcination, soit par double décomposition (Frémy) entre un sel de plomb et un fluorure alcalin solubles. Moissan l'a obtenu par union directe du fluor et du plomb ⁽³²¹⁾. C'est une poudre blanche (D = 8,241), cristalline, extrêmement peu soluble dans l'eau (5,5 millimolécule par litre), mais un peu plus soluble en présence de l'acide nitrique et de ses sels. Poulenc l'a obtenu en prismes incolores par dissolution par voie sèche du fluorure amorphe dans le fluorhydrate de fluorure de potassium ^(322 b).

Il fond facilement en un liquide jaune, inaltérable par élévation de température (Moissan) ⁽³²³⁾, insensible à l'action du chlore, de l'oxygène et du carbone, mais réductible par l'hydrogène au rouge vif, et par le bore au rouge sombre, décomposé par le soufre, qui donne du sulfure de plomb, de l'anhydride sulfureux et du fluorure de silicium si l'on opère dans un vase de verre (Plaundler) ⁽³²⁵⁾. La vapeur d'eau au rouge vif, donne avec ce fluorure de l'acide fluorhydrique et un oxyfluorure. Il est également décomposé par l'acide sulfurique, même à froid, qui donne du sulfate de plomb, par l'acide nitrique à chaud et par l'ammoniaque aqueuse, qui donne un oxyfluorure. Chauffé avec du phosphore de cuivre ou du phosphore rouge, il donne le gaz trifluorure de phosphore (Moissan) ^(326 a).

Sitz. Akad. Wien. 46-258-1862. — ⁽³²⁶⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-224-1891. — ^(326 a) MOISSAN. C. R. 99-655-1884. — ⁽³²⁷⁾ THORPE et RODGER. J. Chem. Soc. 766-1888. — ⁽³²⁸⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-27-1143 et 1147-1902. — ^(328 a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-9-258-1896.

Chauffé dans un tube en plomb avec du pentasulfure de phosphore, il donne un gaz incolore PSF^3 (Thorpe et Rodger) ⁽³²⁷⁾; avec de l'hydrure de sodium, il est réduit avec incandescence (Moissan) ⁽³²⁸⁾. Le fluorure de plomb, broyé avec le carbure de calcium, réagit avec incandescence ^(328 a).

Chaleur de formation : $107^{\text{Cal}},6$ (Guntz) ⁽³²⁴⁾.

Fluorure plombique PbF^4 . — Il a été découvert et étudié par Brauner ⁽³²⁹⁻³³⁰⁾ en décomposant le fluoplombate de potassium $\text{PbF}^4, 5\text{KF}$, HF, obtenu également par lui, en traitant le bioxyde de plomb par l'acide fluorhydrique et le fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce sel, finement pulvérisé dans une capsule en platine avec un pilon recouvert de ce métal, est projeté dans de l'acide sulfurique concentré et froid; il se fait de l'acide fluorhydrique et un liquide jaune pâle qui dégage une odeur analogue à celle de l'acide hypochloreux; la liqueur se trouble, puis se prend en gelée jaune citron. En portant le tout à 100° - 110° , quelquefois même spontanément, il se forme brusquement une poudre jaune citron très dense qu'on sépare par décantation. L'analyse n'en a pas été faite, mais le composé reproduit, avec l'acide fluorhydrique, de l'acide fluoplombique et se transforme, quand on le chauffe, en fluorure de plomb blanc grisâtre et en fluor, qui s'unit très facilement avec l'hydrogène; il s'est fait, au cours de l'opération, du sulfate plombique $(\text{SO}^4)^2\text{Pb}$ que l'eau transforme en sulfate ordinaire et bioxyde de plomb. Il se produit encore par l'action de l'acide fluorhydrique sur le tétracétate de plomb ⁽³³³⁾.

CHLORURE PLOMBEUX $\text{PbCl}^2 = 277,8$ (Pb : 74,48; Cl : 25,52)

Ce composé se forme par union directe; cette dernière est lente et se produit sans incandescence, même à chaud. On l'obtient plus facilement par l'action de l'acide chlorhydrique sur le métal, ce qui dégage de l'hydrogène, sur les oxydes ⁽³³⁵⁾ et les sels de plomb ⁽³³⁶⁾ ou par celle des chlorures sur les sels de plomb. Il est alors généralement amorphe, mais on l'obtient cristallisé par un dépôt lent dû à une action galvanique (Becquerel) ⁽³³⁷⁾. On l'obtient également par l'action du chlore seul ou du chlore mélangé d'air sur l'oxyde porté à haute température; le rendement est très faible : $0,76\%$ et $1,25\%$ ⁽³³⁸⁾.

Le chlorure de plomb, soluble dans l'eau bouillante, se dépose à froid en cristaux blancs soyeux ou en lamelles du système rhombique ⁽³³⁹⁾ dont la densité est $5,802$; il fond à 498° (Carnelley) et se solidifie en une masse blanche cornée dont la densité est $5,68$; il entre en ébullition vers 860° - 1000° ⁽³⁴⁰⁾ en donnant des vapeurs blanches dont la densité, mesurée à 1046° ,

— ⁽³²⁹⁾ BRAUNER. B. Soc. Ch. (5)-12-1000-1894; Ber. Chem. Gesell. 27-563 d. 1894. — ⁽³³⁰⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. 65-595-1894. — ⁽³³²⁾ HUTCHINSON et POLLARD. J. Chem. Soc. 69-212. — ^(332 a) JÄGER. Z. anorg. Chem. 27-22-1901. — ^(332 b) POULENC. An. Ch. Ph. (7)-2-68-1894. — ⁽³³⁵⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-6-433-1885. — ⁽³³⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-4-163-1875. — ⁽³³⁵⁾ RHODIN. E. P. 12953; Ber. Chem. Gesell. 29-1180 c. 1896. — ⁽³³⁶⁾ SHAPLEIGH. D. R. P. 52 620; Ber. Chem. Gesell. 24-101 c. 1891. — ⁽³³⁷⁾ BECQUEREL. C. R. 34-29-1852. — ⁽³³⁸⁾ CROSS et SIGUIRD. Ber. Chem. Gesell. 11-1696-1878. — ⁽³³⁹⁾ SCHABUS. Sitz. Akad. Wien. 4-456-1850. — ⁽³⁴⁰⁾ CARNELLEY et WILLIAMS. Ber. Chem. Gesell.

1089°, 1077° et 1070°, s'élève à 9,12-9,72-9,51 et 9,64, la valeur théorique correspondant au poids moléculaire 277,5 étant 9,62⁽³⁴¹⁾ (Roscoe). Le chlorure de plomb est peu soluble dans l'eau, il est encore moins soluble en présence d'acide chlorhydrique^(342 et 343), mais, si l'on augmente la dose de cet acide, la solubilité, qui avait d'abord diminué, augmente. Ditte a dressé, pour les températures de 0°, 20°, 40°, 55°, 86°, des tables qui donnent la teneur en chlorure de plomb de 1 kilo. d'eau acidulée à diverses teneurs d'acide chlorhydrique : p. ex, à 20° :

0 %	5,6	10	18	21,9	31,5	46 d'HCl.
11,8	5	1,4	1,8	6,2	15,1	30 de PbCl ² .

Chaleur de dissolution : 6796^{Cal} (345 a).

Le même fait se reproduit pour l'eau nitrique, la solubilité augmente avec l'acidité (Ruyssen et Varenne)⁽³⁴⁴⁾.

Les solutions aqueuses de chlorure de plomb sont presque totalement hydrolysées⁽³⁴⁵⁾, à savoir : 50,1 % en PbCl — Cl et 43,7 % en Pb — Cl²; il ne reste que 0,0588 moléc.-gr. de sel formé par litre à 25°.2. Le métal est précipité par le magnésium, qui donne en outre de l'oxychlorure^(346, 347, 355).

Le chlorure est décomposé à chaud par l'hydrogène, et le plomb apparaît dès la fusion du sel (Potilitzin)⁽³⁴⁸⁾; il l'est de même par l'oxygène conformément aux données thermiques⁽³⁴⁹⁾, par le soufre, par la vapeur d'eau qui le transforme vers 205° en oxychlorure⁽³⁴⁴⁾, par l'eau de chlore à la lumière solaire ou l'acide hypochloreux qui donnent du bioxyde et du chlore⁽³⁵²⁾, par le phosphore d'hydrogène qui donne du phosphore, du plomb et de l'acide chlorhydrique⁽³⁵³⁾, et par l'oxyde de carbone, qui donne COCl²⁽³⁵⁴⁾. Avec le sulfammonium, PbCl² donne de petits cristaux qui noircissent à l'air (Moissan)⁽³⁵⁶⁾. Le chlorure de plomb légèrement chauffé, est réduit avec incandescence par le carbure de calcium (Moissan)^(358 a).

Le chlorure de plomb se combine à l'ammoniac dont il absorbe 9,51 ° de son poids et donne 2 PbCl²,5 AzH³ pulvérulent (H. Rose). Il se dissout dans l'hyposulfite de soude, dans la glycérine⁽³⁵⁹⁾; il est insoluble dans l'alcool, mais favorise néanmoins la dissolution dans ce corps du bleu de Prusse (Coffignier)⁽³⁶⁰⁾. On avait cru observer que l'électrolyse du sel fondu, comme celle de l'iodure d'ailleurs, ne donnait pas aux deux pôles les rendements calculés en métal et halogène, mais cette anomalie tient aux phénomènes accessoires qui se passent entre l'halogène et l'électrode^(361 et 361 a), et s'explique sans faire intervenir la formation du sous-chlorure PbCl (Faraday).

Chaleur de formation : 83^{Cal},9 crist.; 77^{Cal},9 dissous⁽³⁵⁷⁾.

TÉTRACHLORURE DE PLOMB PbCl⁴.

L'action du chlore sur le chlorure plombeux mis en suspension dans

12-1360-1879. — (341) ROSCOE. Ber. Chem. Gesell. 11-1196-1878. — (342) ENGEL. B. Soc. Ch. (5-4-694-1880. — (343) DITTE. C. R. 92-718-1881. — (345 a) J. THOMSEN. Thermokemiske Resultater 260-1005. — (344) RUYSSSEN ET VARENNE. C. R. 92-1459-1881. — (346) ENDE. Z. anorg. Chem. 26-129-1901. — (346) COMAILLE. C. R. 63-556-1866. — (347) ROUSSIN. J. Pharm. Ch (4)-3-413-1866. — (348) POTILITZIN. J. Soc. russe. 4-10-137-1872. — (349) POTILITZIN. J. Soc. russe 11-96-1879. — (352) MULLON. C. R. 28-42-1849. — (353) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-334-1832. — (354) GÖBEL. J. prakt.

une solution concentrée de chlorure alcalin ou alcalino-terreux fournit une liqueur jaune qui, en vase fermé, se conserve très bien, mais qui, en vase ouvert, abandonne du chlore, tandis qu'elle donne, par l'action de l'eau, des alcalis ou des sels alcalins, un précipité de peroxyde de plomb. La liqueur a des propriétés oxydantes très accentuées, qui sont dues à la formation du composé PbCl^{I} (³⁶² à ³⁶⁸).

Pour obtenir le tétrachlorure de plomb, on commence par préparer le composé PbCl^{I} , $2\text{AzH}^{\text{I}}\text{Cl}$ en saturant par le chlore une solution de une partie de PbCl^{I} dans 20 parties d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute ensuite la quantité calculée de chlorure d'ammonium dissoute dans 10 parties d'eau et l'on fait cristalliser. Ce composé est projeté peu à peu dans l'acide sulfurique concentré et froid; il se sépare un liquide huileux, jaune, réfringent de $D_{10}^{\circ} = 3,18$ qui se solidifie à -15° et dont la composition correspond à PbCl^{I} (Friedrich) (³⁶⁵).

Ce composé se forme encore par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde (³⁶⁹, ³⁷⁰) ou sur le tétracétate de plomb (Hutchinson et Pollard) (³⁷¹), et donne très facilement des composés d'addition avec le sel ammoniac, avec le chlorure de calcium (³⁶⁹), avec le chlorure d'aluminium (³⁶⁹) et avec des corps organiques (³⁷², ³⁷³), dont quelques-uns sont stables jusqu'à 120° , et correspondent aux chlorostannates.

Ce chlorure se dédouble par la chaleur en chlorure PbCl^{I} et chlore, donne, avec un peu d'eau, un hydrate peu stable, et, avec un excès, de l'acide chlorhydrique et du bioxyde (W. Fischer) (³⁷⁰); il s'unit à l'acide chlorhydrique en donnant $\text{PbCl}^{\text{I}}, 2\text{HCl}$ et il a pu être distillé dans un courant de chlore en présence d'acide sulfurique à 105° , sans décomposition (Friedrich) (³⁶⁵): au delà, il se décompose avec explosion. Ce corps ne se combine ni au chlorure de nitrosyle, ni au bioxyde d'azote, ni au trichlorure de phosphore, ni au cyanogène, ni aux nitriles (³⁷³), mais il se combine à l'ammoniac en solution chloroformique pour donner $\text{PbCl}^{\text{I}}, 4\text{AzH}^{\text{I}}$ (Matthews) (³⁷³).

BROMURE DE PLOMB $\text{PbBr}^{\text{I}} = 366,8$ (Pb : 56,41; Br : 43,59)

Le bromure plombé PbBr^{I} se forme comme le chlorure et a été obtenu en très beaux cristaux orthorhombiques par union directe des

Chem. 6-388-1855. — (³⁶³) G. ANDRÉ. C. R. 97-1502-1885. — (³⁶⁶) MOISSAN. C. R. 132-510-1901; B. Soc. Ch. (5)-27-659-1902. — (³⁶⁷) G. BLOXAM. Chem. N. 52-185-1885. — (³⁶³) LEV. Ber. Chem. Gesell. 30-2194 b. 1887. — (³⁶⁹) PIESSE. Ber. Chem. Gesell. 7-590-1874. — (³⁶⁰) COFFIGNIER. B. Soc. Ch. (5)-27-697-1902. — (³⁶¹) ACERBACH. Z. anorg. Chem. 28-1-1901. — (³⁶¹ *) APPELBERG. Z. anorg. Chem. 36-56-1905; B. Soc. Ch. (5)-32-1281-1904. — (³⁶²) SOBRERO et SELMI. An. Ch. Ph. (5)-29-161-1850. — (³⁶³) NICKLÈS. An. Ch. Ph. (4)-10-525-1867. — (³⁶⁴) CLASSES et ZANORSKI. Z. anorg. Chem. 4-100-1895. — (³⁶⁵) FRIEDRICH. Ber. Chem. Gesell. 26-1454-1895. — (³⁶⁶) DITTE. C. R. 91-765-1880. — (³⁶⁷) RIVOT, BEUDANT et DAGUIN. An. Min. (5)-4-239-1853. — (³⁶⁸) MILLON. J. Pharm. Ch. (5)-1-200-1842. — (³⁶⁹) NIKOLJUKIN. J. Soc. russe. 17-207-1885. — (³⁷⁰) W. FISCHER. Ber. Chem. Gesell. 12-849-1879. — (³⁷¹) HUTCHINSON et POLLARD. J. Chem. Soc. 69-212-1896. — (³⁷²) GÆBBELS. Ber. Chem. Gesell. 28-792 a. 1895. — (³⁷³) MATTHEWS. Am. Chem. J. 20-815-1899. — (³⁷⁴) ERDMANN et KOETHNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 294-71-1897. — (³⁷⁵) THOMSEN. Thermochem. Unters. 3-350. — (³⁷⁶) THOMSEN. J. prakt. Chem. 12-85-1875. — (³⁷⁷) HJORTHALL. Z. Kryst. 3-502-1878-79; Ber. Chem. Gesell. 12-

[LENOULT.]

constituants⁽³⁷⁷⁾. Il s'obtient également, mais en faible proportion, par l'action du brome seul ou additionné d'air sur l'oxyde chauffé⁽³⁷⁸⁾ (1,45 et 2,14 pour 100). C'est un corps peu soluble dans l'eau froide, qui s'hydrolyse fortement⁽³⁷⁹⁾, mais soluble dans l'eau chaude, d'où il se dépose en beaux cristaux de densité 6,6302 et 6,711 qui fondent à 490°^(378 a) sans décomposition en donnant un liquide rouge. La chaleur de dissolution est — 10000^{cal} (^{343 a}). La solubilité dans l'eau est d'abord diminuée par la présence d'acide bromhydrique (André)⁽³⁸⁰⁾, puis elle augmente très vite quand la quantité de ce dernier augmente, car un acide à 72 pour 100 de gaz dissout 500 grammes de PbBr^2 par kilo, à 10°, et plus encore si la température s'élève; à froid, il se dépose des aiguilles blanches d'hydrate $\text{PbBr}^2 \cdot 1,5\text{H}^2\text{O}$ et si l'on sature de brome une liqueur saturée d'acide bromhydrique, il se dépose le composé $5\text{PbBr}^2, 24\text{HBr}, 10\text{H}^2\text{O}$ en aiguilles blanches (Ditte)⁽³⁸¹⁾. Les acides nitrique et acétique favorisent la solubilisation. Le bromure plombé est réduit par l'hydrogène (Potilitzin)⁽³⁸²⁾ : décomposé par l'oxygène (Potilitzin)⁽³⁸³⁾, en donnant comme terme intermédiaire l'oxybromure. Il est décomposé également par l'acide nitrique, qui donne du brome, par l'acide sulfurique, qui donne du brome et de l'acide bromhydrique. La lumière solaire l'altère, et, après quelques jours, met du plomb en liberté; même quand il est fondu, il brunit rapidement, mais sous une couche d'eau l'action est très lente (Norris)⁽³⁸⁴⁾.

Le bromure plombique PbBr^2 n'a pas été isolé, mais il se forme dans les mêmes conditions que le sel chloré, par action du brome sur le bromure de potassium et le bromure de plomb, qui donne un bromoplombate $\text{PbBr}^2, 2\text{KBr}$ ⁽³⁸⁵⁾ ou par l'action de l'acide bromhydrique sur le bioxyde de plomb, mais il ne se forme pas par l'action de l'acide bromhydrique sur le tétracétate de plomb; il se dégage du brome⁽³⁸⁶⁾. Ses solutions ont les mêmes réactions que celles du tétrachlorure.

Chaleur de formation : Br liquide. 66^{Cal},5 crist. 56^{Cal},5 dissous }^(378, 578).
 — Br gazeux. 73^{Cal},7 crist. 63^{Cal}, dissous }

IODURE DE PLOMB $\text{PbI}^2 = 460,6$ (Pb : 44,92 ; I : 55,08)

Préparation. — Ce composé s'obtient en précipitant un sel minéral ou organique de plomb par l'acide iodhydrique ou un iodure alcalin (Gay-Lussac)^(387 à 392) ou par l'action de l'acide sur le métal (Deville)⁽³⁸³⁾, qui donne de suite le sel cristallisé en octaèdres.

1730-1879. — ⁽³⁷⁸⁾ Cross et Sigurd. Ber. Chem. Gesell. 11-1698-1878. — ^(378 a) TARNARDT. An. Ph. Chem. Pogg. 24-215-1885. — ^(378 b) CARNELLEY. J. Chem. Soc. 37-125-1880. — ⁽³⁷⁹⁾ ENDE. Z. anorg. Chem. 26-129-1901. — ⁽³⁸⁰⁾ G. ANDRÉ. C. R. 97-1302-1883. — ⁽³⁸¹⁾ DITTE. C. R. 92-718-1881. — ⁽³⁸²⁾ POTILITZIN. J. Soc. russe 4-137-1872. — ⁽³⁸³⁾ POTILITZIN. J. Soc. russe. 11-80-1879. — ⁽³⁸⁴⁾ S. NORRIS. Am. Chem. J. 17-189-1895. — ⁽³⁸⁵⁾ HUTCHINSON et POLLARD. J. Chem. Soc. 69-212. — ⁽³⁸⁶⁾ BOULLAY. An. Ch. Ph. (2)-34-366-1827. — ⁽³⁸⁸⁾ HURAUT. J. Pharm. Ch. (5)-15-54-1849. — ⁽³⁸⁹⁾ BRANDÈS. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-266-1834. — ⁽³⁹⁰⁾ O. HENRY. J. Pharm. Ch. (5)-17-267. — ⁽³⁹¹⁾ BOUDET. J. Pharm. Ch. (5)-11-274-1847. — ⁽³⁹²⁾ GIRAULT. J. Pharm. Ch. (5)-27-306. — ⁽³⁹³⁾ DEVILLE. C. R. 42-894-1856. — ⁽³⁹⁴⁾ ENDE. Z. anorg. Chem. 26-129-1901. — ⁽³⁹⁵⁾ GUYOT. J. Chim. Méd. 12-

Propriétés. — Cet iodure est extrêmement peu soluble dans l'eau, qui l'ionise presque complètement (Ende)⁽³⁹⁴⁾ : une partie dans 1235 à froid et dans 194 à l'ébullition; cette solubilité augmente en présence d'acide iodhydrique, et la solution concentrée abandonne, soit le composé $PbI^2, 2HI$ (Guyot)⁽³⁹⁵⁾, soit le composé $PbI^2, 2HI, 5H^2O$ ⁽⁴¹⁰⁾. Elle augmente aussi en présence d'acide acétique⁽³⁹⁶⁾ surtout d'iodures alcalins, grâce à la formation d'un sel double⁽³⁹⁷⁾.

Les cristaux obtenus par refroidissement de la liqueur bouillante sont des lamelles hexagonales jaune d'or, de densité 6,0282, (Karsten); 6,110, (Boullay); 6,384, (Filhol); 6,07 (Schiff) qui fondent à 375°^(378 a), à 383° (Carnelley) sans altération à l'abri de l'air en un liquide jaune rouge, ou rouge brun. Dans l'air liquide, ce composé n'a plus qu'une très faible nuance jaune (Kastle)⁽³⁹⁸⁾. L'iodure de plomb bout entre 861° et 954° (Carnelley)^(378 b). L'iodure est décomposé par la lumière avec mise en liberté d'iode^(399, 400) et présente trois coefficients de conductibilité⁽⁴⁰¹⁾. Il est décomposé par le fluor à froid avec incandescence (Moissan)⁽³²⁶⁾. Il est très sensible à l'action des agents chimiques qui déplacent l'iode, comme le chlore, l'acide chlorhydrique (Hautefeuille)⁽⁴⁰²⁾, l'oxygène, qui donne l'oxyde de plomb, quoique la réaction inverse soit en partie possible (4,12 % avec l'iode seul, et 5,63 % avec l'iode et l'air), l'air qui réagit sur le corps fondu avec formation intermédiaire d'oxyiodure, l'eau (Caventou)⁽⁴⁰³⁾ et les métaux comme le fer et le zinc⁽⁴⁰⁴⁾, les carbonates alcalins et alcalino-terreux [P. Boullay^(403 a), Berthémot⁽⁴⁰⁴⁾]. L'iodure est un peu soluble dans l'alcool et soluble dans l'hyposulfite de sodium.

L'iodure plombeux absorbe de l'ammoniac à froid en se décolorant : il se produit un iodure ammoniacal $PbI^2, 2AzH^3$ (Rammelsberg)⁽⁴⁰⁹⁾ qui se forme également par l'ammoniaque aqueuse.

En faisant réagir l'iodure PbI^2 sur une solution de sulfure d'azote Az^4S^4 dans l'ammoniac liquide, on obtient des prismes vert olive ou, après dessiccation, orangés, dont la formule est $PbAz^2S^2, AzH^3$; l'action ménagée de la chaleur ou des acides donne un produit noir explosif : $PbAz^2S^2$ (plomb dithiodiimide) (Ruff et Geisel)^(409 a). (*Chaleur de formation de PbI^2 cristall.* : 39^{Cal}, avec l'iode crist. ; — 53^{Cal}, 4, avec l'iode gaz)⁽³⁷⁸⁾.

L'existence de l'iodure plombique est très douteuse; il semble qu'on l'ait obtenu, soit par électrolyse⁽⁴⁰⁵⁾, soit par l'action de l'iode sur l'acétate de plomb et l'iodure de potassium⁽⁴⁰⁶⁾, mais il est peu probable qu'il se forme⁽⁴⁰⁷⁾; en tout cas, on ne l'obtient pas par l'action de l'acide iodhydrique sur le tétracétate de plomb⁽⁴⁰⁸⁾.

247-1856. —⁽³⁹⁶⁾ DENOT. J. Pharm. Ch. 20-1-1854. —⁽³⁹⁷⁾ DITTE. C. R. 92-1341 et 1454-1881. —⁽³⁹⁸⁾ KASTLE. Ann. Chem. J. 23-500-1900. —⁽³⁹⁹⁾ ROUSSIEU. An. Ch. Ph. (3) 47-154-1856. —⁽⁴⁰⁰⁾ SCHMIDT. An. Ph. Chem. Pogg. 127-495-1866. —⁽⁴⁰¹⁾ RODWELL. Chem. N. 43-160-1881. —⁽⁴⁰²⁾ HAUTEFEUILLE. B. Soc. Ch. (2)-7-200-1867. —⁽⁴⁰³⁾ CAVENTOU. J. Pharm. Ch. 17-266-1851. —^(403 a) P. BOULLAY. J. Pharm. Ch. (2)-12-638-1826. —⁽⁴⁰⁴⁾ BERTHEMOT. J. Pharm. Ch. 13-412-1827. —⁽⁴⁰⁵⁾ FARADAY. An. Ph. Chem. Pogg. 33-485. —⁽⁴⁰⁶⁾ PIFFARD. Chem. N. 3-51. —⁽⁴⁰⁷⁾ ERMENYER. Z. Chem- 152-1861. —⁽⁴⁰⁸⁾ HUTCHINSON et POLLARD. J. Chem. Soc. 69-212. —⁽⁴⁰⁹⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 48-166-1859. —^(409 a) RUFF et GEISEL. Ber. Chem. Gesell. 37-1573-1904. —⁽⁴¹⁰⁾ LASSMONE. J. Chim. Méd. (2)-2-247. —⁽⁴¹¹⁾ HERTY et BOGGS. J. Am. Chem. Soc. 19-

[LEMOULT.]

Sels halogénés mixtes. — L'existence des combinaisons halogénées mixtes, comme les chlorobromures, chloroiodures, etc., a été assez discutée; niée par certains auteurs (⁴¹¹, ⁴¹²), elle a été au contraire très catégoriquement démontrée par d'autres et ne paraît plus faire aucun doute (⁴¹³, ⁴¹⁵).

Fluochlorure de plomb. — Il a été obtenu par Berzélius en précipitant du fluorure de sodium par une solution aqueuse de chlorure de plomb, ou par une solution de sous-acétate de plomb, en présence de NaCl, ou en faisant réagir le fluorure de plomb sur le chlorhydrate d'ammoniaque (Fonzes-Diacon) (⁴¹³). Cristaux du système quadratique de composition $PbFCl$, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'acide nitrique, fondant sans décomposition.

— $PbF.Br$ (⁴¹³). — Ce composé a été obtenu par l'action du fluorure PbF^2 sur le sel AzH^4Br ; il est analogue au précédent (Fonzes-Diacon).

Chlorobromures de plomb. — a) $5PbCl^2, PbBr^2$. — Iles a signalé dans les produits des hauts-fourneaux l'existence d'une combinaison contenant du plomb et les deux halogènes (⁴¹⁴), mais sans en faire l'analyse; Herty et Boggs (⁴¹¹) la considèrent comme un mélange isomorphe de $PbCl^2$ et $PbBr^2$; Thomas (⁴¹⁵) est parvenu à obtenir un composé bien défini $5PbCl^2, PbBr^2$; l'action de l'acide chlorhydrique sur le bromure $PbBr^2$ ne donne pas le résultat cherché, pas plus que le système HBr et $PbCl^2$; mais en dissolvant 5 parties de chlorure $PbCl^2$ dans 240 d'eau et y ajoutant une solution bouillante de bromure de potassium au 1/10, on obtient à froid de beaux cristaux ayant la composition indiquée qui ne varie pas pour les dépôts successifs (⁴¹⁶) obtenus de 10^0 en 10^0 , depuis 20^0 jusqu'à 60^0 . Ce composé est inaltérable à la lumière solaire (5 mois). Il est soluble dans l'eau avec légère décomposition surtout en liqueur diluée, un peu soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'acide acétique et le chloroforme, soluble à chaud mais avec décomposition dans les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, il n'est pas altéré par le peroxyde d'azote.

— b) $PbBrCl$. — Il a été obtenu par Thomas (⁴¹⁶) en traitant par le brome le composé $PbClH$; il fond en un liquide jaune qui cristallise à froid, inaltérable à la lumière, très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'acide acétique, décomposable par l'eau et par les acides concentrés: HCl , BrH , Hl et AzO^2H .

CHLOROIODURES DE PLOMB

Ces corps se forment en dissolvant de l'iodure de plomb dans l'acide chlorhydrique et en laissant refroidir (⁴¹⁷, ⁴¹⁸), ou bien en mélangeant les solutions de chlorure de plomb et d'iodure alcalin (Poggiale) (⁴¹⁹), d'iodure

820-1897. — (⁴¹²) HERTY et BLACK. *Am. Chem. J.* **13**-847-1896. — (⁴¹³) FONZES-DIACON. *B. Soc. Ch.* (5)-**17**-346-1897. — (⁴¹⁴) ILES. *Chem. N.* **43**-216-1881. — (⁴¹⁵) THOMAS. *B. Soc. Ch.* (5)-**19**-488 et 598-1898. — (⁴¹⁶) THOMAS. *B. Soc. Ch.* (5)-**21**-552-1899. — (⁴¹⁷) LABOURÉ. *J. Pharm. Ch.* **3**-4-528-1845. — (⁴¹⁸) DIETZEL. *Polyt. J. Dingler* **190**-42-1869. — (⁴¹⁹) POGGIALE. *C. R.* **20**-1180-1845.

de plomb et de chlorures alcalins (⁴¹⁵, ⁴²⁰, ⁴²¹). On l'obtient aussi en mélangeant les solutions des deux sels PbBr^2 et PbI^2 (Engelhardt) (⁴²⁰), ou d'un sel de plomb, chlorure ou iodure avec un sel analogue d'un autre métal : Pa , Ca , Mn , Co , Ni , Zn , Al , Cr , Sn (⁴²⁰).

Par la première méthode, on obtient un liquide rouge qui laisse déposer à froid des aiguilles quadrangulaires d'un jaune pâle solubles dans l'eau, mais décomposées par un excès en iodure PbI^2 . Ce composé est PbClI (Labouré, Dietzell). La seconde méthode donne le composé $2\text{PbCl}^2, \text{PbI}^2$ (Poggiale). La troisième donne, suivant les conditions, des produits différents; par exemple, en chauffant une solution de PbI^2 (1 gr.), AzII^2Cl (6 gr.) et 50 cc. d'eau, il se dépose d'abord une poudre jaune qui est de l'oxychlorure, puis des cristaux verts qui, séchés à 100° , ont pour composition PbClI , $1/2\text{H}^2\text{O}$, puis un chlorure double. En variant les proportions on obtient les deux combinaisons $3\text{PbCl}^2, \text{PbI}^2$ et $5\text{PbCl}^2, \text{PbI}^2$ (Fields). Enfin, par la quatrième méthode, on recueille soit un oxyiodure, soit du chlorure PbCl^2 , soit, par mélange des solutions saturées, des cristaux dont la teneur en plomb varie de 68,95 % à 63,5 %, pour le premier dépôt, et diminue pour les dépôts successifs (59,35 % pour le second); suivant que le chlorure PbCl^2 ou l'iodure PbI^2 est en excès, on a des cristaux dont la composition varie entre celle du terme initial et celle du composé $\text{PbCl}^2, \text{PbI}^2$ et qu'on peut représenter par PbCl^xI^y avec $x + y = 2$ (Engelhardt). Ces expériences, reprises une première fois par Herty et Boogs, amènent ces auteurs à penser que les corps obtenus jusque-là sont des mélanges isomorphes de chlorure et d'iodure de plomb. Thomas, reprenant la question, démontre que cette manière de voir est inexacte : avec l'acide chlorhydrique en grand excès et l'iodure PbI^2 , il se forme le composé stable PbClI dont les analyses sont satisfaisantes (Cl % 9,59, I % 34,42, Pb : 56,01. Théorie 9,65; 34,47 et 55,90), l'excès de chlore provenant d'un peu d'acide chlorhydrique interposé; l'emploi de chlorure PbCl^2 et d'acide iodhydrique donne uniquement l'iodure PbI^2 ; avec un chlorure ou iodure alcalin et un sel halogéné du plomb, il se fait uniquement le corps PbClI , avec un peu de chlorure PbCl^2 . Enfin, quand on ajoute à une solution de chlorure PbCl^2 (5 gr. dans 240 cc. d'eau) de l'iodure PbI^2 à 10 %, il se fait un précipité jaune qui se redissout de suite et la solution donne à froid des cristaux verts PbClI .

L'existence de ce composé est démontrée par l'action du peroxyde d'azote; ce corps n'attaque ni le chlorure PbCl^2 , ni le bromure PbBr^2 mais décompose l'iodure PbI^2 en donnant de l'oxyde de plomb et de l'iode; or le produit étudié est partiellement altéré par le peroxyde AzO^2 en donnant de l'iode en quantité calculée et de l'oxychlorure de plomb Pb^2OCl^2 ; en outre le chlorure et l'iodure de plomb, ne cristallisant pas dans le même système, ne peuvent donner de mélanges isomorphes et en effet les dépôts successifs d'une même liqueur sont constitués par le corps PbClI formé d'aiguilles prismatiques jaunes.

J. prakt. Chem. 35-529-1845. — (⁴²⁰) ENGELHARDT. J. prakt. Chem. 67-293-1856. — (⁴²¹) FIELD.

[LEMOULT.]

Bromoiodure de plomb PbBrI . — Cristaux d'un jaune intense obtenus par refroidissement d'une liqueur d'iodure PbI^2 et d'acide bromhydrique (Thorpe); en employant une liqueur contenant les trois sels halogènes du plomb, on recueille d'abord de l'iodure PbI^2 , puis des aiguilles d'un blanc-jaune d'aspect soyeux et qui contiennent à la fois du chlore, du brome et de l'iode.

Composés oxygénés du plomb. — On a décrit cinq combinaisons de l'oxygène et du plomb dont les deux plus importantes sont le protoxyde PbO et le bioxyde PbO^2 . Le premier est une base énergique, le second au contraire est plutôt un anhydride d'acide qui donne des plombates; les autres composés sont le sous-oxyde Pb^2O et des combinaisons des deux premiers oxydes: Pb^3O^4 ou PbO^2 , 2PbO , le minium et Pb^2O^3 ou PbO^2 , PbO , le sesquioxyde. Ces deux derniers se dédoublant sous l'action des acides. Tous ces composés sont peu stables, facilement réductibles, parfois même oxydants et décomposés par la chaleur. Données thermiques :

Chaleur de formation :	$\text{PbO} + 50\text{Cal},8$ ⁽⁴²²⁾ .	$\text{PbO}^2 + 63\text{Cal},4$ (Tscheltzow) ⁽⁴²⁵⁾ .
Chaleur de neutralisation de PbO précipité :	HCl diss. ⁽⁴²⁴⁾ $17\text{Cal},3$ (sel dissous).	$23\text{Cal},3$ s. sol.
—	HBr diss. ⁽⁴²⁶⁾ $17\text{Cal},3$ (diss.).	$27\text{Cal},3$ sol.
—	HI diss. ⁽⁹⁾	$31\text{Cal},6$ sol.

Chaleur de dissolution de PbCl^2 : $6\text{Cal},0$ (Berthelot) ⁽⁴²⁴⁾.

Chaleur de formation des oxyhalogénés à partir de leurs composants PbO et halogènes :

$\text{PbO}, \text{PbCl}^2$ $5\text{Cal},3$ } ⁽¹⁰⁾	$\text{PbO}, \text{PbBr}^2$ $3\text{Cal},3$ } ⁽¹⁰⁾	PbO, PbI^2 (Berthelot) ⁽⁴²⁴⁾ .
$2\text{PbO}, \text{PbCl}^2$ $6\text{Cal},6$ } ⁽¹⁰⁾	$2\text{PbO}, \text{PbBr}^2$ $4\text{Cal},7$ } ⁽¹⁰⁾	Iodures doubles avec K ⁽⁴²⁶⁾ .
$3\text{PbO}, \text{PbCl}^2$ $6\text{Cal},7$ } ⁽¹⁰⁾	$3\text{PbO}, \text{PbBr}^2$ $6\text{Cal},3$ } ⁽¹⁰⁾	

Chaleur de dissolution dans la soude de PbO hydraté : $4\text{Cal},3$ (Thomsen) ⁽⁴²⁷⁾.

Sous-oxyde du plomb Pb^2O . — Ce composé se forme, d'après Berzélius, quand le plomb s'oxyde à une température inférieure au point de fusion. Dulong l'a obtenu par la calcination modérée de l'oxalate; il se dégage vers 300^0 un mélange en proportions constantes d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique ⁽⁴²⁸⁻⁴²⁹⁻⁴³²⁾. C'est une poudre noire d'aspect variable, spongieuse, onctueuse au toucher, qui ne contient ni plomb, ni oxyde de plomb libre et qui, chauffée à l'abri de l'air, se transforme en plomb et oxyde dont le mélange prend une coloration verte et dont les constituants peuvent être séparés soit par le mercure, soit par l'acide acétique. Ce corps absorbe facilement l'oxygène atmosphérique soit sec (Bolley) ⁽⁴³⁰⁾, soit humide en dégageant de la chaleur, ou lorsqu'on le chauffe, il se transforme en oxyde PbO . Il se dissout dans les acides en donnant un sel de plomb et du plomb métallique très divisé. En général, il contient un léger excès de plomb provenant sans doute de la réduction par l'oxyde de carbone, mais en opérant dans une atmo-

Chem. N. 67-157-1895. — ⁽⁴²²⁾ FIELD. J. Chem. Soc. 63-540-1893. — ⁽⁴²³⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. III-329. — ⁽⁴²⁴⁾ TSCHELTZOW. C. R. 100-1458-1885. — ⁽⁴²⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-9-46-1876. — ⁽⁴²⁶⁾ G. ANDRÉ. An. Ch. Ph. (6)-3-115-1884. — ⁽⁴²⁷⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-29-291-1883. — ⁽⁴²⁸⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. I-385. — ⁽⁴²⁹⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (2)-54-264-1855. — ⁽⁴³⁰⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (3)-4-109-1842. — ⁽⁴³¹⁾ BOLLEY. Polyt. J. Dingler. 116-

sphère d'anhydride carbonique et à très basse température, on l'obtient pur ($D=8,342$), et contenant de 47,72 à 48,90% de plomb (Théorie 48,14) (Tanatar)⁽⁴³¹⁾. L'étude calorimétrique a confirmé l'existence du sous-oxyde de plomb.

PROTOXYDE DE PLOMB $PbO = 222,9$ (Pb : 92,82; O : 7,18)

(*Massicot, Litharge*)

L'oxyde anhydre que l'on trouve à l'état naturel (voir *minerais*) est reproduit artificiellement sous deux états différents : le *massicot*, qui est l'oxyde non fondu, et la *litharge* jaune ou rouge, qui est l'oxyde fondu, puis refroidi; le premier de ces corps est blanc, le second est coloré par la présence de minium qui s'est formé au cours de la fusion, leur composition ne présente de différence qu'à cause de ce minium.

Le protoxyde de plomb s'obtient par la combustion directe du métal qui brûle avec une flamme blanche, d'autant plus facilement qu'il est plus divisé; si l'on emploie le plomb en plaques, comme cela se pratique dans l'industrie, il faut, de temps à autre, mettre à nu la surface du métal; on favorise la réaction en employant un courant d'air surchauffé⁽⁴³³⁻⁴³⁴⁾, on obtient alors l'oxyde jaune. On l'obtient encore en chauffant le plomb dans un courant d'oxyde azoteux, d'oxyde azotique ou d'air à une température inférieure à 500°⁽⁴³⁵⁾ ou en décomposant l'eau par le plomb (V. Regnault)⁽⁴⁰⁵⁾; mais ce procédé n'est pas industriel. Les produits obtenus contiennent toujours un peu de plomb qu'on enlève par broyage et lévigation; il se forme également par décomposition du plommate de calcium au moyen du plomb (Kassner)⁽⁴³⁷⁾.

La litharge est le produit de la séparation de l'or et de l'argent par la méthode de la coupellation; elle provient de l'oxydation à haute température du plomb d'œuvre dont elle conserve les impuretés sous forme d'oxydes qui la colorent plus ou moins; elle renferme aussi du minium. Si, après l'avoir fondue, on laisse la litharge refroidir lentement, on a la variété rouge, tandis qu'on obtient la variété jaune par un brusque refroidissement en coulant dans l'eau, par exemple.

Ces deux variétés ont été obtenues à l'état de pureté par Geuther : la litharge jaune en décomposant le carbonate ou le nitrate de plomb par la chaleur, elle est amorphe, si la température a été maintenue basse, et cristallisée, si le produit a été fondu; ou bien en décomposant par la soude ou la potasse bouillante une solution chaude d'un sel de plomb, ou bien encore en dissolvant l'hydrate de plomb pulvérisé dans de la potasse légèrement aqueuse fondue au creuset d'argent et laissant refroidir, ce qui donne alors des feuilletts brillants. La litharge rouge se forme quand on chauffe à 110° l'hydrate de plomb, ou quand on dissout l'oxyde

358-1850. — (431) TANATAR. Z. anorg. Chem. 27-304-1901. — (432) WINKELBLECH. J. prakt. Chem. 10-227-1837. — (433) BRADLEY. D. R. P. 47597; Ber. Chem. Gesell. 22-518 c. 1889. — (434) NEWEL. J. D. R. P. 45853; Ber. Chem. Gesell. 21-685 c. 1888. — (435) P. SABATIER et SENDERENS. C. R. 120-618-1895. — (437) KASSNER. D. R. P. 82985; Ber. Chem. Gesell. 28-

dans la potasse fondue et qu'on refroidit lentement ou encore quand on fait bouillir l'hydrate avec un excès de soude à 120°-150°. La variété jaune se présente en cristaux rhombiques, elle a pour densité 9,29 à 15° et devient orangée par pression ou pulvérisation; l'autre est grenat, formée de cristaux tétraonaux de densité 9,125; la variété rouge chauffée jusqu'à fusion devient jaune. Les deux donnent facilement le nitrate hexabasique $\text{Az O}^6 \text{Pb}^3 \text{H}$, $[\text{Az O}^3 - \text{Pb} - \text{O} - \text{Pb} - \text{O} - \text{Pb} (\text{OH})]$ qui, par perte d'eau à 170°, se transforme en $(\text{Az O}^3)^2 \text{O}^2 \text{Pb}^6$: or le premier de ces sels donne, par la soude, la litharge jaune, tandis que le second donne la variété rouge; aussi Geuther propose-t-il de représenter respectivement par les deux formules dimères $\text{Pb}^3 \text{O}^3$ et $\text{Pb}^6 \text{O}^6$ les deux variétés (^{437 a. 437 b}).

Ditte (⁴³⁸) a obtenu d'autres variétés encore en chauffant avec de l'hydrate de plomb des liqueurs alcalines (potasse) de concentrations diverses et refroidissant; avec une liqueur à 13 % il se fait des feuilletts volumineux jaune verdâtre de densité 9,1699; à 25 %, des aiguilles jaune soufre de densité 9,2089; à 30 %, des aiguilles d'un jaune brun de densité 9,8855; à 40 % des feuilles brillantes d'un gris verdâtre de densité 9,5605. Une liqueur alcaline à 18,5 % saturée à l'ébullition de l'oxyde PbO donne des aiguilles brillantes d'un noir vert de densité 9,4225; enfin une liqueur saturée de potasse donne, avec l'hydrate, des feuilles roses de densité 9,5757 qui se séparent des précédentes par leur forme cristalline et qui, chauffées, puis refroidies, deviennent jaunes. L'oxyde de plomb anhydre est donc dimorphe. D'autres variétés d'oxyde anhydre cristallisé ont été obtenues par voie sèche (système rhombique) (^{439 à 442}), ou par voie humide par les méthodes indiquées ci-dessus (^{443 à 451}) en tables quadratiques, en dodécaèdres rhombiques, en prismes rhombiques ou en cristaux cubiques.

A l'état amorphe, l'oxyde s'obtient très facilement, quoique avec des états intermédiaires, quand on traite par les alcalis les sels de plomb dissous (⁴³⁸).

L'oxyde de plomb est généralement sous forme d'une poudre jaune rougeâtre extrêmement peu soluble dans l'eau (1/7000), mais plus soluble en présence d'ammoniaque (⁴⁵²), que la chaleur fait passer au rouge brun, puis qui fond au-dessous du rouge sans décomposition; sa densité est 9,2092 (Karsten), 9,277 (Herapath), 9,861 (Filhol), 9,50 (après fusion. P. Boullay) 8,02 (produit d'origine ignée, Grailich) 7,85 et 7,98 (produits naturels, Pugh); il se vaporise au rouge blanc seulement (⁴⁵³).

876 Ref. 1895 — (^{437 a}) GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **219**-56-1885. — (^{437 b}) KASTNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **228**-171-1885. — (⁴³⁸) DITTE. C. R. **94**-1180-1882. — (⁴³⁹) MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-405-1840. — (⁴⁴⁰) RAMMELSBERG. Handb. Kryst. Chem. **50**. — (⁴⁴¹) NORDENSKJOLD. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-612-1861. — (⁴⁴²) GRAILICH. Sitz. Akad. Wien. **28**-282-1858; MARX. J. prakt. Chem. **3**-217-1854. — (⁴⁴³) BECQUEREL. An. Ch. Ph. (2)-**51**-105-1852. — (⁴⁴⁵) MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. **19**-451-1840. — (⁴⁴⁶) FRÉMY. J. Pharm. Ch. (5)-**3**-30-1845. — (⁴⁴⁷) PAYEN. An. Ch. Ph. (2)-**66**-57-1857; (4)-**8**-502-1866. — (⁴⁴⁸) YORKE. Ph. Mag. **5**-82-1854. — (⁴⁴⁹) BECQUEREL. C. R. **34**-29-1852. — (⁴⁸⁰) CALVERT. An. Ch. Ph. (5)-**8**-253-1845. — (⁴⁵¹) BEHRENS. J. Pharm. Ch. (5)-**4**-18. — (⁴⁵²) DOYER et VAN CLEEF. Rec. Pays-Bas. **20**-198-1901. — (⁴⁵³) FOURNET. An. Ch. Ph. (2)-**55**-414-1854. — (⁴⁵⁴) LE BLANC.

il dissout l'oxygène à chaud ⁽⁴⁵¹⁾, puis le fixe; à froid cette combinaison se fait en présence d'eau et à la lumière solaire ⁽⁴⁵⁵⁾.

La réduction de l'oxyde de plomb est très facile; avec l'hydrogène, elle commence déjà vers 190°-195° ^(456, 459), mais elle se fait mieux à 310° ⁽⁴⁵⁷⁾, 550° ⁽⁴⁵⁸⁾; la substance brunit, mais la réaction n'est jamais complète, à moins qu'on n'élève de plus en plus la température, et elle est toujours régulière, ce qui écarte l'idée de la formation de Pb²O (Berzélius); la difficulté de la réduction s'explique sans doute par l'état de polymérisation (PbO)ⁿ du composé, car elle ne se produit pas avec les sels; avec le charbon, elle commence à 425° ⁽⁴⁵⁹⁾, tandis qu'avec l'oxyde de carbone, elle est sensible vers 160°-185° ⁽⁴⁵⁹⁾ et à 500° pour la litharge ⁽⁴⁶⁰⁾; dans les deux cas, il se fait du carbonate, celui-ci ne se forme pas par l'action de l'oxyde de carbone sur le bioxyde de plomb, mais par celle de l'anhydride carbonique sur le protoxyde; à 430°, il y a réduction à l'état de plomb ⁽⁴⁶⁰⁾. Avec le soufre, il se fait de l'anhydride sulfureux et du sulfure de plomb avec les métaux alcalins, l'antimoine, le tungstène ⁽⁴⁶¹⁾, le molybdène ⁽⁴⁶²⁾, la fonte de niobium ⁽⁴⁶³⁾, le magnésium ⁽⁴⁶⁴⁾, les hydrures de potassium ⁽⁴⁶⁵⁾, de rubidium et de césium ⁽⁴⁶⁶⁾, avec les cyanures alcalins on obtient du plomb métallique, le plus souvent avec une vive incandescence. Le carbure de calcium vers 1400° réduit énergiquement l'oxyde, mais il ne se forme pas, comme on l'avait cru, de carbure de plomb ⁽⁴⁶⁷⁾ ni d'alliage avec le calcium: le métal est toujours mis en liberté. Moissan a démontré que le carbure d'aluminium le réduisait rapidement ^(468 a). Avec les sulfures métalliques, que l'oxyde de plomb soit en excès ou en faible quantité, il se fait du plomb métallique et, suivant les cas, du sulfure et de l'anhydride sulfureux ⁽⁴⁶⁹⁾; sous l'influence des oxydants, il donne des oxydes plus élevés et finalement le bioxyde PbO² (Weber) ⁽⁴⁷⁰⁾.

Cet oxyde a des propriétés basiques ⁽⁴⁷¹⁾; il bleuit le tournesol et s'unit très facilement aux acides, y compris la silice avec laquelle il donne des verres plombeux très fusibles ⁽⁴⁷²⁾, mais il a aussi de faibles propriétés

C. R. 21-293-1845. — ⁽⁴⁵⁶⁾ LEVOL. An. Ch. Ph. (5)-42-196-1854. — ⁽⁴⁵⁶⁾ GLASER. Z. anorg. Chem. 36-1-1905. — ⁽⁴⁵⁷⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 136-51-1869. — ⁽⁴⁵⁸⁾ HELIER. B. Soc. Ch. (3)-21-43-1899. — ⁽⁴⁵⁹⁾ WRIGHT et LUFF. Ber. Chem. Gesell. 11-2145-1878. — ⁽⁴⁶⁰⁾ SCHLAGDENHAUFEN et PAGEL. C. R. 128-509-1899. — ⁽⁴⁶¹⁾ DELÉPINE et HALLOPEAU. B. Soc. Ch. (3)-21-948-1899. — ⁽⁴⁶²⁾ DELÉPINE. B. Soc. Ch. (5)-29-1167-1905. — ⁽⁴⁶³⁾ MOISSAN. C. R. 136-586-1905; B. Soc. Ch. (5)-29-447-1905. — ⁽⁴⁶⁴⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 24-873-1891. — ⁽⁴⁶⁵⁾ MOISSAN. C. R. 133-20-1901; B. Soc. Ch. (5)-27-453-1902. — ⁽⁴⁶⁶⁾ MOISSAN. C. R. 134-1871-1902; B. Soc. Ch. (5)-27-1145 et 1147-1902. — ⁽⁴⁶⁷⁾ TARUGI. Gazzet. ch. ital. 29-1509-1899. — ^(468 a) MOISSAN. C. R. 119-16-1894; Le four électrique (1^{re} édit.) 524-1897. — ⁽⁴⁶⁹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-19-874-1898; BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-39-244-1828; HERZ. Z. anorg. Chem. 28-474-1901. — ⁽⁴⁷⁰⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 112-619-1861. — ⁽⁴⁷¹⁾ KÜHLING. Ber. Chem. Gesell. 34-3941-1901; 35-678 a. 1902 — ⁽⁴⁷²⁾ BIEWEND. J. prakt. Chem. 23-250-1841. — ⁽⁴⁷³⁾ SACKUR et BODLANDER. Ber. Chem. Gesell. 35-1242 b. 1902. — ⁽⁴⁷⁴⁾ SACKUR. Ber. Chem. Gesell. 35-94 a. 1902 — ⁽⁴⁷⁵⁾ BODLANDER. Ber. Chem. Gesell. 35-90 b. 1902 — ⁽⁴⁷⁶⁾ HERTZ. Z. anorg. Chem. 31-454-1902. — ⁽⁴⁷⁷⁾ CARRARA et VESPIGNANI. Gazzet. ch. ital. 30-255-1900. — ⁽⁴⁷⁸⁾ CARRARA. J. prakt. Chem. 5-311-1855. — ⁽⁴⁷⁹⁾ BONNET. C. R. 117-518-1895. — ⁽⁴⁸⁰⁾ ISABERT. C. R. 102-1313-1886. — ⁽⁴⁸¹⁾ PAYEN. An. Ch. Ph. (4)-8-502-1866. — ⁽⁴⁸²⁾ MULDER. J. prakt. Chem. 19-70-1840. — ⁽⁴⁸³⁾ KUBEL.

acides (⁴⁷¹, ⁴⁷³, ⁴⁷⁴, ⁴⁷⁵, ⁴⁷⁶), car il se dissout dans les alcalis pour donner des plombites (⁴⁷⁷) ; il est employé comme fondant (⁴⁷⁸) et comme mordant (⁴⁷⁹).

Sous l'action de l'oxyde de plomb, le chlorhydrate d'ammoniaque dégage de l'ammoniac jusqu'à ce que la pression ait atteint une certaine valeur variable avec la température et augmentant avec elle (296 mm. à 17°,5, et 760 mm. à 46° et 926 mm. à 489°), mais indépendante de la quantité d'oxyde de plomb (Isambert) (⁴⁸⁰).

HYDRATE D'OXYDE DE PLOMB

On obtient ce composé par l'action de l'eau et de l'air, à l'abri de l'acide carbonique sur le plomb décapé (il se fait en même temps H^2O^2 et de l'ozone et la réaction est activée par la présence d'autres métaux : Cu, Pt) (Schönbein). On l'obtient encore par la précipitation, au moyen d'ammoniaque, d'acétate de plomb (⁴⁷⁶, ⁴⁸¹) ; par précipitation par un alcali d'un sel minéral de plomb (⁴⁸²) ou par hydratation au moyen d'acétate de magnésium de l'oxyde anhydre (⁴⁸³), lavage à l'eau distillée à l'abri de l'atmosphère et séchage dans le vide à 100°. L'hydrate de plomb se forme encore quand le plomb est employé comme anode dans l'électrolyse d'une solution de nitrate de potasse (^{483 a}).

C'est un corps blanc, amorphe, ou formé de cristaux microscopiques octaédriques qu'on a d'ailleurs obtenus cristallisés sous divers états d'hydratation, comme $2PbO, 11^2O$ (⁴⁸⁴, ⁴⁸⁵), en particulier en dissolvant à chaud l'oxyde dans de la potasse, filtrant pour séparer l'insoluble et abandonnant la liqueur à l'air ; la carbonation précipite l'oxyde de plomb hydraté sous forme de beaux cristaux incolores, transparents, brillants, très réfringents en prismes tétragonaux surmontés de pyramides, ou bien comme $3PbO, 11^2O$ (Payen) (⁴⁸⁷) que Ditte (⁴⁸⁶) obtient en ajoutant peu à peu de l'alcali à l'hydrate finement divisé en suspension dans l'eau. Celui-ci se dissout proportionnellement à la quantité d'alcali, puis la solubilité diminue pour se relever ensuite ; à ce moment l'hydrate se transforme en cristaux ($D=7,592$) ; si l'on augmente encore la potasse, la solubilité diminue tout d'un coup et il se dépose de l'oxyde de plomb. Ces hydrates conservent une partie de leur eau à 100°, mais à 180° la déshydratation continue et, à 145°, on a PbO (⁴⁸⁷). Ce sont des bases énergiques (⁴⁸⁸), bleuissant le tournesol (⁴⁸⁹), attirant le gaz carbonique, solubles dans les acides et les alcalis peu concentrés ; l'hydrate normal absorbe (⁴⁹⁰) l'ammoniaque en donnant : $Pb(OH)^2$ et $2AzH^3, 8PbO, 2AzH^3, 11^2O$.

OXYDE SALIN DE PLOMB OU MINIMUM $Pb^2O^2 = 684,7$ (Pb : 90,65 ; O : 9,35)

Ce produit est formé par calcination de l'oxyde de plomb à l'air (^{490 a-491}) ou même par oxydation spontanée à la température ordinaire de plomb

Ar. der Pharm. **230**-173-1842. — (^{483 a}) LORENZ. Z. anorg. Chem. **12**-456-1897. — (⁴⁸⁴) SCHEFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **54**-175-1844. — (⁴⁸⁵) LUEDERING. Am. Chem. J. **13**-120. — (⁴⁸⁶) DITTE. C. R. **94**-1510-1882. — (⁴⁸⁷) PAYEN. An. Ch. Ph. (2) **66**-49-1837 ; (4) **8**-302-1866. —

finement divisé (traces sur papier) (Bonsdorff), ou du plomb précipité et lavé ⁽⁴⁹²⁻⁴⁹⁵⁾. Cette oxydation est favorisée par la lumière solaire, par l'humidité et par la présence d'ammoniaque. On l'obtient encore par voie humide en faisant réagir des solutions alcalines, l'une de protoxyde, l'autre de bioxyde: le précipité jaune obtenu prend, par une légère calcination, la coloration rouge du minium (Frémy) ⁽⁴⁹⁴⁾. Cette synthèse pourrait être considérée comme une démonstration de la formule Pb^3O^4 , surtout si l'on ajoute que, quand on chauffe les mêmes composants dans la proportion $2PbO + PbO^2$, à 450° , à l'abri de l'air, il ne se dégage pas d'oxygène et il se fait un composé jaune, entièrement soluble dans les alcalis, mais qui, abandonné quelques instants à l'air, devient insoluble dans les alcalis et prend la nuance du minium. Le bioxyde de plomb, en présence de nitrate de plomb et d'alcali qui précipite puis redissout l'oxyde, donne du minium (Levol) ⁽⁴⁹⁵⁾. Il se forme encore par la suroxydation du protoxyde au moyen du nitrate de potassium qui est ainsi ramené à l'état de nitrite ⁽⁴⁹⁶⁾ ou au moyen du persulfate d'ammoniaque ⁽⁴⁹⁷⁾. Industriellement, on prépare le minium par la calcination de la litharge dans un four bas muni d'ouvertures pour assurer la circulation de l'air et permettre de remuer la masse. Quand on emploie, comme matière première, le plomb, il faut interrompre l'opération pour broyer le produit brut et le débarrasser par des lavages du métal excédent, puis on le reporte après dessiccation au four chaud où il absorbe l'oxygène et se transforme en minium ^(498, 499). L'oxyde obtenu par la calcination du carbonate ou de la céruse s'oxyde très régulièrement et donne un produit pur Pb^3O^4 ; on emploie également les fumées des fours à plomb, mais il faut alors enlever les impuretés du plomb (Lewis) ⁽⁵⁰¹⁾.

Le minium commercial contient presque toujours un excès de protoxyde PbO ^(502, 503, 504) qu'on peut enlever par digestion avec de l'acide acétique ou un acétate alcalin, un alcali, ou du sous-acétate de plomb. Une ébullition avec une liqueur d'azotate de plomb à 10 % enlève les traces de plomb, d'oxyde et de carbonate et donne le composé Pb^4O^5 (Löwe) ⁽⁵⁰⁵⁾. Le minium contient aussi les oxydes des métaux qui accompagnaient le plomb et parfois de la brique pilée ou de l'oxyde de fer ajoutés par fraude et qu'on reconnaît aisément par calcination ou par traitement à l'acide nitrique (Fordos et Gélis); la teneur en Pb^3O^4 dans les échantillons commerciaux varie de 44 à 92 % ⁽⁵⁰⁶⁾.

⁽⁴⁹⁸⁾ MYERS. Rec. Pays-Bas 12-515-1895. — ⁽⁴⁹⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 25-585-1832. — ⁽⁵⁰⁰⁾ CALVERT. C. R. 22-480-1846. — ^(500 a) DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-49-398-1832. — ⁽⁵⁰¹⁾ JACQUELAIN. C. R. 31-626-1850. — ⁽⁵⁰²⁾ LEVOL. J. Pharm. Ch. (3)-34-358-1858. — ⁽⁵⁰³⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 74-323-1858. — ⁽⁵⁰⁴⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-12-499-1844. — ⁽⁵⁰⁵⁾ LEVOL. An. Ch. Ph. (2)-75-108-1840. — ⁽⁵⁰⁶⁾ BURTON. Polyt. J. Dingler 167-361-1863. — ⁽⁵⁰⁷⁾ SEYEWETZ et TRAWITZ. B. Soc. Ch. (3)-29-869-1903. — ⁽⁵⁰⁸⁾ MOISSENET. An. Min. (6)-1-495-1862. — ⁽⁵⁰⁹⁾ LARONVY. D. R. P. 58035; Ber. Chem. Gesell. 24-869 c. 1891. — ⁽⁵⁰⁰⁾ COLSON. B. Soc. Ch. (3)-31-422-1904. — ^(500 a) HUTCHINSON et POLLARD. J. Chem. Soc. 69-212-1896. — ⁽⁵⁰¹⁾ LEWIS. D. R. P. 21 296; Ber. Chem. Gesell. 16-814-1883. — ⁽⁵⁰²⁾ LONGCHAMP. An. Ch. Ph. (2)-34-105-1827. — ⁽⁵⁰³⁾ HOUTON-LABILLARDIÈRE. An. Ch. Ph. (2)-35-96-1827. — ⁽⁵⁰⁴⁾ PHILLIPS. Ph. Mag. 3-125-1835. — ⁽⁵⁰⁵⁾ LÖWE.

Le minium est une poudre cristalline rouge écarlate dont la couleur s'avive, puis passe au violet quand on le chauffe, dont la densité varie de 8,62 à 9,082, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide acétique concentré⁽⁴⁹¹⁾ et dans l'acide sulfurique étendu sans décomposition à -18° , mais avec formation de peroxyde et d'un sel de plomb si la température s'élève. La solution acétique est douée de propriétés oxydantes (Schönbein)⁽⁵⁰⁷⁾; elle contient le tétracétate plombique^(507 a) (Colson). La chaleur décompose le minium : la tension de dissociation en oxygène est de une atmosphère à 640° , mais elle n'est plus que de quelques millimètres à 445° (Le Chatelier)⁽⁵⁰⁸⁾. Le minium est facilement réduit à l'état métallique par l'hydrogène à 310° - 515° ⁽⁴⁵⁷⁾, par l'oxyde de carbone à 215° ⁽⁵¹⁰⁾ et il oxyde un grand nombre de corps (SO^2 , AzO^2H , etc.). Il est attaqué à froid par le fluor (Moissan)⁽⁵²⁶⁾. En présence des acides concentrés, il se comporte comme un mélange de PbO et PbO^2 et dégage de l'oxygène ou du chlore (avec HCl), mais les oxydants le transforment en bioxyde PbO^2 ⁽⁵⁾. Mulder a proposé, d'après les analyses de Houtou-Labillardière⁽⁵⁰⁵⁾, de représenter le minium par Pb^4O^6 , mais Phillips⁽⁵⁶⁴⁾ a obtenu avec un minium purifié à l'acide acétique étendu (54% de PbO^2 , au lieu de $54,8$) qui correspondrait à Pb^3O^4 . Colson⁽⁵⁰⁰⁾, d'après les expériences de Hutchinson et Pollard^(500 a), considère le minium comme le sel de plomb de l'hydrate normal $\text{Pb}(\text{OH})^4$ et non comme un dérivé de l'acide de Frémy $\text{PbO}(\text{OH})^2$.

Le minium est employé comme colorant minéral rouge et il entre dans la composition du strass, du flint-glass et du cristal où il remplace avantageusement la litharge, mais il doit être exempt de cuivre; il est employé dans la fabrication des émaux, des couvertes de poteries et entre dans la composition du mastic pour joints de vapeur; il est utilisé comme oxydant en chimie organique (Williams)⁽⁵¹¹⁾.

SESQUIOXYDE DE PLOMB Pb^3O^4

On obtient ce composé en précipitant par l'hypochlorite de sodium une solution d'un sel de plomb (il se fait en même temps PbCl^2), ou mieux une solution alcaline d'oxyde de plomb ou de sous-acétate de plomb⁽⁴⁸⁴⁾, ou bien par un alcali et la solution acétique de minium⁽⁵²⁶⁾. Le précipité jaune obtenu est lavé, puis séché, et donne une poudre jaune rouge, amorphe, qui ne perd pas entièrement son eau à 150° ⁽⁵¹⁴⁾. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et peut en être précipité par les alcalis, mais la liqueur donne facilement PbCl^2 et du chlore; les autres acides minéraux fournissent un sel de protoxyde et PbO^2 , les acides formique et oxalique le réduisent en dégageant de l'oxygène, et la chaleur

Polyt. J. Dingler. 274-472-1889. — ⁽⁵⁰⁶⁾ WOODMANN. Am. Chem. J. 19-359. — ⁽⁵⁰⁷⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 74-325-1858. — ^(507 a) COLSON. C. R. 136-676-1905. — ⁽⁵⁰⁸⁾ LE CHATELIER. B. Soc. Ch. (5)-47-406-1897. — ⁽⁵⁰⁰⁾ M'CLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 136-51-1869. — ⁽⁵¹⁰⁾ SCHLAGDENHAUFEN et PAGEL. C. R. 128-509-1899. — ⁽⁵¹¹⁾ WILLIAMS. J. prakt. Chem. 104-255-1868. — ⁽⁵¹⁴⁾ HAUSSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb.

le décompose en protoxyde et oxygène, tandis que l'oxydation le transforme en peroxyde.

Il a été obtenu sous forme d'hydrate : $Pb^2O^3, 3H^2O$ en mélangeant les solutions alcalines de protoxyde et de bioxyde⁽⁵¹⁵⁾. C'est le métaploombate de plomb de Frémy que la chaleur décompose en un précipité grenu rouge et que les acides et les alcalis transforment en peroxyde de plomb.

BIOXYDE DE PLOMB $PbO^2 = 258,9$ (Pb : 86,61 : O : 13,50)

PRÉPARATION. — Ce composé a été découvert par Scheele et existe dans la nature à l'état cristallisé (*Plattnerite*). Il est le produit de l'oxydation extrême du plomb; on l'obtiendra donc par une oxydation énergique, à condition de ne pas chauffer trop haut car il se décomposerait. On le prépare en traitant le minium par l'acide azotique, on lave et l'on sèche au-dessous de 100° . On l'obtient aussi, par voie galvanique, en électrolysant lentement une solution saline de plomb. Si la liqueur est alcaline, il se dépose au pôle positif des lamelles cristallines d'un hydrate PbO^2, H^2O qui se déshydrate facilement en présence d'acide sulfurique⁽⁵¹⁶⁻⁵¹⁷⁾; si la liqueur est neutre ou acide, par exemple, avec l'azotate, le peroxyde se dépose anhydre^(518 à 521), à moins que le courant ayant été trop énergique, il ne se dégage de l'oxygène et qu'il ne reste du protoxyde⁽⁵¹⁷⁾. Comme oxydants chimiques, on peut employer les corps les plus variés : le chlore (Vauquelin), l'acide hypochloreux (Balard) ou ses sels sur le protoxyde⁽⁵²²⁻⁵²³⁾, le minium⁽⁵²³⁾, l'acétate (Pelouze), le sous-acétate⁽⁵²³⁾ ou sur un sel minéral de plomb comme le carbonate⁽⁵²⁶⁾, le chlorure⁽⁵²⁷⁾ en présence de chlorure de sodium; ou bien sur une solution alcaline⁽⁵²⁸⁻⁵²⁹⁾ de l'hydrate d'oxyde de plomb (Wöhler)⁽⁵³⁰⁾. On peut encore traiter le protoxyde, soit par le chlorate de potassium (Liebig et Wöhler)⁽⁵³¹⁻⁵³⁵⁾, soit par le permanganate de potassium alcalin, soit par les nitrates alcalins ou l'hydrate d'oxyde de plomb en solution alcaline par le ferricyanure⁽⁵³³⁾. On peut également employer le persulfate d'ammonium⁽⁵³⁴⁾, l'ozone, l'eau oxygénée (Schönbein) ou même l'oxydation par l'oxygène atmosphérique qu'on réalise en maintenant à chaud de l'oxyde de plomb dans une capsule de platine, en présence d'un alcali⁽⁵³⁷⁾. Quelques-uns de ces procédés plus ou moins perfectionnés^(538 à 541), sont devenus

91-235-1854. — ⁽⁵¹⁵⁾ SEIDELL. J. prakt. Chem. (2)-20-200-1879. — ⁽⁵¹⁶⁾ BERZÉLITS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-139-1825. — ⁽⁵¹⁷⁾ WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. 141-109-1870. — ⁽⁵¹⁸⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-3-405-1843. — ⁽⁵¹⁹⁾ BEETZ. An. Ph. Chem. Pogg. 61-209-1844. — ⁽⁵²⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 146-263-375-1868. — ⁽⁵²¹⁾ LEUCHS. D. R. P. 58 193; Ber. Chem. Gesell. 20-152 c. 1887. — ⁽⁵²²⁾ POUCHER. Polyt. J. Dingler. 140-54-1856. — ⁽⁵²³⁾ FEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. 15-1882-1882. — ⁽⁵²⁴⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 73-492-1858; 76-235-1859. — ⁽⁵²⁵⁾ BROCHOFF et FAHLBERG. B. Soc. Ch. 44-549-1885-1856. — ⁽⁵²⁶⁾ SOBRERO et SELMI. An. Ch. Ph. (3)-29-161-1850. — ⁽⁵²⁷⁾ RIVOT, BEUDANT et DAGUIN. An. Min. (5)-4-221-1853. — ⁽⁵²⁸⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 96-382-1855. — ⁽⁵²⁹⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 90-383-1854. — ⁽⁵³⁰⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 24-172-1852. — ⁽⁵³¹⁾ REYNOSO. C. R. 32-646-1851. — ⁽⁵³²⁾ SALINGER. Z. anorg. Chem. 33-322-1903. — ⁽⁵³³⁾ LEVOL. An. Ch. Ph. (2)-75-108-1840. — ⁽⁵³⁴⁾ JACQUELAIN. compte rend. des trav. de chim. 1-1851. J. prakt. Chem. 53-151-1851. — ⁽⁵³⁷⁾ CHEVREUL. An. Ch.

industriels, par exemple le procédé à l'hypochlorite, mais pour obtenir le bioxyde en grandes quantités, on emploie surtout le procédé qui consiste à décomposer le minium par l'acide nitrique ou les alcalis qui dissolvent le protoxyde seulement⁽⁵⁴²⁾, et l'oxydation par les nitrates^(542 a).

PROPRIÉTÉS. — Le peroxyde de plomb naturel est une poudre brune ou grise, cristallisée⁽⁵⁴³⁾ dont la densité varie entre 9,392 et 9,448; le produit artificiel est en tables hexagonales ou en houppes cristallines, ou le plus souvent en poudre d'un brun rougeâtre (oxyde puce) dont la densité est 8,903 (Herapath) 8,933, (Karsten) 9,190, (P. Boullay).

Le peroxyde de plomb, qui résiste à la chaleur jusqu'à 310° (ébullition de la diphenylamine)⁽⁵⁴⁴⁾, est décomposé à la lumière en donnant du minium et de l'oxygène, tandis qu'à température élevée, il se fait du protoxyde et de l'oxygène; c'est un oxydant très énergique. Déjà à 155° (Vauquelin)⁽⁵⁴⁵⁾ avec l'hydrogène et très rapidement à température plus élevée⁽⁵⁴⁴⁾, il donne de l'eau; le soufre⁽⁵⁴⁵⁾, le phosphore (Grindel), la fonte de niobium⁽⁴⁶⁵⁾, le zinc, le plomb, l'arsenic finement divisés, les acétylures acétyléniques de cæsium ou de rubidium $C^2H^2.C^2Cs^2$ ⁽⁵⁴⁶⁾ sont violemment oxydés. Le peroxyde de plomb, pulvérisé au mortier avec du bore, détone violemment (Moissan). Le carbure de calcium réduit le bioxyde de plomb au-dessous du rouge sombre et le plomb provenant de la réduction renferme du calcium (Moissan)^(546 a). Les hydracides étendus⁽⁵⁴⁷⁾ réduisent le bioxyde de plomb et donnent des halogènes. L'eau oxygénée et le peroxyde de plomb, en liqueur acide, donnent de l'oxygène et un sel de plomb^(547 a), l'hydrogène sulfuré sec (Russel)⁽⁵⁴⁸⁾ ou humide⁽⁵⁴⁹⁻⁵⁵⁰⁾, les sulfures métalliques comme MoS^2 ⁽⁵⁵¹⁾ qui fournissent une incandescence, l'ammoniaque (Michel et Grandmougin)⁽⁵⁵²⁾ qui est oxydée en azote, eau, azotate et azotite d'ammonium, le sulfhydrate d'ammoniaque qui est entièrement détruit⁽⁵⁵⁰⁾ réagissent vivement sur le bioxyde de plomb. Les composés peu oxydés : acide sulfureux anhydre ou hydraté⁽⁵⁴⁸⁻⁵⁴⁹⁾ (Vogel), qui donnent le sulfate SO^4Pb , les sels mercurieux qui sont transformés en sels mercuriques, l'acide arsénieux, les sels manganoux (de Koninck)⁽⁵⁵³⁾, les sels ferreux⁽⁵⁵⁴⁾, le bioxyde de manganèse, qui est transformé en acide permanganique, en liqueur acide, sont autant de réactifs qui peuvent être employés pour mettre en évidence ces propriétés oxydantes. On peut également employer une liqueur d'iode

Ph. (3)-12-257-1844. — (538) LYTE. E. P. 23 588; Ber. Chem. Gesell. 16-2326 b. 1885. — (539) LYTE. E. P. 1721; Ber. Chem. Gesell. 16-1118-1883. — (540) FEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. 15-1882-1882. — (541) BROCKHOFF et FAHLBERG. D. R. P. 31 669; Ber. Chem. Gesell. 16-395 Ref. 1885. — (542) BECQUEREL. An. Ch. Ph. (2)-51-104-1832. — (542 a) GRIESMER. Fabrik. Chem. Centr. Blatt. 1102-2-1901. — (543) BREITHAUPT. J. prakt. Chem. 10-508-1857. — (544) FRENZEL, FRITZ et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 30-2515 c. 1897. — (545) VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (1)-62-221-1807. — (546) MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-31-552 et 555-1904. — (546 a) MOISSAN. Le four électrique 290-1897. — (547) KASTLE et LEWENHARDT. Ann. Chem. J. 26-539. — (547 a) SCHÖNE. An. Chem. Pharm. Lieb. 196-58-1879. — (548) RUSSEL. J. Chem. Soc. 77-352-1900. — (549) VANINO et HAUSER. Ber. Chem. Gesell. 33-625 a. 1900. — (550) BOGDAN. B. Soc. Ch. (5)-29-595-1903. — (551) GUICHARD. An. Ch. Ph. (7)-23-538-1901; B. Soc. Ch. (3)-23-152-1900. — (552) MICHEL et GRANDMOUGIN. Ber. Chem. Gesell. 26-236-1893. — (553) DE KONINCK. B. ass. belge Chim. 15-94. — (554) SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg.

alcalin : (il se fait de l'iode libre), ou bien le chlorure de cobalt ⁽⁵⁵⁵⁾ avec l'ammoniaque et son chlorhydrate, ou le ferrocyanure de potassium.

Les matières organiques ⁽⁵⁴⁷⁾ comme l'acide oxalique, l'acide tartrique, le tanin, le sucre, l'acide gallique, la mannite, la glycérine ⁽⁵⁶⁰⁾, le glycol, peuvent être entièrement brûlés ou oxydés modérément par le bioxyde, suivant les conditions de l'expérience. Une des applications les plus importantes de ce corps est son emploi en milieu acide pour la transformation en matières colorantes des dérivés leucos du di et du triphénylméthane. On l'emploie aussi pour détruire les composés sulfurés, par exemple dans les alcools de mauvais goût ⁽⁵⁶¹⁾, en analyse élémentaire pour absorber le chlore, le brome et les vapeurs nitreuses, sulfureuses ou sulfuriques ^(561 b). Sa présence intervient dans le fonctionnement des accumulateurs ^(562 à 564). On avait proposé son emploi pour séparer en liqueur acétique les chlorures des autres dérivés halogénés ⁽⁵⁶⁵⁾, mais la méthode ne paraît pas à l'abri de toute critique ⁽⁵⁶⁶⁾.

Il favorise la formation de l'ozone ^(566 a). Son action sur l'eau oxygénée, qui dégage de l'oxygène parfois ozonisé et le ramène à l'état de protoxyde, a été étudiée par Schönbein et reprise depuis ⁽⁵⁶⁷⁻⁵⁶⁸⁾. Avec le réactif de Caro, il donne à chaud de l'oxygène ozonisé (Bamberger) ⁽⁵⁶⁹⁾.

Le bioxyde de plomb donne des sels comme $PbCl_4$, mais ⁽⁵³⁷⁻⁵⁵⁸⁾ il se comporte surtout comme un anhydride d'acide ⁽⁵⁵⁹⁾ (plombates).

Les diverses méthodes employées, pour estimer la valeur marchande d'un bioxyde de plomb, sont l'action sur l'iodure de potassium, sur l'acide oxalique ou sur l'eau oxygénée (employée en excès et titrés ensuite, ou donnant de l'oxygène qu'on mesure) ou bien sur le sulfate ferreux ammoniacal ⁽⁵⁷⁰⁻⁵⁷¹⁾, la seconde et la troisième sont parfois défectueuses (Ebell) ⁽⁵⁷²⁾.

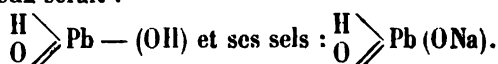
Peroxydes de plomb ⁽⁵⁷³⁻⁵⁷⁵⁾. — Le peroxyde de plomb, obtenu par électrolyse d'une liqueur de nitrate, n'a pas la composition PbO_2 , mais contient un excès d'oxygène dont la proportion augmente quand le bain se dilue : de sorte que le rapport de Pb à $PbO_2 = 0,866$ pour le dosage électrolytique du plomb est trop élevé, et qu'il faut employer pour le calcul une table qui enregistre ses variations, lesquelles s'étendent de 0,866 à 0,740 pour une teneur de 0 gr. 0106 dans 300^{cc}. Les composés obtenus sont fortement oxydés, mais leur nature qui est variable

78-102-1849. — ⁽⁵⁵⁵⁾ KLOBE. B. Soc. Ch. (3)-25-1025-1901. — ⁽⁵⁵⁷⁾ JACQUELAIN. J. prakt. Chem. 53-151-1851. — ⁽⁵⁵⁸⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 74-325-1858. — ⁽⁵⁶⁰⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-12-457-1844. — ⁽⁵⁶⁰⁾ MORAWSKI. Monatsh. Chem. 10-578-1889. — ⁽⁵⁶¹⁾ RUSSEL et SMITH. J. Chem. Soc. 77-340-1900. — ^(561 a) LYTE. D. R. P. 20 797; Ber. Chem. Gesell. 16-818-1883. — ^(561 b) DENNSTEDT et HASSLER. Z. anal. Chem. 42-427-1903; B. Soc. Ch. (3)-32-347-1904. — ⁽⁵⁶²⁾ LIEBENAW. Z. Elektr. 2-420 et 653. — ⁽⁵⁶³⁾ LÖN. Z. Elektr. 2-405; 3-100. — ⁽⁵⁶⁴⁾ K. ELBS. Z. Elektr. 3-70. — ⁽⁵⁶⁵⁾ VORTHMANN. Ber. Chem. Gesell. 13-325-1880; 15-1106-1882. — ⁽⁵⁶⁶⁾ MÜLLER et KIRCHER. Ber. Chem. Gesell. 15-812-1882. — ^(566 a) KREMAN. Z. anorg. Chem. 36-403-1903. — ⁽⁵⁶⁷⁾ PICCINI. Z. anorg. Chem. 12-169-1896. — ⁽⁵⁶⁸⁾ TANATAR. Ber. Chem. Gesell. 33-205-1900. — ⁽⁵⁶⁹⁾ BAMBERGER. Ber. Chem. Gesell. 33-1959-1900. — ⁽⁵⁷⁰⁾ FLECK. Ber. Chem. Gesell. 14-855 a. 1881; BILTZ. Ar. der Pharm. 106-97-1871 et 199-97-1872. — ⁽⁵⁷¹⁾ RUBENAUERE et HANTSCH. Z. anorg. Chem. 30-330. — ^(571 a) SCHLOSSBERG.

n'est pas connue. Toutefois, si à la place d'une anode en platine platiné on utilise une anode en platine dépoli au jet de sable, le rapport $\frac{\text{Pb}}{\text{PbO}}$ prend la valeur constante : 0,853 quelle que soit la concentration en plomb et cette circonstance facilite beaucoup le dosage en supprimant les corrections (Hollard) ⁽⁵⁷⁶⁾.

Plombites et plombates. — Le protoxyde de plomb et le bioxyde donnent des combinaisons avec les bases alcalines ou alcalino-terreuses, et quelques bases métalliques : les premières sont les plombites, les secondes les plombates, beaucoup plus importants, découverts par Frémy ⁽⁵⁵⁹⁻⁵⁷⁷⁾ en 1844.

D'après Rubenhauer et Hantsch ⁽⁵⁷¹⁾, les solutions alcalines d'hydrate de plomb ne contiennent pas le plomb sous forme de composé défini, car la quantité de cet hydrate varie avec la concentration alcaline et les solutions fortement hydrolysées ne sont stables qu'avec un grand excès d'alcali ; l'hydrate de plomb se place entre celui de zinc et celui d'étain, et n'a que de très faibles propriétés acides ; les liqueurs sont précipitées par l'étain (Fischer) ⁽⁵⁷⁸⁾ et par les solutions alcalines des oxydes de chrome, d'étain (Chancel) ⁽⁵⁷⁹⁾, d'antimoine, d'arsenic ⁽⁵⁸⁰⁾. La formule de l'acide plombeux serait :



Les plombites sont employés pour le mordantage du coton, de préférence aux plombates (qui donnent PbO^2 oxydant), parce qu'ils fournissent l'oxyde PbO blanc et inactif, celui-ci donne des laques colorées et se colore avec les extraits de bois (en noir, avec le campêche, en jaune vert avec le sumac, en jaune franc avec le bois jaune), les cachous et les sels métalliques ; il donne par exemple le bistre de manganèse (Bonnet) ⁽⁵⁸⁴⁾.

Les plombates (Frémy) s'obtiennent par l'action du bioxyde de plomb sur les alcalis, et se divisent en deux catégories : la première qui comprend les composés $\text{PbO}^2, \text{M}^2\text{O}$ (M monovalent), et qui dérivent de l'hydrate $\text{PbO}^2, \text{H}^2\text{O}$ forme les métaploombates $\text{O} = \text{Pb} \begin{array}{c} \text{OM} \\ \diagdown \\ \text{OM} \end{array}$ dont le premier terme connu aurait été le métaploombate de plomb PbO^2Pb ou sesquioxyde de plomb. Le métaploombate de potasse de Frémy $\text{PbO}^2\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ peut être considéré comme $\text{Pb}(\text{OH})^2\text{K}^2$ ce qui rattache ces sels aux stannates et aux platinates (Bellucci et Parabano) ^(584 a) ; la seconde comprend les

Z. anal. Chem. 41-735-1902 ; B. Soc. Ch. (3)-32-342-1904. — ⁽⁵⁷²⁾ P. ERELL. Ber. Chem. Gesell. 19-364 c. 1886. — ⁽⁵⁷³⁾ HOLLARD. B. Soc. Ch. (3)-29-146-151-1903. — ⁽⁵⁷⁴⁾ COLSON. B. Soc. Ch. (3)-29-147-1903. — ⁽⁵⁷⁵⁾ TENNEY. Am. Chem. J. 5-415-1884. — ⁽⁵⁷⁶⁾ HOLLARD. B. Soc. Ch. (3)-31-239-1904. — ⁽⁵⁷⁷⁾ FRÉMY. C. R. 15-1109-1842 ; J. Pharm. Ch. (3)-3-30-1845. — ⁽⁵⁷⁸⁾ FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 9-263-1827. — ⁽⁵⁷⁹⁾ CHANCEL. C. R. 43-927-1856. — ⁽⁵⁸⁰⁾ STRENG. An. Chem. Pharm. Lieb. 129-238-1864. — ⁽⁵⁸¹⁾ KRFTWA. Ber. Chem. Gesell. 15-1264-1882. — ⁽⁵⁸²⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 41-344-1857. — ⁽⁵⁸³⁾ BULLHEIMER. Ber. Chem. Gesell. 31-1287-1898. — ⁽⁵⁸⁴⁾ BONNET. C. R. 117-518-1893. — ^(584 a) BELLUCCI et PARABANO. Ac. Lincei Roma (5)-14-278-1905 — ⁽⁵⁸⁵⁾ KASSNER.

composés PbO^2 , $2M^1O$ qu'on appelle les orthoplombates et dont le minium serait le premier terme connu; ils dérivent d'un acide $Pb(OH)^4$ par exemple :

$Pb \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} Pb \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$; cette dernière formule permet de considérer comme des sels les composés Pb^4O^8 , Pb^5O^7 , etc., qu'on regarde parfois comme des composés d'addition de Pb^2O^4 et PbO (Kassner) ⁽⁵⁸⁵⁾.

Orthoplombates. — Outre le procédé de Frémy, on peut employer, pour obtenir les sels alcalins ou alcalino-terreux, la réaction qui consiste à chauffer du plomb, ou ses alliages, de l'oxyde ou du carbonate de plomb avec une base ou un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, en présence de l'air agissant à la surface ou sous forme de courant gazeux insufflé dans la masse ^(597 à 603). C'est ainsi qu'on a obtenu les orthoplombates de calcium, de baryum et de strontium; ces corps sont insolubles dans l'eau, lentement décomposés par elle, plus facilement décomposés par l'acide chlorhydrique (qui donne du chlore), par les autres acides, même l'acide carbonique, par les carbonates et bicarbonates alcalins, par les alcalis et l'eau bouillante en donnant du bioxyde de plomb (Kassner) ⁽⁶⁰⁰⁾.

Le sel de plomb anhydre est le minium; on l'a obtenu hydraté : Pb^2O^4 , $3H^2O$ ⁽⁵⁹⁸⁾. Ces composés sont employés à la fabrication du bioxyde de plomb (Bonnet) ⁽⁶⁰⁵⁾ ou à la production d'oxygène (Kassner et Schultz) ⁽⁵⁹⁴⁾ ou comme oxydants ⁽⁶⁰⁸⁻⁶⁰⁴⁾ des matières organiques.

Oxyfluorure de plomb. — Berzelius l'a obtenu soit en fondant ensemble les constituants, soit en traitant le fluorure par l'ammoniaque aqueuse; il a une saveur astringente, est soluble dans l'eau, mais est décomposé par l'acide carbonique en carbonate CO^2Pb et fluorure PbF^2 .

• OXYCHLORURES DE PLOMB

Le chlorure et l'oxyde de plomb fondus se mélangent en toutes proportions, mais on a pu obtenir des combinaisons définies de ces deux composés.

a) $5PbCl^2$, PbO . — Il a été obtenu par Vauquelin par la fusion des deux constituants, et il possède une couleur d'un gris perle ⁽⁶⁰⁷⁾.

b) $PbCl^2$, PbO . — Produit naturel cristallisé qui est la *matlockite* ⁽⁶⁰⁸⁾

Ar. der Pharm. **228**-171-1890; Ber. Chem. Gesell. **23**-192 c. et 521 c. 1890. — ⁽⁵⁸⁶⁾ SEIDEL. J. prakt. Chem. **20**-200-1879. — ⁽⁵⁸⁷⁾ HÆHNEL. Ar. der Pharm. **234**-397-1896; **232**-222-1894. — ⁽⁵⁸⁸⁾ GRUTZNER et HÆHNEL. Ar. der Pharm. **232**-375-1894. — ⁽⁵⁸⁹⁾ KASSNER. Ar. der Pharm. **237**-409-1899. — ⁽⁵⁹⁰⁾ KASSNER. Ar. der Pharm. **233**-507-1895. — ⁽⁵⁹¹⁾ CREM. An. Chem. Pharm. Lieb. **55**-218-1845. — ⁽⁵⁹²⁾ KASSNER. Ar. der Pharm. **232**-575-1894. — ⁽⁵⁹³⁾ HÆHNEL. Ar. der Pharm. **234**-397-1896. — ⁽⁵⁹⁴⁾ KASSNER et SCHULTZ. D. R. P. 85 020; Ber. Chem. Gesell. **29**-191 d. 1896. — ⁽⁵⁹⁵⁾ SEIDEL. J. prakt. Chem. **20**-200-1879; B. Soc. Ch. (2)-**33**-171-1880. — ⁽⁵⁹⁷⁾ KASSNER. D. R. P. 52 459; Ber. Chem. Gesell. **23**-517 c. 1890. — ⁽⁵⁹⁸⁾ MARQUART et SCHULTZ. D. R. P. 72 619; Ber. Chem. Gesell. **27**-280 c. 1894. — ⁽⁵⁹⁹⁾ MARX. D. R. P. 79 454; Ber. Chem. Gesell. **28**-439 Ref. 1895. — ⁽⁶⁰⁰⁾ KASSNER. Ar. der Pharm. (3)-**28**-109-171-1890. — ⁽⁶⁰¹⁾ HILIN. D. R. P. 86 095; Ber. Chem. Gesell. **29**-395 d. 1896. — ⁽⁶⁰²⁾ ROMIGNÈRES. D. R. P. 48 820; Ber. Chem. Gesell. **22**-826 c. 1880. — ⁽⁶⁰³⁾ BONNET. C. R. **147**-518-1893. — ⁽⁶⁰⁴⁾ WEDEMEYER. Ar. der Pharm. **230**-265-1892. — ⁽⁶⁰⁵⁾ KYASNIC. Ar. der Pharm. **228**-178-1890. — ⁽⁶⁰⁷⁾ BECQUEREL. C. R. **34**-29-1852. — ⁽⁶⁰⁸⁾ GREG. Ph. Mag.

[LEMOULT.]

que l'on reproduit en chauffant le chlorure de plomb à l'air, ou par union directe du chlorure PbCl^2 et de l'oxyde PbO , ou par l'action de la potasse en quantité calculée sur une solution de chlorure PbCl^2 (André)⁽⁶⁰⁹⁾, ou encore en décomposant par l'eau le chlorure double de plomb et d'ammonium (André)⁽⁶¹⁰⁾ ou enfin par l'action du chlorure de plomb sur l'acétate de plomb (Brandes)⁽⁶¹¹⁾. Sa couleur varie du jaune citron au jaune pâle suivant le mode de formation; il est cristallin. On l'obtient sous forme hydratée $\text{PbCl}^2, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$ (lamelles hexagonales rhomboédriques) par l'action de l'eau de chaux (Pattinson)⁽⁶¹²⁾ ou de l'hydrate de cuivre (Mailhe)⁽⁶¹³⁾ sur le chlorure PbCl^2 dissous ou par l'action de l'eau à 200° en tubes scellés sur le composé $\text{PbCl}^2, 5\text{AzHCl}, \text{H}^2\text{O}$ (André)⁽⁶¹⁴⁾.

c) $\text{PbCl}^2, 2\text{PbO}$. — C'est la *mendipite* naturelle⁽⁶¹⁵⁻⁶¹⁶⁾ ($d = 7,077$) que l'on obtient en petits cristaux en ajoutant peu à peu de la potasse à une liqueur de chlorure PbCl^2 de manière qu'elle reste neutre ou bien en ajoutant de l'hydrate d'oxyde de plomb à une solution de chlorure de potassium⁽⁶¹⁷⁻⁷¹⁸⁾: ce corps est altéré par la lumière qui le colore en jaune, puis en rouge brun; les alcalis le transforment en oxyde de plomb.

d) $\text{PbCl}^2, 3\text{PbO}$. — Il s'obtient anhydre par la fusion des deux constituants et refroidissement ultérieur; il est jaune verdâtre et jaune pâle après pulvérisation (Dobereiner). Les hydrates à une (Mailhe)⁽⁶¹⁵⁾, à trois⁽⁶¹⁶⁾ ou à quatre molécules d'eau s'obtiennent, soit par l'action du magnésium en fil sur le chlorure PbCl^2 , dissous (Tommasi)⁽⁶¹⁹⁾, par l'action de l'oxyde PbO précipité sur le chlorure de plomb dissous, ou sur le chlorure de magnésium (Voigt)⁽⁶²⁰⁾ ou sur les chlorures alcalins (Berzélius, Vauquelin) ou alcalino-terreux⁽⁶¹⁰⁾ (Vauquelin) et par l'acétate basique de plomb sur le chlorure de sodium (Berzélius); ce sont des sels à peu près insolubles dans l'eau, mais décomposés par les acides qui enlèvent le protoxyde.

e) $\text{PbCl}^2, 5\text{PbO}$. — C'est une poudre d'un beau jaune orangé que Dobereiner a obtenue en fondant ensemble les constituants en proportions calculées.

f) Jaune de Cassel (de Paris, de Venise, etc.). Poudre jaune d'or qu'on obtient cristallisée par fusion et qui se prépare en chauffant le chlorure d'ammonium avec de la litharge, du minium ou du blanc de plomb, ou bien du sel marin ou du PbCl^2 avec de la litharge: la composition correspond à peu près à $\text{PbCl}^2, 7\text{PbO}$.

La chaleur de formation à partir du chlorure et de l'oxyde solides de quelques oxychlorures solides a été déterminée en les décomposant par une solution d'acide chlorhydrique préalablement saturée de chlorure PbCl^2 (Rammelsberg)⁽⁶²²⁾:



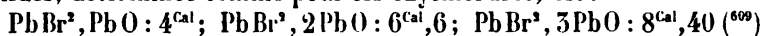
(609) G. ANDRÉ. C. R. 97-1502-1885; 96-455-1885. — (610) G. ANDRÉ. C. R. 104-559-1887. — (611) BRANDES. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-275-1854. — (612) PATTINSON. Chem. Gaz. Francis. 506-1849. — (613) MAILHE. B. Soc. Ch. (5)-27-178-1902. — (614) G. ANDRÉ. B. Soc. Ch. (2)-40-14-1885. — (615) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-272-1824. — (616) RHODIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 62-573-1847. — (617) DITTE. C. R. 94-1180-1882. — (618) MILLER et KESRICK. Z. ph. Chem. 7-259. — (619) TOMMASI. B. Soc. Ch. 5-

Hypochlorite de plomb $(\text{ClO})^2\text{Pb}$. — On l'obtient par le nitrate de plomb et l'hypochlorite de potassium (Schiel)⁽⁶²⁵⁾ ou celui de calcium en liqueur neutre⁽²⁾ ou l'hypochlorite de baryum en présence d'acide libre (Millon)⁽⁶²⁴⁾. Cristaux jaunes, facilement décomposables avec explosion quand on chauffe vers 100-120° ou quand on les met en contact avec un corps oxydable comme la fleur de soufre, ou bien sous l'action de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfurique. Les eaux mères des préparations ci-dessus⁽⁶²⁵⁾ abandonnent à la longue des cristaux d'un jaune pâle, assez peu solubles dans l'eau, d'un sel complexe $6\text{Cl}^2\text{O}^2\text{Pb}$, 4PbCl^2 , PbO qui détone également avec la fleur de soufre.

Chlorate de plomb $(\text{ClO}^3)^2\text{Pb}$, H^2O . — Ce composé s'obtient par l'action de l'oxyde plombeux ou du carbonate de plomb⁽⁶²⁶⁾ sur une solution d'acide chlorique et concentration de la liqueur; il se dépose sous forme de cristaux blancs brillants à réaction neutre, monocliniques et isomorphes du sel correspondant de baryum (Marignac), solubles dans l'eau à raison de 60,2 de sel anhydre dans 100 d'eau à 18° en donnant une liqueur de densité 1,947⁽⁶²⁷⁾ et solubles dans l'alcool. Il se déshydrate à 150°, détone à 250° en donnant des produits variables avec le mode de décomposition⁽⁶²⁶⁾ et dans lesquels le chlore varie de 44 à 87,5 % de la quantité contenue; il se fait en outre le composé PbCl^2 , PbO^2 , un oxychlorure 2PbCl^2 , PbO ⁽⁶²⁸⁾, et de l'oxygène; il détone violemment avec les corps oxydables (Wächter)⁽⁶²⁶⁾.

Perchlorate de plomb. — Le sel neutre que Marignac a obtenu en dissolvant du carbonate dans de l'acide perchlorique, forme des aiguilles extrêmement solubles dans l'eau $\text{Cl}^2\text{O}^8\text{Pb}$, $3\text{H}^2\text{O}$ qui ne perdent leur eau de cristallisation ni dans le vide, ni à 100° (Roscoë)⁽⁶²⁹⁾. Il se combine à l'oxyde de plomb pour donner un sel basique hydraté $\text{Cl}^2\text{O}^8\text{Pb}$, PbO , $2\text{H}^2\text{O}$ qu'on obtient en employant un grand excès de carbonate de plomb, sous forme de cristaux monocliniques dont l'aspect diffère suivant qu'ils se sont formés en présence d'un excès de base ou qu'ils ont cristallisé à nouveau dans l'eau pure; ils perdent une molécule d'eau à 100° et décomposent à chaud le carbonate neutre de sodium (Marignac): Marignac a signalé un autre perchlorate très basique.

Oxybromures de plomb. — La chaleur de formation de ces composés à l'état solide à partir de leurs constituants PbBr^2 et PbO solides, déterminée comme pour les oxychlorures, est :



a) $\text{PbBr}^2, \text{PbO}$. — Il s'obtient en chauffant à l'air du bromure (Balard) ou un mélange de carbonate et de bromure, ou bien en traitant de

21-886-1899. — (620) A. VOIGT. Chem. Zeit. 13-695-1880. — (621) BERSCH. Z. ph. Chem. 8-385-1881. — (622) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 85-141-1852. — (623) SCHIEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-317-1859. — (624) MILLON. An. Ch. Ph. (5)-7-327-1845. — (625) VAUCQUELIN. An. Ch. Ph. (1)-95-127-1815. — (626) SODAY. J. Chem. Soc. 77-717. — (627) MYLITS et FENK. Ber. Chem. Gesell. 30-1718 b, 1897. — (628) WÄCHTER. J. prakt. Chem. 30-329-1845; An. Chem. Pharm. Lieb. 52-235-1844. — (629) ROSCOË. An. Chem. Pharm. Lieb. 121-

l'acétate par du bromure⁽⁶³¹⁾. Masse jaune ou jaune pâle que la chaleur fait passer au jaune rouge, puis au brun rouge; elle fond facilement et donne à froid une masse d'un blanc jaunâtre, nacrée. Elle donne un hydrate cristallisé, $\text{PbBr}^2, \text{PbO}, 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ qui se forme, quand on décompose par l'eau le bromure de plomb et d'ammonium $\text{PbBr}^2, 6\text{AzH}^4\text{N}^r, \text{H}^2\text{O}$ ⁽⁶³²⁾, et un second hydrate obtenu transitoirement dans la même réaction (André)⁽⁶¹⁴⁾.

Bromate de plomb $\text{Br}^2\text{O}^6\text{Pb}, \text{H}^2\text{O}$. — Il se forme à l'état cristallin par l'action du carbonate de plomb sur une liqueur chaude d'acide bromique (Rammelsberg)⁽⁶³⁴⁾, ou à l'état amorphe par cette même solution concentrée réagissant sur un sel de plomb (Balard). Cristaux stables à l'air, isomorphes du sel correspondant de strontium, solubles dans l'eau (1 partie dans 75)⁽⁶³⁴⁾ qui ne perdent leur eau ni dans le vide, ni à 100° et qui se décomposent quand on les chauffe à 180°.

Oxyiodure de plomb. a) PbI^2, PbO . — Il s'obtient en traitant par de l'iodure de potassium un grand excès d'acétate et en abandonnant quelque temps le précipité formé qui est ensuite lavé à l'eau bouillante pour enlever l'excès d'iode⁽⁶²⁵⁾. On l'obtient aussi par l'iodure et l'acétate de plomb, ou bien par l'iodure de potassium et le bioxyde de plomb à l'abri de l'air; il se dégage de l'iode et il se dépose un hydrate cristallisé $\text{PbI}^2, \text{PbO}, 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁶³⁶⁾. On l'obtient encore en traitant l'iodure de plomb par l'hydrate de plomb ou par l'ammoniaque faible: $\text{PbI}^2, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$ ⁽⁶³⁸⁾. C'est un précipité jaune clair ou en aiguilles d'un jaune verdâtre⁽⁶³⁹⁾ fondant à 500-550° en perdant de l'iode⁽⁶⁴⁰⁾, insoluble dans l'eau (Denot).

b) $\text{PbI}^2, 2\text{PbO}$. — Il fut obtenu anhydre par Denot au moyen d'iodure de potassium et d'acétate tribasique de plomb; par Ditte par l'action des alcalis sur l'iodure de plomb⁽⁶⁴¹⁾ et hydraté avec une molécule d'eau par Kühn⁽⁶⁴²⁾, il se déshydrate à 100°.

c) $\text{PbI}^2, 5\text{PbO}$. — Il se forme avec une molécule d'eau quand on fait agir un grand excès d'ammoniaque sur l'iodure de plomb, quelle que soit la durée de l'action⁽⁶⁴³⁾, avec 2H²O d'après Kühn dans les mêmes conditions.

d) $\text{PbI}^2, 5\text{PbO}$. — Il s'obtient par l'action de l'iodure de potassium sur l'acétate hexabasique (Denot) ou par la décomposition du periodate de plomb (Langlois)⁽⁶³²⁾.

Oxyiodures iodurés de plomb. Hypoiodites de plomb.

— Quand on traite une solution de nitrate ou d'acétate de plomb par de la soude contenant de l'iode en solution, on obtient un précipité bleu s'il y a peu d'iode ou un précipité violet si celui-ci est en excès; mais ce dernier composé, peu stable, perd de l'iode et bleuit. Ce composé qui se forme avec l'hydrate d'oxyde de plomb et l'iode est stable dans le vide et

556-1862. — (632) G. ANDRÉ. C. R. 96-1502-1885. — (634) RAMMELSBURG. AN. PH. CHEM. POGG. 52-96-1841. — (636) DITTE. C. R. 92-1541-1881. — (637) KÜHNE. PHARM. CENT. HALLE 1-1847. — (638) WOOD et BORDEN. J. AM. CHEM. SOC. 6-218-1884. — (639) GREGORY. J. PHARM. PH. 18-24-1852. — (640) DENOT. J. PHARM. CH. 20-1-1854. — (641) DITTE. C. R. 94-1180-1882.

dans l'eau, mais il est décomposé par les acides les plus faibles⁽⁶⁴⁴⁾. En précipitant de l'acétate de plomb par l'iodure de potassium ioduré, on obtient une combinaison violette⁽⁶⁴⁵⁾ de formule PbI^2, PbO, I^2 ou, si l'on opère en présence de carbonate de soude, le composé complexe $PbI^2, PbO, I^2, 4CO^2Pb$ ⁽⁶⁴⁶⁾. Groger⁽⁶⁴⁷⁾, en mélangeant des solutions alcooliques d'iode (10 gr.) et d'acétate de plomb (50 gr.) puis en filtrant et précipitant ensuite par de l'eau, obtient un précipité brun qui prend une couleur violette à l'air, perd de l'iode par la chaleur et se décompose brusquement à 200° en laissant PbI^2, PbO (jaune vif); le composé obtenu, très sensible à l'action de l'acide carbonique, est de l'oxyiodure ioduré PbI^2, PbO, I^2 ou de l'iodohypoiodite de plomb, uni à l'iodure $(10)PbI, PbI^2$.

Iodate de plomb $(IO^3)^2Pb$. — L'acide iodique ou ses sels alcalins précipitent le nitrate de plomb sous forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'eau et l'acide azotique, décomposée, par la chaleur en donnant de l'iode, de l'oxygène et de l'oxyiodure de plomb (Rammelsberg), par l'acide chlorhydrique en donnant du chlorure $PbCl^2$, du chlore, du chlorure d'iode et de l'eau.

Periodates de plomb. — Ils s'obtiennent en précipitant par le nitrate de plomb une solution de periodate de sodium ou de potassium⁽⁶⁵⁰⁾ dans l'acide nitrique étendu⁽⁶⁴⁹⁾, ou par l'acétate de plomb, en solution acétique, une liqueur de periodate de potassium (IO^5HK) (Giollitti)⁽⁶⁵¹⁾. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique et microcristalline⁽⁶⁵²⁻⁶⁵³⁾ qui contient de l'eau, mais ne la perd ni dans le vide, ni à 140°, température à laquelle elle brunit et perd sa solubilité dans l'acide nitrique; elle se décompose par la chaleur en donnant de l'iode, de l'oxygène, de l'eau et le composé $PbI^2, 5PbO$. Ce sel a pour composition $I^2O^7, 5PbO, 2H^2O$ ⁽⁶⁵⁴⁾.

Le produit préparé par Giollitti jaunit en séchant, perd de l'eau à 140° et se transforme en une poudre jaune orangé insoluble dans l'eau: $I^2O^9Pb^2$.

On a également obtenu: 1°) IO^5PbH, H^2O poudre blanche qui perd H^2O à 110°; 2°) IO^6Pb^2H cristallisé que l'on obtient par l'ébullition du précédent avec l'eau; 3°) $I^2O^{12}Pb^5H^4$ précipité jaune clair obtenu par le periodate de potassium et l'azotate de plomb en liqueur azotique; décomposé par les acides en donnant: 4°) $I^2O^{10}Pb^3$ ⁽⁶⁵⁶⁾. Poudre d'un jaune foncé, hygroscopique; 5°) $I^2O^{10}Pb^5, H^2O$ blanc cristallisé obtenu par l'hydrate $Pb(OH)^2$ et une solution nitrique de periodate IO^5Pb .

Les sels 3 et 4 chauffés avec une petite quantité d'acide nitrique concentré donnent I^2O^8Pb ⁽⁶⁵⁶⁾.

Oxychloriodure de plomb. — Composé naturel jaune citron

— (642) KUNN. Ar. der Pharm. (2)-50-281. — (643) WOOD et BORDEN. Am. Chem. J. 6-218. — (644) DURAND. J. Pharm. Ch. (3)-2-311-1842. — (645) JAMMES. J. Pharm. Ch. (5)-3-356-1845. — (646) FILHOL. C. R. 19-761-1884. — (647) GROGER. Monatsh. Chem. 13-510-1892. — (649) BENCKISER. An. Chem. Pharm. Lieb. 17-254-1836. — (650) KIMMINS. J. Chem. Soc. 51-356; 55-348-1887. — (651) GIOLLITTI. Gazzet. ch. ital. 32-340-1902. — (652) LANGLOIS. An. Ch. Ph. (5)-34-257-1852. — (653) LAETSCH. J. prakt. Chem. 100-65-1867. — (654) RAMMELSBURG.

trouvé en revêtement amorphe d'une galène (Atakama) et dont l'analyse faite par Domeyko⁽⁶⁵⁷⁾ a donné : 2PbCl^2 , PbI^2 , $4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. On a reproduit synthétiquement un composé analogue par la précipitation d'acétate de plomb par un mélange de chlorure et d'iodure alcalins (Dietzel)⁽⁶⁵⁸⁾.

Sulfures de plomb. — Le sulfure normal PbS ou galène est de beaucoup le plus important; mais on en a décrit quelques autres de formules Pb^4S , et Pb^2S dont l'existence n'est pas entièrement démontrée et même douteuse (Mourlot⁽⁶⁵⁹⁾).

a) Pb^4S . — Quand on chauffe à l'abri de l'air 100 parties de sulfure PbS et 84 parties de plomb, on obtient une masse d'un gris sombre contenant 3,96 % de soufre alors que la formule Pb^4S correspond à la teneur : 3,72 %⁽⁶⁶⁰⁾.

b) Pb^2S . — Si l'on modifie les proportions des deux constituants et si l'on se garantit mieux contre l'action de l'air par une couche de borax fondu⁽⁶⁶⁰⁾ on obtient un composé ayant 7,21 au lieu de 7,17 % de soufre: d'autre part, l'action du charbon sur le sulfate SO^4Pb donne l'anhydre SO^2 et ce même composé que la chaleur décompose en donnant du plomb⁽⁶⁶¹⁾. Fournet l'a également obtenu en chauffant à très haute température de la galène⁽⁶⁵⁵⁾.

SULFURE DE PLOMB $\text{PbS} = 258,96$ (Pb : 86,58; S : 15,42)

(Galène, plomb brillant)^(661 à 663)

PRÉPARATION. — La galène est un minerai très important du plomb que l'on peut reproduire amorphe ou cristallisé (Meyer)^(665 a). Il se forme en effet par l'union directe des éléments⁽⁶⁶⁶⁾ (une lame de plomb brûle dans la vapeur de soufre et donne le sulfure PbS fondu ou bien un mélange de plomb et de soufre brûle quand on le chauffe), par réaction du soufre sur l'oxyde et par réaction de l'hydrogène sulfuré des sulfures alcalins⁽⁶⁶⁷⁾ ou de certains sulfures organiques⁽⁶⁶⁸⁾ sur les sels de plomb ou sur ses oxydes; par réduction du sulfate au moyen du charbon⁽⁶⁶⁹⁾, on l'obtient pur, mais amorphe. Le sulfure cristallisé a été obtenu soit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure PbCl^2 à haute température⁽⁶⁷⁰⁾, soit par l'action de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré sur le sulfure amorphe⁽⁶⁷¹⁾, soit par l'action sur l'oxyde des vapeurs de sulfure de carbone⁽⁶⁷²⁾. On l'obtient encore en chauffant au rouge vif du sulfure amorphe et de la

An. Ph. Chem. Pogg. **134**-523-1868. — ⁽⁶⁵⁵⁾ FOURNET. An. Ch. Ph. (2)-**55**-412-1854. — ⁽⁶⁵⁶⁾ KIMMINS. J. Chem. Soc. **51**-356-1887; **55**-148-1889. — ⁽⁶⁵⁷⁾ DOMEYKO. An. Min. **6**-**5**-453-1864. — ⁽⁶⁵⁸⁾ DIETZEL. Polyt. J. Dingler **41**-190-1868. — ⁽⁶⁵⁹⁾ MOURLOT. C. R. **123**-54-1896. — ^(659 a) JANNETAZ. C. R. **77**-858-1875. — ⁽⁶⁶⁰⁾ BREDDERG. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-274-1820. — ⁽⁶⁶¹⁾ BERTHER. An. Ch. Ph. (2)-**22**-240-1825. — ⁽⁶⁶²⁾ SANDMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **89**-571-1854. — ⁽⁶⁶³⁾ KERL. Berg. Hütt. Zeit. **591**-1861. — ⁽⁶⁶⁴⁾ KREBER. Ph. Mag. (4)-**29**-9-1866. — ⁽⁶⁶⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**4**-187-1875. — ^(665 a) MEYER. Ber. Chem. Gesell. **36**-2978-1905. — ⁽⁶⁶⁶⁾ WINKELBLECH. An. Chem. Pharm. Lieb. **21**-21-1856. — ⁽⁶⁶⁷⁾ ROWELL. J. Chem. Soc. (2)-**1**-42. — ⁽⁶⁶⁸⁾ EMERSON-REYNOLDS. J. Chem. Soc. **45**-167-1884; Ber. Chem. Gesell. **17**-519 a. 1884. — ⁽⁶⁶⁹⁾ BOUDOUARD. B. Soc. Ch. (3)-**25**-

craie⁽⁶⁷⁴⁾, ou bien en maintenant à 100° le sulfure amorphe au contact d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique⁽⁶⁶⁷⁾. On peut encore le préparer par l'action des vapeurs de soufre sur le silicate de plomb⁽⁶⁷⁵⁾, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'un sel de plomb acidulée par l'acide nitrique, par la réduction lente au moyen des matières organiques du sulfate dissous dans l'eau (Gages), par l'action lente sur l'oxyde de plomb d'un mélange de cinabre et de chlorure de magnésium⁽⁶⁷⁷⁾. Spring l'obtient par une compression prolongée (70 à 80 heures) et à la température de 265° du sulfure amorphe ou du mélange Pb + S⁽⁶⁷⁸⁾. Mourlot le prépare au four électrique à condition que la réaction ne soit pas prolongée trop longtemps⁽⁶⁷⁹⁾, enfin il a été obtenu par volatilisation du sulfure amorphe⁽⁶⁶⁷⁾ dans un courant gazeux.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le sulfure naturel est cristallisé dans le système cubique; sa densité varie de 7,25 à 7,7; d'une couleur grise et brillante, il se pulvérise facilement en prenant une nuance plus rougeâtre; il peut être mis en lame mince et laisse alors passer une lumière d'un brun jaunâtre (tandis que les sulfures de mercure et d'arsenic restent opaques)⁽⁶⁸⁰⁾; le sulfure artificiel amorphe est une poudre noire ayant pour densité 6,924 (Joule et Playfair) ou 7,505 (Karsten), le sulfure cristallisé est tantôt en cristaux microscopiques⁽⁶⁶⁷⁾, tantôt en cristaux volumineux formés de cubes et d'octaèdres^(675, 674, 678). Ce sulfure fond au rouge vif, puis se volatilise sans décomposition (à l'abri de l'air)^(138 a) et forme en refroidissant une masse compacte et cristalline⁽⁶⁷⁹⁾. Sa résistance électrique à -187°² est inférieure au quart de sa valeur à +20°⁷ (Van Aubel)^(679 a).

Chaleur de formation : 20^{cal},3 (Berthelot)⁽⁶⁶⁵⁾.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Le sulfure de plomb est totalement réduit par l'hydrogène à chaud^(667, 668, 681); à froid, il n'est pas attaqué par le chlore, mais quand on chauffe, il se forme lentement du chlorure de soufre et du chlorure de plomb^(682, 683); le chlorure de phosphore donne d'abord un sulfochlorure, puis du chlorure de plomb.

L'oxygène attaque fortement le sulfure de plomb; dès que celui-ci est chauffé à l'air à 125°-150°, il se forme de l'anhydride sulfureux, du plomb, de l'oxyde et du sulfate⁽⁶⁸¹⁾; si le sulfure est divisé et humide l'absorption de l'oxygène se fait à la température ordinaire⁽⁶⁸⁵⁾; l'oxygène d'électrolyse l'attaque aussi très facilement en donnant du sulfate et il en est de même pour les antimoniosulfures et les antimoniobis-

284-1901. — ⁽⁶⁷⁰⁾ DUROCHER. C. R. **32**-825-1851. — ⁽⁶⁷¹⁾ DE SÉNARMENT. An. Ch. Ph. (3)-**32**-129-1851. — ⁽⁶⁷²⁾ SCHLAGDENHAUFEN. J. Pharm. Ch. (3)-**34**-175-1858. — ⁽⁶⁷³⁾ DE MARIGNY. C. R. **58**-967-1864. — ⁽⁶⁷⁴⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. **89**-122-1863. — ⁽⁶⁷⁵⁾ SIDOT. C. R. **62**-1909-1866. — ⁽⁶⁷⁷⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (2)-**53**-106-1855. — ⁽⁶⁷⁸⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. **16**-1001-1885; Z. ph. Chem. **18**-553-1895. — ⁽⁶⁷⁹⁾ MOURLOT. C. R. **123**-54-1896; An. Ch. Ph. (7)-**17**-563-1899. — ^(679 a) VAN AUBEL. C. R. **135**-754-1902. — ⁽⁶⁸⁰⁾ L. HENRY. Ber. Chem. Gesell. **3**-555-1870. — ⁽⁶⁸¹⁾ DESOTILS. An. Ch. Ph. (2)-**55**-441-1855. — ⁽⁶⁸²⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-540-1837. — ⁽⁶⁸³⁾ FELLEBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-75-1840. — ⁽⁶⁸⁵⁾ RODWELL. J. Chem. Soc. (2)-**1**-42-1865. — ⁽⁶⁸⁶⁾ SMITH. Ber. Chem. Gesell. **23**-2276 b. 1890. — ^(686 a) MÜLFERT. C. R. **94**-860-1186-1882. — ⁽⁶⁸⁷⁾ RIVOT, BERDANT et DAGEIN. An. Min.

[LEMOULT.]

muthosulfures de plomb⁽⁶⁸⁶⁾. A froid, l'ozone transforme le sulfure en sulfate^(686 a). Les agents oxydants, comme le chlore en présence d'eau ou d'alcalis, donnent du bioxyde de plomb⁽⁶⁸⁷⁾; en tube scellé, à 200° avec l'eau, le sulfure donne de l'hydrogène sulfuré^(687 a); l'eau en vapeur au rouge sombre ne produit presque aucun effet; mais si l'on chauffe plus haut, il se forme de l'hydrogène sulfuré et de l'oxyde de plomb qui, réagissant à son tour sur le sulfure PbS donne du métal et de l'anhydride sulfureux que l'hydrogène réduit en produisant une eau d'apparence laiteuse à cause du soufre formé^(688, 689); il y a volatilisation partielle de sulfure PbS. La baryte et la chaux décomposent partiellement ce sulfure⁽⁶⁸⁹⁾, les oxydes de cuivre, de fer, de manganèse et de plomb brûlent la galène en donnant le gaz SO²; si le sulfure de plomb est en excès, il se forme des sulfures inférieurs. Grâce à la facile oxydation de la galène, ce corps se dissout dans l'acide nitrique fumant en donnant du sulfate; dans l'acide moyennement concentré, il se fait du soufre et de l'azotate de plomb: dans l'eau régale un mélange de sulfate et de chlorure⁽⁶⁹⁰⁾ (tandis qu'avec HCl seul elle donne H²S et PbCl²); avec l'acide sulfurique, il se produit du sulfate et du gaz sulfureux⁽⁶⁹⁰⁾; avec le nitrate de plomb solide, elle donne un mélange qui commence à brûler à 40°-50°.

Parmi les métaux usuels, le fer, le cuivre, l'étain et le zinc déplacent le plomb de sa combinaison sulfurée (Berthier)⁽⁶⁸⁹⁾.

Le charbon est sans action, l'oxyde de carbone n'a qu'une action très faible⁽⁶⁸³⁾, et donne un peu de sulfure de carbone, mais le carbure de calcium donne du sulfure de calcium et du plomb qui est volatilisé quand on opère au four électrique (Geelmuyden)⁽⁶⁹¹⁾.

Les chlorures métalliques réagissent sur le sulfure de plomb de manières diverses: le bichlorure de mercure donne une combinaison incolore décomposable par l'eau et noircissant à la lumière: 3PbS.4HgCl²: le chlorure de zinc, en grand excès, donne une combinaison analogue PbS. Zn Cl²; il en est de même pour ceux de fer, d'étain et d'antimoine⁽⁶⁹²⁾; mais à haute température, le chlorure d'argent et celui de mercure HgCl² donnent du chlorure de plomb et des sulfures⁽⁶⁹³⁾; la vapeur de chlorure de zinc ou de cadmium, entraînée par un courant de gaz carbonique décompose le sulfure PbS en donnant des sulfures⁽⁶⁹³⁾; mais par voie humide, on peut à volonté, suivant la concentration, réaliser cette double décomposition ou la réaction inverse⁽⁶⁹³⁾, tandis que les sels de cuivre et d'argent sont toujours précipités sous forme de sulfures par le sulfure de plomb divisé.

Le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux n'attaquent pas le sulfure, mais en présence d'air, ce dernier donne du sulfate (Reimsch)⁽⁶⁹⁴⁾.

En fondant du sulfure de plomb avec du carbonate de sodium, il se

(5)-4-221-1855. — (687 a) BÖHM, Sitz. Akad. Wien. 85-2-554-1882. — (688) REGNAULT, An. Ch. Ph. (2)-62-581-1856. — (689) BERTHIER, An. Ch. Ph. (2)-33-156-1826. — (690) FELL, D. R. P. 88 918; Ber. Chem. Gesell. 29-927 d. 1896. — (691) GEELMUYDEN, C. R. 130-1026-1900. — (692) LEVALLOIS, C. R. 96-1666-1885. — (693) VIARD, B. Soc. Ch. (5)-29-455-1905. —

forme du plomb, du sulfate de plomb, du sulfure de sodium et de l'oxyde de plomb dû à l'action de l'air; mais en employant un excès de fondant (4 parties pour une de PbS) le plomb est ramené à la forme métallique⁽⁶⁸⁹⁾. La galène, broyée avec du bisulfate de potasse, dégage de l'hydrogène sulfuré (Jannetaz)^(690 a).

Polysulfure de plomb. — L'hydrogène sulfuré, en réagissant sur le tétracétate de plomb ne donne que du soufre et du sulfure PbS⁽⁶⁹⁶⁾; mais si l'on verse du nitrate de plomb au $\frac{1}{100}$ à 0° dans du polysulfure de calcium de manière que le plomb soit en excès, il se fait un précipité qui, lavé à l'eau glacée, puis à l'alcool, puis au sulfure de carbone et séché dans le vide, a une composition à peu près constante représentée par PbS⁵: c'est un corps rouge insoluble dans les sulfures alcalins, que la chaleur, de même que l'acide nitrique, décompose en PbS et S⁴⁽⁶⁹⁷⁾.

Chloro, bromo et iodossulfures de plomb. — Quand on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution chlorhydrique de chlorure PbCl², il se fait des précipités jaune, orangé, rouge, brun ou noir; la portion noire est du sulfure PbS, mais la portion rouge a été considérée comme étant soit 3PbS, 2PbCl²⁽⁶⁹⁸⁾, soit une combinaison de chlorure PbCl² et de polysulfure de plomb⁽⁶⁹⁹⁾. En réalité, ce corps est un chlorosulfure identique au composé naturel de formule: PbS, PbCl². Ce composé rouge est détruit par l'eau, par les acides, par les alcalis qui le noircissent d'abord, puis le transforment ensuite en une masse blanche⁽⁶⁹⁹⁾.

Le bromosulfure⁽⁶⁹⁹⁾ s'obtient de la même manière, mais le bromure PbBr² étant assez soluble en liqueur bromhydrique, on peut opérer en liqueur plus concentrée et faire agir directement l'hydrogène sulfuré; sa formule est PbBr², PbS.

L'iodosulfure⁽⁶⁹⁹⁾ existe également, mais n'a pas été isolé.

Hofmann et Wolff⁽⁷⁰⁰⁾ ont obtenu des halogéno-sulfures de plomb, par exemple en abandonnant à la lumière une solution aqueuse de PbCl² et d'hyposulfite de sodium à 0°, ce qui donne un produit microcristallin rouge: Pb²S⁴Cl²; on l'obtient encore au moyen de polysulfure d'ammonium et du chlorure PbCl². En remplaçant le chlorure par l'iodure, il se fait un composé plus rouge encore Pb²S⁴I² ou Pb(S²PbI)²; ces corps s'altèrent dès 100° en donnant du soufre, du sulfure de plomb et un sel halogène de ce métal.

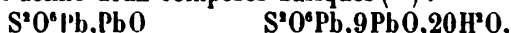
Thiosulfate de plomb S²O³Pb (hyposulfite). — Il s'obtient par double décomposition entre les thiosulfates alcalins ou alcalino-terreux d'une part et les sels de plomb d'autre part (Herschell)⁽⁷⁰¹⁾, en particulier le thiosulfate de sodium et l'acétate de plomb en quantités moléculairement équivalentes et en liqueurs diluées donnent un précipité blanc cristallin⁽⁷⁰²⁾; cette opération se prête à des mesures calorimé-

⁽⁶⁸⁴⁾ REINSCH. J. prakt. Chem. 43-130-1838. — ⁽⁶⁸⁶⁾ HUTCHINSON et POLARD. J. Chem. Soc. 69-212-1896. — ⁽⁶⁸⁷⁾ BODROUX. B. Soc. Ch. (3)-23-504-1900. — ⁽⁶⁸⁸⁾ HUNSFELD. J. prakt. Chem. 7-27-1836. — ⁽⁶⁸⁹⁾ PARMENTIER. C. R. 114-298-1892. — ⁽⁷⁰⁰⁾ HOFMANN et WÖLFF. Ber. Chem. Gesell. 37-249-1904; B. Soc. Ch. (3)-32-766-1904. — ⁽⁷⁰¹⁾ LETTS. Ber. Chem. Gesell. 3-

triques et si l'on admet pour la chaleur de formation de l'acide hyposulfureux $59^{\text{cal}},7$, celle de l'hyposulfite de plomb est de $145^{\text{cal}},6$ ⁽⁷⁰²⁾; on l'obtient encore cristallisé par décomposition spontanée du pentathionate double de plomb et sodium ⁽⁷⁰³⁾.

Poudre blanche amorphe ou cristalline, qui noircit à 100° , qui brûle à l'air en donnant les composés SO^2 — SO^4Pb et PbS , et à l'abri de l'air en donnant du soufre en plus. Elle est presque insoluble dans l'eau (1 partie dans 3266 d'eau), soluble dans les liqueurs d'hyposulfites alcalins par suite de la formation de sels doubles ⁽⁷⁰⁴⁾; elle donne avec l'acétate de plomb une combinaison cristallisée très peu soluble dans l'eau ⁽⁷⁰⁵⁾. Ce sel est employé concurremment avec le sel de sodium comme viro-fixateur en photographie, mais n'a qu'une action assez faible ⁽⁷⁰⁵⁾. Chauffé avec le trichlorure de phosphore, l'hyposulfite de plomb, donne du chlorure de thionyle ^(705 a).

Dithionate de plomb $\text{S}^2\text{O}^6\text{Pb}, 4\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme par neutralisation de l'acide dithionique par le carbonate de plomb ⁽⁷⁰⁷⁾, mais ne se produit pas par l'action du gaz sulfureux sur de l'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb ^(706, 709) (Gay-Lussac et Welter). Cristaux volumineux, transparents, isomorphes de ceux de strontium et de calcium, inaltérables à l'air, décomposés par l'eau ⁽⁷⁰⁹⁾, même à 5° en donnant du sulfite de plomb précipité et une liqueur acide; il est employé comme viro-fixateur, mais a l'inconvénient de s'altérer très vite ⁽⁷⁰⁵⁾. Sous l'action de l'ammoniaque, ce sel donne deux composés basiques ⁽⁷⁰⁷⁾:



le premier en aiguilles soyeuses blanches, le second en poudre blanche, que l'acide nitrique transforme en sulfate de plomb.

Chaleur de dissolution: $8^{\text{cal}},6$ (Thomsen) ⁽⁷⁰⁶⁾.

Trithionate de plomb. — Il a été obtenu en solution aqueuse ou à l'état solide par neutralisation de l'acide au moyen de carbonate (Langlois); il est employé comme viro-fixateur, mais est peu stable dans l'eau ⁽⁷⁰⁵⁾ comme à l'état sec et se transforme en sulfure PbS .

Tétrathionate de plomb. — Il s'obtient par l'action de l'iode sur le thiosulfate de plomb en agitant le mélange; après une journée, l'iode est transformé en PbI^2 précipité et il s'est formé une solution de tétrathionate de plomb ⁽⁷¹⁰⁾ (Fordos et Gelis); on peut encore faire réagir l'acétate de plomb sur une solution aqueuse de l'acide (Kessler) ou le bioxyde de plomb sur le pentathionate ⁽⁷¹¹⁾, ou sur le thiosulfate de plomb en suspension dans l'eau sulfurique ⁽⁷¹¹⁾. La liqueur, qui peut être employée comme viro-fixateur, abandonne le sel hydraté: $\text{S}^4\text{O}^8\text{Pb}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Pentathionate de plomb. — Il se forme par la précipitation du

922-1870. — ⁽⁷⁰²⁾ FOGH, C. R. 110-522-1890; An. Ch. Ph. (6)-21-45-1890. — ⁽⁷⁰⁵⁾ LUMIÈRE et SEYEWETZ. B. Soc. Ch. (3)-27-793-1902. — ^(705 a) BUCHANAN. Ber. Chem. Gesell. 3-485-1870. — ⁽⁷⁰¹⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 56-308-1842. — ⁽⁷⁰⁶⁾ P. LENOULT. C. R. 139-422-1904. — ⁽⁷⁰⁶⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. I-385. — ⁽⁷⁰⁷⁾ HEEREN. An. Ph. Chem. Pogg. 7-171-1826. — ⁽⁷⁰⁸⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. 34-3606 c. 1901. — ⁽⁷⁰⁹⁾ CARPENTIER. J.

pentathionate de baryum par l'acétate de plomb ou par la neutralisation de l'acide dissous par le carbonate⁽⁷⁰³⁾. La liqueur aqueuse peu stable qu'il donne avec l'hyposulfite de sodium (après élimination du précipité qui s'est formé) est un viro-fixateur dont les résultats sont comparables à ceux que donnent les sels d'or et surpassent ceux que fournissent les autres thionates de plomb. En employant les proportions convenables de réactifs (acide et CO^2Pb) on peut préparer une solution de pentathionate acide $(\text{S}^5\text{O}^6)^2\text{PbH}^+$ qui ne précipite pas par l'hyposulfite de sodium, mais elle dépose du soufre et dégage de l'anhydride sulfureux⁽⁷⁰³⁾.

Sulfite de plomb. — Il se forme par double décomposition ou par l'action de l'hyposulfite de sodium sur le pentathionate de plomb⁽⁷⁰³⁾ (il est alors cristallisé), ou par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'acétate de plomb⁽⁷¹³⁾. C'est une poudre blanche qui se décompose à chaud en donnant le gaz et un mélange de soufre et de sulfate de plomb; elle est facilement oxydée et décomposée par les acides.

L'action de l'anhydride sulfureux sur l'acétate donne un précipité que le lavage à l'eau froide dissocie; il perd de l'anhydride sulfureux et se transforme en un sulfite basique $2\text{SO}^2\text{Pb}, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$ qui peut remplacer la céruse^(703, 712): il est d'un blanc bleuâtre et ne noircit pas à l'air.

SULFATE DE PLOMB $\text{SO}^4\text{Pb} = 302,96$ ⁽⁷¹²⁾ (Pb : 68,29; O : 21,12; S : 10,58)

PRÉPARATION. — Le sulfate de plomb se forme avec incandescence, par l'union de l'anhydride sulfureux et du bioxyde de plomb ou bien par l'action de l'acide étendu ou concentré, sur le plomb, ses oxydes ou ses sels, ou encore par l'action des sulfates sur les composés du plomb ainsi que par l'oxydation du soufre. A l'état cristallisé, il forme l'*anglésite* naturelle qu'on a reproduite en chauffant au bain-marie une solution chlorhydrique de chlorure PbCl^2 et en y laissant tomber lentement et goutte à goutte une liqueur sulfurique diluée (2 gr. par litre); la précipitation ne commence pas de suite (de Schulten)⁽⁷¹⁵⁾. On obtient encore le sulfate cristallisé par l'action sur le soufre PbS d'une liqueur de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium (Becquerel)⁽⁷¹⁶⁾, ou par la fusion du sulfate de sodium et de chlorure de plomb⁽⁷¹⁷⁾ ou par doubles décompositions lentes⁽⁷⁷⁸⁻⁷¹⁸⁾. On l'a obtenu accidentellement en beaux cristaux dans les chambres de plomb (Kuhlmann)⁽⁷¹⁹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le sulfate de plomb est cristallisé dans le système rhombique et isomorphe de la barytine et de l'aragonite⁽⁷²⁰⁻⁷²¹⁾. Sa densité est 6,1691 (Karsten), 6,298 à 6,39 (Mohs) et les cristaux sont incolores

Chem. Soc. **31-1-14-1902.** — ⁽⁷¹⁰⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **74-249-1818.** — ⁽⁷¹¹⁾ CHANCEL et DIACON. C. R. **56-710-1865.** — ⁽⁷¹²⁾ FELL. D. R. P. **50-134.** — ⁽⁷¹³⁾ FELL. D. R. P. **50-134.** — ⁽⁷¹⁸⁾ DE SCHULTEN. B. Soc. Ch. (3)-**29-726-1903.** — ⁽⁷¹⁶⁾ BECQUEREL. C. R. **34-29-1852.** — ⁽⁷¹⁷⁾ MANROSS. An. Chem. Pharm. Lieb. **82-348-1852.** — ^(717 a) GUIGNET. C. R. **103-873-1886.** — ⁽⁷¹⁸⁾ MACÉ. C. R. **36-825-1853.** — ⁽⁷¹⁹⁾ KUHLMANN. An. Ch. Ph. (3)-**1-406-1841.** — ⁽⁷²⁰⁾ LANG. Sitz. Akad. Wien. **36-241-1859.** — ⁽⁷²¹⁾ DAUBER. An. Ph. Chem. Pogg. **108-444-1859.** — ^(721 a) KOHLRAUSCH. Z. ph. Chem. **44-197-1903.** — ⁽⁷²²⁾ STAS. B.

[LEMOULT.]

et transparents. Amorphe, il forme une poudre blanche qui fond au rouge sans décomposition et cristallise en refroidissant. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau (^{721 a}), mais un peu plus que le sulfate de baryum, à savoir une partie dans 22 816 à 11° (Frésenius) (⁷²²), dans 31569 à 15° (Rodwell) (⁷²⁴) et moins encore dans la liqueur acidulée par l'acide sulfurique (1 partie dans 36 504) (⁷²²); néanmoins on peut le dissoudre soit dans les acides minéraux, soit dans des solutions salines, mais parfois avec une altération momentanée ou définitive. L'acide sulfurique concentré le dissout surtout à chaud : 6 % environ (⁷²⁴) et d'autant plus qu'il est plus concentré; par addition d'eau le sel se précipite; de même par l'action d'acide chlorhydrique concentré (⁷²⁵⁻⁷²⁶), par suite de la formation de chlorure $PbCl_2$ insoluble; la solution sulfurique bouillante de sulfate l'abandonne à froid en lamelles cristallines. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique d'autant mieux que la liqueur est plus concentrée (Ditte), par exemple 1 partie dans 682 d'acide à 10,6 % et dans 55 d'acide à 50 %; la dilution précipite à nouveau le sulfate (⁷²⁷). Le sulfate de plomb est décomposé partiellement par le gaz chlorhydrique; à 0°, la tension du gaz est de 180^{mm} (Colson) (^{727 a}); pour l'acide nitrique, la solubilité augmente, puis diminue quand l'acide se concentre, mais il s'est formé alors du nitrate qui est presque totalement insoluble dans l'acide à 60 % (⁷²⁸⁻⁷²⁹). Parmi les solutions salines qui dissolvent le sulfate de plomb, on peut citer le chlorure stanneux chlorhydrique (⁷³⁰), l'acétate de plomb (et non le sous-acétate), les acétates alcalins (⁷³¹⁻⁷³²) (à condition qu'il n'y ait pas de sulfates alcalins dans ces sels), l'azotate, le tartrate et le citrate d'ammoniaque, qui ne paraissent pas l'altérer, l'ammoniaque, le chlorhydrate d'ammoniaque (^{732, 725}), l'azotate de baryum, l'acétate de baryum (Thénard), l'hyposulfite de sodium (Löwe) (⁷³³⁻⁷³⁴) qui le décomposent plus ou moins profondément, puisque, par exemple, dans ce dernier cas où l'on suppose qu'il s'est fait un hyposulfite de plomb et de sodium, les acides précipitent du sulfate et du sulfure.

La chaleur de formation de SO_4Pb est + 215^{cal},7 et la chaleur de neutralisation de PbO par SO_4H_2 : 25^{cal},8 (Thomsen) (⁷³⁵).

Le sulfate de plomb peut être fondu sans décomposition (Berthier), mais aux températures élevées, et en vase ouvert, il perd lentement une partie de son poids (⁷³⁶) et au rouge blanc il perd tout son acide (⁷³⁷). Il est facilement réduit par l'hydrogène qui donne de l'eau, du gaz sulfureux, de l'hydrogène sulfuré et du plomb. Il est décomposé par le soufre

Ac. Belg. (2) **10-308-1860**. — (^{722 a}) FRÉSENIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **59-125-1846**. — (⁷²²) RODWELL. Chem. N. **11-50-1865**. — (⁷²⁴) SCHULTZ. An. Ph. Chem. Pogg. **133-137-1868**; B. Soc. Ch. (2) **10-240-1868**. — (⁷²⁶) LOWENTHAL. J. prakt. Chem. **60-267-1853**. — (⁷²⁶) DITTE. An. Ch. Ph. (5) **14-192-1878**. — (⁷²⁷) RODWELL. J. Chem. Soc. **15-59-1862**. — (^{727 a}) COLSON. C. R. **124-81-1897**. — (⁷²⁸) RODWELL. J. Chem. Soc. (2) **1-42-1863**. — (⁷²⁹) WACKENRODER. An. Chem. Pharm. Lieb. **41-319-1842**. — (⁷³⁰) DE JONG. Z. anal. Chem. **41-596-1902**. — (⁷³¹) DEBBITS. B. Soc. Ch. (2) **20-258-1875**. — (⁷³²) LENSSEN. J. prakt. Chem. **85-89-1862**. — (^{732 a}) VOGEL. J. prakt. Chem. **2-196-1854**. — (⁷³³) LÖWE. J. prakt. Chem. **74-518-1858**. — (⁷³⁴) FIELDS. J. Chem. Soc. (2) **1-28-1863**. — (⁷³⁵) THOMSEN. Thermochem. Unters. **1-585**. — (⁷³⁶) ERDMANN et MARCHAND. J. prakt. Chem. **62-381-1854**. — (⁷³⁷) BOU-

qui paraît donner du bisulfate de plomb (⁷³⁸), plus difficilement par l'oxyde de carbone qui exige une température plus élevée et qui donne de l'anhydride carbonique, de l'anhydride sulfureux, du sulfure de plomb et du plomb (⁷³⁹); quant au charbon (⁷⁴⁰), il donne toujours de l'anhydride carbonique et, suivant les conditions, du sulfure de plomb, ou de l'oxyde de plomb ou du plomb métallique (⁷⁴²); l'ammoniac le réduit au rouge en donnant du sous-sulfure de plomb, de l'azote, et du sulfate d'ammonium (⁷³⁹); de même le cyanure de potassium, le sulfure de plomb et quelques métaux comme le fer et le zinc dont l'action se manifeste soit par voie sèche, soit par voie humide. Les alcalis et la chaux (⁷⁴³) décomposent le sulfate de plomb, les carbonates alcalins, en solution concentrée, donnent à froid du carbonate (⁷⁴⁴) et les chlorures alcalins le transforment rapidement en chlorure, tandis qu'avec les iodures, par exemple l'iode de sodium, il se produit des décompositions réversibles et des équilibres (⁷⁴⁵); les nitrates alcalins, chauffés (⁷⁴⁶) avec le sulfate de plomb, donnent des vapeurs nitreuses et la perte de poids permet de doser ces nitrates (⁷⁴⁶).

Sulfates basiques de plomb $n(\text{SO}^4\text{Pb}), p\text{PbO}$. — L'ammoniaque aqueuse enlève au sulfate neutre la moitié de son acide et donne le sel basique $\text{SO}^4\text{Pb}, \text{PbO}$ (⁷⁴⁷) qu'on obtient encore par l'oxyde et le sel neutre (⁷⁴⁸), ou bien en faisant agir, sur le sulfate neutre de sodium, le formiate bibasique de plomb; dans ce dernier cas, on a un précipité blanc cristallin formé d'aiguilles microscopiques, un peu solubles dans l'eau, fusibles en prenant une couleur jaune qu'elles perdent à froid et décomposables par les acides même les plus faibles en sulfate et sel de plomb. En étudiant l'action de l'acide sulfurique sur les oxydes de plomb en vue de voir ce qui se passe dans les accumulateurs, Frankland (⁷⁴⁹) a obtenu, avec du plomb finement divisé, un sel pulvérulent jaune rougeâtre $5(\text{SO}^4\text{Pb}), 2\text{PbO}$ qu'il considère comme la portion active des accumulateurs et, avec le minium, un sel rouge brun $2(\text{SO}^4\text{Pb}), \text{PbO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ qui intervient également dans les réactions.

On a proposé d'employer le sulfate basique de plomb et d'autres sels basiques comme succédanés de la céruse (⁷⁵⁰), et l'on a imaginé un grand nombre de procédés pour obtenir de tels mélanges de sulfate et d'hydrate de plomb; par exemple on chauffe du sulfure avec du carbonate de magnésium ou de calcium et on traite par l'acide sulfurique, puis par un alcali, le produit obtenu (⁷⁵¹), ou bien on traite par l'acide sulfurique de l'acétate ba-

SINGAULT. An. Ch. Ph. (4)-12-426-1867. — (⁷³⁸) SENDERENS et FILHOL. C. R. 93-152-1881. — (⁷³⁹) RODWELL. Chem. N. 15-137-1867. — (⁷⁴⁰) BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-20-275-1822-43-287-1850. — (⁷⁴²) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-63-454-1836. — (⁷⁴³) ROLLE. Dingler's J. 127-446-1853. — (⁷⁴⁴) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 95-426-1855. — (⁷⁴⁵) FOSDLAY. Z. ph. Chem. 34-409. — (⁷⁴⁶) PERMANN. Chem. N. 83-193-1901. — (⁷⁴⁷) KCHN. Arch. der Pharm. (2)-50-281-1847. — (⁷⁴⁸) BARFELD. J. prakt. Chem. 108-1-1860. — (⁷⁴⁹) FRANKLAND. Proc. Roy. Soc. 46-504-1890. — (⁷⁵⁰) WILLENZ. B. ass. belge Chim. 15-1901. — (⁷⁵¹) GREGORY. E. P. 9891; Ber. Chem. Gesell. 29-1031 d. 1896. — (⁷⁵³) HANNAY. D. R. P. 55095; Ber. Chem. Gesell. 24-177 c. 1891. — (⁷⁵⁴) MACDONALD. D. R. P. 80600; Ber. Chem. Gesell. 28-657 Ref. 1895. — (⁷⁵⁵) WHITE LEAD COMP. D. R. P. 55095 et 77122; Ber. Chem. Gesell. 28-35 Ref. 1895 et HANNAY. 24-177 Ref. 1891. — (⁷⁵⁶) HYATT. D. R. P. 81008. — (⁷⁵⁷) SCHULTZ.

sique de plomb ; on peut encore oxyder le sulfure de plomb (⁷⁵³ à ⁷⁵⁵), ou bien incorporer au sulfate des sels à acide peu énergique, comme les borates (⁷⁵⁶).

Sulfate acide SO^4Pb , SO^4H^2 , H^2O ou **pyrosulfate de plomb** $\text{S}^2\text{O}^7\text{Pb}$, $2\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme en feuilles brillantes quand on abandonne à l'hydratation spontanée à l'air une solution de sulfate de plomb dans l'acide sulfurique (⁷⁵⁷). Il paraît se produire dans l'action du soufre sur le sulfate de plomb (⁷⁵⁸), car, en reprenant le produit par l'eau et filtrant, la liqueur n'est pas acide ; ce composé ressemble au sel correspondant de baryum.

Persulfate de plomb $(\text{SO}^4)^2\text{Pb}$, $3\text{H}^2\text{O}$ (⁷⁵⁹). — Quand on essaie d'obtenir ce sel comme celui de baryum en triturant avec l'hydrate $\text{Pb}(\text{OH})^2$ une solution de persulfate d'ammonium, on n'obtient aucun résultat ; mais si l'on décompose le persulfate de baryum par la quantité calculée d'acide sulfurique et qu'on neutralise la liqueur filtrée par du carbonate de plomb, on obtient par évaporation (avec une légère décomposition) un corps formé de cristaux nacrés, très soluble dans l'eau, déliquescent, de formule $(\text{SO}^4)^2\text{Pb}$, $5\text{H}^2\text{O}$, analogue au perchlorate. Les alcalis le décomposent en donnant de l'hydrate, puis du bioxyde de plomb ; l'eau le décompose en SO^4H^2 , SO^4Pb et oxygène, mais sans donner l'oxyde PbO^2 et il est probable qu'il ne joue aucun rôle dans le fonctionnement des accumulateurs (⁷⁵⁹).

Chlorosulfates de plomb PbCl^2 , $m\text{SO}^4\text{Pb}$. — Ces composés se forment par la fusion des deux constituants (⁷⁶¹) ou par l'action prolongée du sulfate de cuivre et du chlorure de sodium en solution sur le sulfure de plomb (⁷⁶²) ; les produits de fusion correspondant à $n = 1$ et $m = 1, 2$ et 4 sont cristallins ; les autres sont bien cristallisés et formés d'aiguilles jaunes.

Sélénium de plomb. — Il forme la *clausthalite* naturelle, voisine de la galène (⁷⁶³ à ⁷⁶⁵—⁷⁶⁶). On l'obtient facilement, à l'état cristallisé, par l'union directe des éléments et sublimation (Margottet) (⁷⁶⁷—⁷⁶⁸), ou par réduction du séléniaté de plomb au moyen d'hydrogène ou de charbon au four électrique (80 volts et 140 ampères pendant dix minutes), ou d'aluminium, ou bien encore par l'action de l'hydrogène sélénié sur le chlorure ; ou enfin par l'action du sélénium sur le sulfure de plomb, à environ 600-700° ; on obtient ainsi des cristaux du système cubique formant des trémies que l'on reproduit aussi par sublimation au four électrique du sélénium amorphe (Fonzes-Diacon) (⁷⁶⁹).

Ce composé a pour densité 8,10 à 15° ; il se sublime facilement en une vapeur blanche qui brûle au contact de l'oxygène en donnant l'oxyde PbO et l'anhydride sélénieux ; le sélénium est déplacé par le chlore à chaud, par le trichlorure de phosphore, par la vapeur d'eau au rouge vif. Il est décomposé par l'acide nitrique qui donne du sélénite de plomb

B. Soc. Ch. (2)-10-240-1868. — (⁷⁵⁹) SENDERENS et FILIOL. C. R. 93-152-1881. — (⁷⁶⁰) MARSHALL. J. Soc. chem. Ind. 16-596-1897. — (⁷⁶¹) BERTHIER. An. Ch. Ph. 2-43-287-1850. — (⁷⁶²) BECQUEREL. C. R. 34-29-1852. — (⁷⁶³) FABRE. An. Ch. Ph. 6-10-542-1887. — (⁷⁶⁴) STROMEYER et HAUSMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 2-403-1824. — (⁷⁶⁵) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 2-415-1824. — (⁷⁶⁶) DOMEYKO. C. R. 63-1064-1866. — (⁷⁶⁷) MARGOTTET. Annale

et par l'acide sulfurique qui produit du sulfate, du gaz sulfureux et une liqueur verte tenant en suspension le sélénium⁽⁷⁶⁹⁾. Chaleur de formation : 17^{Cal} (Fabre)⁽⁷⁶⁵⁾.

Sous-sélénure de plomb. — Ce composé avait été indiqué par Berthier⁽⁷⁷⁰⁾; mais son existence était douteuse⁽⁷⁷¹⁾; il ne se forme pas⁽⁷⁶⁹⁾ par la réduction du séléniate de plomb avec le charbon qui donne du plomb et du sélénure PbSe.

Chlorosélénure de plomb⁽⁷⁶⁹⁾. — On l'obtient par l'action de l'hydrogène sélénié sur une solution d'acétate de plomb contenant du chlorure : il se fait un précipité rouge lie de vin; ou par l'action des vapeurs de trichlorure de phosphore sur du sélénure de plomb amorphe légèrement chauffé; il est alors rouge pourpre. Il est décomposé par l'eau bouillante, par l'hydrogène sélénié qui donne du sélénure et par les alcalis ou les hyposulfites qui donnent aussi du sélénure en dissolvant le chlorure (Fonzes-Diacon).

Sélénite de plomb SeO³Pb. — Ce composé a été rencontré à l'état naturel⁽⁷⁷⁰⁻⁷⁷¹⁾. On l'obtient en précipitant une solution d'un sel de plomb par une solution d'acide sélénieux ou de sélénite d'ammoniaque, ou bien encore en oxydant le sélénure par l'acide azotique⁽⁷⁶⁹⁾. Poudre blanche, lourde, à peine soluble dans l'eau, sauf en présence d'acide séléinique légèrement décomposée par l'acide sulfurique fusible avec décomposition en donnant de l'anhydride sulfureux et un sélénite basique cristallin (Berzélius).

Séléniate de plomb. — Ce sel a été rencontré dans la nature. Il a été reproduit à l'état cristallisé en dissolvant la séléniate amorphe dans un mélange des nitrates de soude et de potasse^(771 b) (Michel). Il est orthorhombique et isomorphe avec l'anglesite. Poudre blanche, insoluble dans l'eau, obtenue par double décomposition, de densité 6,37 à 22°, fusible, mais avec décomposition, en donnant de l'oxygène et du sélénite⁽⁷⁷²⁾. Elle est facilement réduite par l'hydrogène et le charbon (Fonzes-Diacon)⁽⁷⁶⁹⁾. Ce composé abandonne une partie de son acide aux solutions ammoniacales et se transforme comme le sulfate en un sel basique⁽⁷⁷²⁾.

Tellure de plomb. — Il forme l'*altaïte* de densité 8,159 et s'obtient par union directe, à la température de fusion des deux constituants (Margottet)⁽⁷⁶⁷⁾; si la teneur en tellure va de 0 à 38 %, on a un mélange de tellure PbTe et de tellure, et le point de fusion monte à 917° pour le composé PbTe; quand on passe de 38 à 78 % de tellure, ce point de fusion descend de 917 à 397-400°; on a alors du tellure de

Éc. Normale, 1879. — ⁽⁷⁶⁸⁾ LITTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. **442-211-1859**. — ⁽⁷⁶⁹⁾ FONZES-DIACON. B. Soc. Ch. (5)-**23-721-1900**; Thèse. Paris, 1901. — ⁽⁷⁷⁰⁾ KERNSTEN. An. Ph. Chem. Pogg. **46-277-1859**. — ⁽⁷⁷¹⁾ SACC. An. Ch. Ph. (3)-**24-119-1847**. — ^(771 a) MOURLOT. An. Ch. Ph. (7)-**47-510-1899**. — ^(771 b) MICHEL. Thèse. Paris, 1889. — ⁽⁷⁷²⁾ SCHAFARIK. Sitz. Akad. Wien. **47-256-1865**. — ⁽⁷⁷³⁾ BARFØD. J. prakt. Chem. **108-1-1869**. — ⁽⁷⁷⁴⁾ POTILITZIN. Ber.

plomb et un eutectique, puis, au delà de 78 %, l'eutectique et du tellure⁽⁷⁷⁷⁾. Cristaux cubiques d'un blanc jaunâtre à éclat métallique par sublimation dans un gaz inerte, oxydés par l'air lorsqu'ils sont maintenus en fusion, et solubles dans l'acide nitrique (Rose)⁽⁷⁷⁸⁾. Chaleur de formation : $6^{\text{Cal}},2$ ⁽⁷⁷⁶⁾.

Il existe des sulfotellurures de plomb associés à d'autres métaux (*élas-mose et nagyagite*).

Tellurites neutre et basique de plomb. — Le premier s'obtient par double décomposition sous forme d'un précipité blanc qui jaunit en séchant et fond facilement; il se dissout dans les acides et est réduit par le charbon en tellure; le sel basique se forme de la même manière et il est un peu soluble dans l'eau (Berzélius).

Tellurates de plomb, basique, neutre et acides. — Ces composés ont été obtenus par Berzélius en précipitant par les tellurates de potassium correspondants, en liqueur aqueuse, de l'acétate ou du sous-acétate de plomb: le sel basique est peu soluble dans l'eau, le sel neutre un peu plus, le bitellurate plus encore et le tétratellurate est sensiblement soluble; il se dissout dans l'acide nitrique et même dans l'acide acétique, d'où l'eau le précipite.

Azoture de plomb Az^{Pb} . — Le corps jaune rougeâtre que l'on obtient en calcinant l'azotate de plomb et qui, sous l'action des acides, dégage de l'azote⁽⁷⁷⁹⁾, a été regardé comme un azoture, mais cette manière de voir n'a pas été acceptée sans contestation⁽⁷⁸⁰⁻⁷⁸¹⁾; il semble se faire un azoture dans l'action de l'ammoniac sur le plomb⁽⁷⁸²⁾ à haute température; l'existence de ce corps a été démontrée par Curtius⁽⁷⁸³⁾ qui l'obtient par l'action d'un azoture alcalin (azothydrate) sur l'acétate de plomb; le précipité, insoluble dans l'eau froide, est soluble ($0^{\text{gr}},5$ par litre) dans l'eau bouillante d'où il cristallise en longues aiguilles ressemblant au chlorure de plomb, mais qui se décomposent avec explosion: ce corps est insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide acétique qui déplace l'acide azothydrique, et décomposé par l'eau bouillante qui le transforme en un sel basique non explosif (Curtius)⁽⁷⁸³⁾.

Hypoazotite de plomb $(\text{AzO})^{\text{Pb}}$. — L'hypoazotite d'argent de Divers et Haga sert à préparer le sel de sodium qui donne avec l'acétate de plomb, d'abord un sel basique $(\text{AzO})^{\text{Pb}}, \text{PbO}$, que l'acide acétique transforme en sel neutre (Kirchner)⁽⁷⁸⁴⁾.

Azotite, azotate, nitroso-azotates et sels basiques de plomb. — Il existe à côté des deux sels normaux: l'azotite $\text{Az}^{\text{O}}\text{Pb}$ et l'azotate

Chem. Gesell. **12**-697-1879. — ⁽⁷⁷⁶⁾ FABRE. An. Ch. Ph. (6)-**44**-110-1888. — ⁽⁷⁷⁷⁾ JAY et GILLSON. Am. Chem. J. **27**-81-1902. — ⁽⁷⁷⁸⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **48**-68-1850. — ⁽⁷⁷⁹⁾ BLEY. J. prakt. Chem. **39**-23-1846. — ⁽⁷⁸⁰⁾ STAMMER. An. Chem. Pharm. Lieb. **70**-296-1849. — ⁽⁷⁸¹⁾ BLEY. J. prakt. Chem. **50**-580-1850. — ⁽⁷⁸²⁾ BAILBY et HENDERSON. J. Chem. Soc. **79**-1245-1901. — ⁽⁷⁸³⁾ CURTIUS. Ber. Chem. Gesell. **24**-5341 b. 1891. — ⁽⁷⁸⁴⁾ KIRCHNER. Z. anorg. Chem.

Az^2O^6Pb un grand nombre de composés basiques avec ou sans eau de cristallisation, puis des combinaisons de ces deux sels (nitroso-nitrates), avec ou sans excès d'oxyde, avec ou sans eau de cristallisation. On connaît aussi des azotites triples de formules $Az^2O^4(CuFeNi)$, $Az^2O^4Pb, CaSr, Ba, Az^2O^4(KAzH^3)6H^2O$ qui sont cristallisés et s'obtiennent en ajoutant de l'azotite de sodium aux nitrates des trois métaux considérés ⁽¹⁰⁹⁴⁾.

Azotite de plomb et sels basiques $Az^2O^4Pb, nPbO, mH^2O$.

a) $Az^2O^4Pb, 5PbO, H^2O$. — Ce sel se forme par l'action prolongée pendant 12 heures du plomb sur une solution aqueuse chaude d'azotate de plomb; la liqueur se colore en jaune, puis se décolore ^(786 à 788) (Berzélius) (Peligot). Aiguilles soyeuses, brillantes, rosées, ou poudre blanche, stables à l'air, déshydratées vers 100-150°, solubles dans l'eau bouillante, beaucoup moins à froid, à réaction alcaline. Ce sel est décomposé par les acides étendus, même par l'acide carbonique en donnant une liqueur jaune, il se transforme en azotate par l'action du bioxyde de plomb, en liqueur acétique.

b) $Az^2O^4Pb, 2PbO$. — Il s'obtient par l'action du plomb sur le nitrosonitrate pentabasique dissous dans l'eau (Bromeis) ⁽⁷⁸⁶⁾ ou sur le nitrate (Peters) ⁽⁷⁸⁸⁾. Aiguilles cristallines de couleur variable entre le rouge brique et le vert, mais présentant toujours la même composition.

c) Az^2O^4Pb, PbO, H^2O . — On l'obtient également par la réduction au moyen du plomb d'une liqueur de nitrosonitrate pentabasique (Peters) ⁽⁷⁸⁷⁾. Prismes avec pyramides rhombiques, jaune d'or.

d) SEL NEUTRE. Az^2O^4Pb, H^2O . — On le prépare au moyen du sel *a* dont on précipite l'excès de base par l'anhydride carbonique [Chevreul ⁽⁷⁸⁸⁾, Peligot ⁽⁷⁸⁹⁾] ou par double décomposition entre le nitrite d'argent et le chlorure de plomb (Lang) ⁽⁷⁹⁰⁾. Feuilletés jaunâtres, ou croûtes cristallines stables à l'air, décomposés par la chaleur, solubles dans l'eau, mais décomposés par évaporation, en donnant des vapeurs nitreuses; il forme des sels doubles (Hampe) ^(790, 791).

AZOTATE DE PLOMB ET SELS BASIQUES Az^2O^6Pbn, PbO, mH^2O

$(AzO^3)^2Pb = 330,98$ (Pb : 62,5; O : 29; Az : 8,49)

Quelques-uns de ces corps se forment par l'union à 500° de l'oxyde PbO et du peroxyde d'azote (Sabatier et Senderens) ⁽⁷⁹¹⁾ ou du bioxyde de plomb et de l'oxyde azotique à douce température (Auden et Fowler) ⁽⁷⁹³⁾.

a) $Az^2O^6Pb, 5PbO, H^2O$. — On l'obtient en précipitant par l'ammoniaque une solution du sel neutre (Berzélius) ⁽⁷⁹⁴⁾ ou des sels moins basiques (Athanasesco) ^(795, 796) et en abandonnant ensuite quelques heures à

16-424-1898. — ⁽⁷⁸⁶⁾ BROMEIS. An. Chem. Pharm. Lieb. 72-58-1840. — ⁽⁷⁸⁷⁾ PETERS. Z. anorg. Chem. 11-116-1896. — ⁽⁷⁸⁸⁾ CHEVREUL. An. Ch. 83-72-1812. — ⁽⁷⁸⁹⁾ PELIGOT. An. Ch. Ph. (3)-2-87-1841. — ⁽⁷⁹⁰⁾ LANG. An. Ph. Chem. Pogg. 118-282-1865; B. Soc. Ch. 5-77-1865. — ⁽⁷⁹¹⁾ HAMPE. B. Soc. Ch. (1)-5-321-1865. — ⁽⁷⁹²⁾ SABATIER et SENDERENS. C. R. 120-618-1895. — ⁽⁷⁹³⁾ AUDEN et FOWLER. Chem. N. 72-165-1895. — ⁽⁷⁹⁴⁾ ATHANASESCO. B. Soc. Ch. (5)-13-177-1895. — ⁽⁷⁹⁵⁾ LÖWE. J. prakt. Chem. 98-387-1866. — ⁽⁷⁹⁶⁾ ATHANASESCO.

[LENOULT.]

froid, ou bien en traitant le sel neutre par de la potasse ⁽⁷⁹⁷⁾. Poudre blanche presque insoluble dans l'eau qui, à chaud, jaunit et perd de l'eau, mais reprend sa couleur à froid : la potasse le décompose en donnant finalement l'oxyde PbO anhydre ⁽⁷⁹⁷⁾ ; il peut fixer l'ammoniac ⁽⁷⁹⁹⁾.

b) $Az^2O^6Pb, 2PbO$ (Orthoazotate $Az^2O^6Pb^5$). — On l'a obtenu par décomposition du sel neutre au moyen de l'ammoniaque en très léger excès (Berzélius) ou bien en chauffant du plomb avec l'azotate neutre dissous ⁽⁷⁸⁷⁾, ou en précipitant de l'acétate de plomb dissous par de l'azotate de potassium ⁽⁷⁹⁹⁾ ; suivant la concentration de l'acétate, on obtient un hydrate à $15H^2O$ dont l'existence a été niée ou bien un mélange de ce sel et du suivant. C'est un corps soluble dans l'eau d'où il cristallise à froid ou par précipitation dans l'alcool, soluble dans les acides et même dans l'acide carbonique qui lui enlève graduellement l'excès de base pour donner le sel suivant ou le sel neutre. G. André a obtenu en aiguilles cristallines nacrées un hydrate de ce corps : $Az^2O^6Pb, 2PbO, 4H^2O$ ⁽⁸⁰¹⁾ et Löwe ⁽⁸⁰²⁾ l'hydrate à $1/2$ mol. H^2O .

c) Az^2O^6Pb, PbO, H^2O ou $2. [AzO^5-Pb(OH)]$. — Il se forme par l'action sur l'azotate neutre : soit du plomb métallique ⁽⁸⁰³⁾, soit de l'oxyde ⁽⁸⁰⁴⁾, soit du carbonate de plomb ⁽⁸⁰⁶⁾, soit de l'ammoniaque (quelle qu'en soit la quantité ⁽⁸⁰⁴⁾ si la liqueur est bouillante), soit de l'oxyde de zinc (Persoz) ⁽⁸⁰⁷⁾ ou bien encore par la décomposition du nitrate de potassium par l'acétate bibasique de plomb et cristallisation ultérieure ⁽⁸⁰⁸⁾. Sa chaleur de formation est $17^{Cal}, 8$ à partir de ses divers constituants (Thomsen) ⁽⁸⁰⁹⁾. Aiguilles ou écailles brillantes, peu solubles dans l'eau ⁽⁸¹⁰⁾ (1 partie dans 500), décomposées par elle en hydrate $Pb(OH)^2$ perdant lentement leur eau à 100° et plus rapidement vers 200° ; au delà se produit la décomposition qui donne des vapeurs nitreuses, du minium, puis de l'oxyde jaune (Berzélius) ⁽⁸¹¹⁾. Il est décomposé par l'anhydride carbonique.

Athanasesco fait une différence entre ce sel et le composé AzO^5Pb-OH obtenu par Ditte, en octaèdres ⁽⁸¹²⁾, en abandonnant plusieurs mois le précipité formé par un faible excès d'ammoniaque dans le sel neutre. Il a été obtenu également par Klinger ⁽⁸¹³⁾ dans l'action de l'oxyde de cadmium sur le sel neutre de plomb ou inversement (aiguilles blanches) et aussi par Wakemann et Wells ⁽⁸¹⁹⁾ qui le décrivent sous deux états cristallins différents (houppes mono ou tricliniques très réfringentes, ou cristaux prismatiques). Athanasesco obtient ce sel, en chauffant en tubes scellés à $510-520^{\circ}$ pendant 4 ou 5 heures ⁽⁸⁰⁴⁾ une liqueur formée en parties égales d'eau et d'azotate neutre ; il se forme de beaux cristaux en aiguilles prismatiques, insolubles dans l'eau, mais décomposés par elle, solubles dans

B. Soc. Ch. (5)-15-1078-1896. — ⁽⁷⁹⁷⁾ DITTE. C. R. 94-1180-1882. — ⁽⁷⁹⁸⁾ CALVERT. C. R. 22-480-1846. — ⁽⁷⁹⁹⁾ A. VOGEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-97-1855. — ⁽⁸⁰¹⁾ G. ANDRÉ. C. R. 100-659-1885. — ⁽⁸⁰²⁾ LÖWE. J. prakt. Chem. 98-588-1866. — ⁽⁸⁰³⁾ PETERS. Z. anorg. Chem. 14-116-1896. — ⁽⁸⁰⁶⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (5)-4-107-1842. — ⁽⁸⁰⁷⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. 2-58-191-1855. — ⁽⁸⁰⁸⁾ GEIGNET. C. R. 56-558-1865. — ⁽⁸⁰⁹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. I-582. — ⁽⁸¹⁰⁾ POHL. Sitz. Akad. Wien. 6-597-1851. — ⁽⁸¹¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 19-312-1850. — ⁽⁸¹²⁾ DITTE. C. R. 94-1180-1182. — ⁽⁸¹³⁾ MAILHE. B. Soc. Ch. (5)-27-178-

les acides étendus, perdant leur eau à 250° et se décomposant à 500° : il donne à ce corps soit la formule $AzO^3-Pb-OH$, soit la formule AzO^4PbH (sel acide de l'acide orthoazotique AzO^4H^3), mais il préfère la première formule, car le sel est légèrement basique.

Mailhe⁽⁸¹³⁾ a obtenu, par l'azotate neutre et l'oxyde brun de cuivre $Cu^4O^3(OH)^2$, le composé Az^2O^6Pb , PbO , $2H^2O$ ⁽⁸⁰¹⁾ en lamelles clinorhombiques.

On a décrit d'autres sels basiques, Az^2O^6Pb , $4PbO$ ⁽⁸¹⁴⁾; Az^2O^6Pb , $5PbO$, H^2O ⁽⁸¹⁴⁻⁸¹⁵⁾ et Az^2O^6Pb , $2PbO$, $15H^2O$ [Berzélius, Lowe, Calvert⁽⁸¹⁴⁾, Gehhardt⁽⁸¹⁵⁾] Athanasesco nie l'existence de ces sels⁽⁷⁹⁴⁾.

On a décrit⁽⁸¹⁶⁾ également, puis considéré comme identique au trinitrate de plomb de Lowe⁽⁸⁰²⁾, un nitrate complexe $Az^2O^{15}H^5Pb^3$, mais cette identification n'est pas entièrement justifiée⁽⁸¹⁷⁾. D'autre part, en cherchant à reproduire le nitrate hexabasique *a*), on a obtenu⁽⁸²⁰⁾ le nitrate $5(Az^2O^6Pb)$, $7PbO$ de Morawski et de Smolka, mais avec $4H^2O$ au lieu de $5H^2O$.

On a proposé pour représenter ces divers sels basiques de les considérer comme dérivés de 3 acides nitriques différents (analogues aux 5 acides phosphoriques) qui seraient : acide orthoazotique AzO^4H^3 ; acide para $Az^2O^7H^4$, dont Calvert a obtenu le sel plombique $Az^2O^7Pb^2$ ⁽⁸²¹⁾ et acide méta (ordinaire) AzO^3H , et cette conception se vérifie par quelques expériences. Le nitrate basique obtenu par le plomb et le sel neutre Az^2O^6Pb , PbO , $1,5H^2O$ perd de l'eau (1/5 seulement) à 100°, mais ne se déshydrate entièrement qu'à 200°, avec un commencement de décomposition; il y a donc lieu de l'écrire $(Az^2O^6, H^2O, 2PbO) 0,5H^2O$, ce qui en fait l'hydrate de l'orthoazotate acide de plomb : $AzO^4HPb 1/4H^2O$; ce sont de beaux cristaux monocliniques, inaltérables à l'air et se dissolvant dans 15 parties d'eau (Senderens)⁽⁸²²⁾.

d) AZOTATE NEUTRE. — *Préparation.* — On l'obtient en dissolvant dans un excès d'acide nitrique étendu et bouillant du plomb⁽⁸²³⁻⁸²⁴⁾ (dégagement de vapeurs nitreuses) son oxyde ou son carbonate et il se dépose en cristaux anhydres dont la forme, la grosseur, la transparence varient avec la rapidité du refroidissement et l'acidité de la liqueur⁽⁸²⁷⁾ (Knop).

Propriétés. — Ces cristaux sont des octaèdres réguliers ou quelquefois des lamelles clinorhombiques⁽⁸²⁸⁾. Leur densité est 4,5998 (Karsten) 4,509 (Schroeder), 4,255 (H. Schiff), 4,581 (Filhol), 4,255 (Buignet), 4,472 à 5°9 (Joule et Playfair).

1802. —⁽⁸¹⁴⁾ CALVERT. C. R. 22-480-1846. —⁽⁸¹³⁾ GEHRARDT. An. Ch. Ph. (5)-18-178-1846. —⁽⁸¹⁶⁾ MORAWSKI. Ber. Chem. Gesell. 4-2450-1881. —⁽⁸¹⁷⁾ SMOLKA. Monatsh. Chem. 6-1195. —⁽⁸¹⁶⁾ KLINGER. Ber. Chem. Gesell. 46-997-1885. —⁽⁸¹⁹⁾ WAKEMANN et WELLS. Am. Chem. J. 9-290. —⁽⁸²⁰⁾ WAKEMANN et WELLS. Am. Chem. J. 9-290. —⁽⁸²²⁾ SENDERENS. B. Soc. Ch. (5)-44-1165-1894. —⁽⁸²³⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 1-578. —⁽⁸²⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-4-101-1875. —⁽⁸²⁵⁾ STAS. B. Ac. Belg. (2)-10-290-1860. —⁽⁸²⁶⁾ VÉLER. J. Soc. chem. Ind. 10-207. —⁽⁸²⁷⁾ HAUER. Sitz. Akad. Wien. 39-459. —⁽⁸²⁸⁾ MOREL. B. Soc. Min. 13-537. —⁽⁸²⁹⁾ HESS. An. Ph. Chem. Pogg. 12-262-1828. —⁽⁸³⁰⁾ KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. 92-497-1854. —⁽⁸³¹⁾ MICHEL et KRAFFT. An. Ch. Ph. (5)-41-471-1854. —⁽⁸³²⁾ HAUER. Sitz. Akad.

L'azotate inaltérable à l'air jusqu'à 200° se décompose au delà en donnant des vapeurs acides et des sels basiques (⁸²⁹), puis de l'oxyde de plomb, de l'oxygène et du peroxyde d'azote; avec le soufre il détone; il est soluble dans l'eau (⁴⁵⁰ à ⁸³⁴) dont il abaisse fortement la température, mais la présence d'acide nitrique diminue cette solubilité; dans l'eau pure, on peut dissoudre une partie de sel

à	0°	10°	25°	45°	65°	85°	100°
dans	2,58	2,07	1,65	1,25	0,99	0,85	0,72

et la solution saturée bout à 107°,5. Il est insoluble dans l'alcool absolu, mais soluble dans l'alcool aqueux (⁸³⁵) et d'autant plus que la température est plus élevée; son spectre d'absorption, en liqueur aqueuse, a été déterminé par Hartley (⁸³⁶); sa conductibilité électrique par de Lannoy (⁸³⁷).

Il est très souvent employé comme oxydant, et il est réduit, par exemple, par l'acide lactique (⁸³⁸) et par les métaux (Berthelot) (⁸²⁴) (⁸³⁹): avec le plomb entre autres et à l'abri de l'air, le métal se recouvre, peu de temps après, de cristaux microscopiques formés de plomb très oxydable (Senderens) (⁸⁴⁰) et la liqueur jaunit par suite de la formation de nitrite, puis de nitrates basiques ou des nitrosonitrates.

Le mélange équimoléculaire de nitrates de plomb et de sodium fond à 282° (Maumené) (^{840 a}). Guthrie a signalé le mélange eutectique ternaire de nitrates de plomb, de potassium et de sodium fondant à 186° (^{840 b}).

Chaleur de formation : 98^{Cal},2 (⁸²³); chaleur de dissolution : 8^{Cal},2 (Berthelot) (⁸²⁴); chaleur de neutralisation : PbO anhydre par acide nitrique étendu : 178^{Cal} (Thomsen) (⁸²⁵).

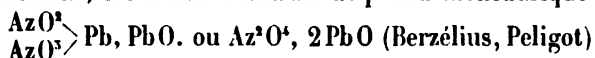
NITROSONITRATES DE PLOMB

Ces composés se forment par l'action du plomb sur les nitrates métalliques ou des métaux sur le nitrate de plomb en liqueur aqueuse. On a décrit un très grand nombre de ces composés dont la formule est : $m \cdot \text{Az}^2\text{O}^6\text{Pb}$, $n \cdot \text{Az}^2\text{O}^6\text{Pb}$, $p \cdot \text{PbO}$, $q \cdot \text{H}^2\text{O}$, et cependant Peters (⁸⁴²) a cru pouvoir affirmer que ces corps ne sont que des mélanges isomorphes de deux d'entre eux correspondant respectivement à $m = 1$, $n = 1$, $p = q = 2$, et $m = 1$, $n = 1$, $p = 4$ et $q = 2$, qu'il obtient par le plomb sur les nitrates alcalins et sur l'azotate de plomb. Le type de la réaction qui les engendre est l'action du plomb sur son nitrate qui a donné à Lorenz (⁸⁴³) 14 corps nouveaux parmi lesquels : $2 (\text{AzO}^3\text{-Pb-OH})$, $\text{AzO}^3\text{-Pb-OH}$, 1 $5 \text{H}^2\text{O}$.

Wien. (2) **53**-221-1866. — (⁸³³) KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-110-1855; **96**-59-1855. — (⁸³⁴) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-528-1858. — (⁸³⁵) GÉRARDIN. An. Ch. Ph. **4**-5-129-1865. — (⁸³⁶) HARTLEY. J. Chem. Soc. **34**-556. — (⁸³⁷) S. DE LANNOY. Z. ph. Chem. **18**-445. — (⁸³⁸) VASINO et HAUSER. Z. anal. Chem. **39**-506-1900. — (⁸³⁹) SENDERENS. B. Soc. Ch. **5**-15-214-208 et 691-1896. — (⁸⁴⁰) SENDERENS. B. Soc. Ch. (3)-**14**-424-1894. — (^{840 a}) MAUMENÉ. C. R. **97**-45 et 1215-1885. — (^{840 b}) GUTHRIE. Phil. Mag. (5)-**17**-462-1884. — (⁸⁴¹) CALVERT. C. R. **22**-480-1846. — (⁸⁴²) PETERS. Z. anorg. Chem. **4** 1-116-1896. — (⁸⁴³) LORENZ. Monatsb. Chem. **2**-810. — (⁸⁴⁴) GERHARDT et LAURENT. C. R. **6**-166-1858. — (⁸⁴⁶) FRITSCHER. J. prakt. Chem. **19**-

en tables rhombiques d'un jaune clair; $AzO^3-Pb-OH$, $AzO^3-Pb-OH \ 2/5H^2O$; en tables hexagonales d'un jaune citron et 6 ($AzO^3-Pb-OH$), 7 ($AzO^3-Pb-OH$), $4H^2O$. Ces composés s'obtiennent en faisant varier la durée de la chauffe et la proportion entre atomes de plomb et molécules d'azotate. Quand il y a plus de 2 atomes de plomb pour une molécule de nitrate, il se forme le nitrite basique $AzO^2-Pb-OH$, PbO ou Az^2O^4Pb , $3PbO$, 11^2O .

Le plus important d'entre ces corps, celui qui paraît se préparer le plus facilement, est le nitrosonitrate de plomb monobasique



que Senderens⁽⁸⁴⁶⁾ obtient avec les divers systèmes : $Pb + AzO^3Ag$; $Pb + (AzO^3)^2Cu$; $Cd + (AzO^3)^2Pb$ et $Al + (AzO^3)^2Pb$. Ce sel est soluble dans l'eau en jaune; sa formation s'accompagne de dégagement gazeux d'oxydes azoteux et azotique, d'azote et d'ammoniac.

a) Az^2O^4Pb , Az^2O^4Pb , $5PbO$, $5H^2O$ ⁽⁸⁴⁵⁾. — Aiguilles jaunes du système rhombique solubles dans l'eau chaude, qui se déshydratent en partie au delà de 100° , solubles dans l'acide acétique en donnant une liqueur jaune que le bioxyde de plomb décolore et transforme en nitrate et acétate de plomb (Péligot, Bromeis, Berzélius).

b) Az^2O^4Pb , $3(Az^2O^4Pb)$, $10PbO$, $6H^2O$. — Cristaux orangés très brillants (Bromeis).

c) $5Az^2O^4Pb$, Az^2O^4Pb , $10PbO$, $6H^2O$. — Ce sont des cristaux rhombiques, d'un rouge brique (Bromeis).

d) Az^2O^4Pb , Az^2O^4Pb , $2PbO$, $2H^2O$. — Il fut découvert par Proust et correspond, à l'eau d'hydratation près, au composé signalé plus haut $AzO^3-Pb-AzO^3$, PbO ; on l'obtient en chauffant pendant quelques heures, à $70-75^\circ$, une molécule d'azotate de plomb et un atome de plomb en feuille, ou par l'action des vapeurs nitreuses sur le protoxyde de plomb ⁽⁸⁴⁶⁾. La liqueur jaunit et dépose à froid des feuilles ou des aiguilles cristallines jaunes, brillantes, ou des prismes, à faible réaction alcaline ⁽⁸⁴⁷⁻⁸⁴⁸⁾, perdant leur eau à 100° et se décomposant à plus haute température, solubles dans 85 parties d'eau et dans l'acide acétique. Ce composé est précipité par la baryte et donne par oxydation du nitrate de plomb; il est décomposé par l'acide carbonique

e) Az^2O^4Pb , $5Az^2O^4Pb$, $4H^2O$. — On l'obtient en enlevant au précédent la moitié de son plomb, par l'acide sulfurique dilué; il cristallise en octaèdres [Berzélius, Péligot ⁽⁸⁴⁷⁻⁸⁴⁸⁾].

Nitrosulfate de plomb. — Divers et Haga⁽⁸⁴⁹⁾ l'ont obtenu par le sel correspondant de potassium et le sous-acétate de plomb; il est toujours mélangé de protoxyde hydraté.

Phosphure de plomb. — On a obtenu des combinaisons de phosphore et de plomb, qui ne paraissent pas d'ailleurs très bien définies,

179-1840. — ⁽⁸⁴⁷⁾ NICKLÈS. C. R. 27-244-1848. — ⁽⁸⁴⁸⁾ A. GOMÈS. C. R. 34-187-1852. — ⁽⁸⁴⁹⁾ DIVERS et HAGA. J. Chem. Soc. 47-564. — ⁽⁸⁵⁰⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. (1)-43-114-1792.

par l'union directe du phosphore et du plomb fondu ⁽⁸⁵²⁾ ou bien par l'action de l'hydrogène phosphoré PH^2 sur l'acétate de plomb ⁽⁸⁵¹⁾, ou encore par la décomposition des phosphites ⁽⁸⁵⁶⁾. Dans le premier cas, on obtient un corps blanc grisâtre (contenant environ 15 % de phosphore), mou et combustible, en donnant de l'oxyde de plomb; dans le second cas, on a une masse brun marron qui brûle en donnant du phosphate de plomb.

Granger n'a pu cependant réussir à combiner le phosphore avec le plomb. De même l'action du phosphore sur le chlorure et l'oxyde n'ont pu lui donner de combinaison ^(851 a). L'existence de ces phosphures est donc douteuse.

Hypophosphite de plomb $(\text{PO}^2\text{H})^2\text{Pb}$. — Il se forme par neutralisation à froid (à chaud il y aurait formation de phosphate) de l'acide hypophosphoreux par l'oxyde de plomb ⁽⁸⁵²⁾ ou par le carbonate de plomb ⁽⁸⁵³⁾ récemment préparé; feuilles ou aiguilles rhombiques à faible réaction acide, ne perdant pas d'eau à 100° et se décomposant par la chaleur en PH^2 et en phosphate d'hydrogène phosphoré de plomb; peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool.

On n'a pas réussi à obtenir de sel basique, les hypophosphites alcalins ne précipitant pas de suite l'acétate de plomb et donnant, surtout à chaud, de l'hydrogène et du phosphite de plomb.

Phosphite neutre PO^3HPb , **phosphite basique** $2\text{PO}^3\text{HPb}$, 2PbO , H^2O et **phosphite acide de plomb**. — Le premier s'obtient par neutralisation de l'acide par du carbonate de plomb (Rammelsberg) ou par double décomposition entre un sel alcalin et de l'acétate de plomb ⁽⁸⁵⁴⁾ ou du nitrate de plomb ⁽⁸⁵⁵⁾. C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau contenant de l'acide phosphoreux, décomposable par la chaleur en donnant de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène (Rose, Rammelsberg), du phosphore et un résidu solide formé de pyrophosphate et de phosphure de plomb ⁽⁸⁵⁶⁾; soluble dans l'acide nitrique sans décomposition à froid, mais avec oxydation en pyrophosphate à chaud. La chaleur de formation à partir des éléments est 227^{Cal},7 et la chaleur de neutralisation : 17^{Cal},1 (Amat) ⁽⁸⁵⁵⁾.

Le sel basique, obtenu par le contact prolongé du précédent avec l'ammoniaque, se décompose à chaud en donnant de l'hydrogène sans phosphure et un résidu noir; il est soluble dans l'acide azotique. L'action du phosphite d'ammoniaque sur l'acétate basique de plomb donne des sels basiques dont la composition n'est pas invariable ⁽⁸⁵⁷⁾, mais se rapproche de $2(\text{PO}^3\text{HPb})$, 2PbO , H^2O . Le phosphite acide $(\text{PO}^3\text{H})^2\text{Pb}$ s'obtient par l'acide et le sel neutre concentrés; il cristallise à froid (Amat) ⁽⁸⁵⁸⁾.

— ⁽⁸⁵¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-326-1852. — ^(851 a) GRANGER. An. Ch. Ph. (7)-**14**-74-1898. — ⁽⁸⁵²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-288-1828. — ⁽⁸⁵³⁾ WURTZ. An. Ch. Ph. (5)-**43**-327-1855. — ⁽⁸⁵⁴⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-42-221-1827. — ⁽⁸⁵⁵⁾ AMAT. C. R. **110**-901-1890; An. Ch. Ph. (6)-**24**-315-1891. — ⁽⁸⁵⁶⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **132**-489-1867. — ⁽⁸⁵⁷⁾ WURTZ. An. Ch. Ph. (5)-**16**-214-1846. — ⁽⁸⁵⁸⁾ AMAT. C. R. **110**-901-1890. — ⁽⁸⁵⁹⁾ THORSON. J. prakt. Chem. **22**-420-1841. — ⁽⁸⁶⁰⁾ GERHARDT. An. Ch. Ph. (3)-**22**-505-1848. — ⁽⁸⁶¹⁾ HEINTZ. An.

Pyrophosphite de plomb $P^2O^5H^2Pb$ ⁽⁸⁵⁸⁾. — Il se forme en maintenant à 140°, dans le vide, le phosphite acide, qui perd de l'eau; ce corps reprend de l'eau quand on le met en solution et régénère le phosphite acide.

ORTHOPHOSPHATES DE PLOMB ⁽⁸⁵⁹⁾

$(Po^4)^2Pb^5 = 810,7$ (Pb : 76,56; O : 15,78; P : 7,68)

a) SELS TRIMÉTALLIQUES : $P^2O^5Pb^5$ et son SEL BASIQUE : $P^2O^5Pb^3, PbO$.

Le sel neutre s'obtient en décomposant par l'ammoniaque le sel diplombique, ou en décomposant par le sous-acétate de plomb ou le nitrate de plomb ⁽⁸⁶⁰⁾, le phosphate disodique ⁽⁸⁶¹⁾ (la liqueur devient acide). Corps blanc difficilement fusible que le charbon réduit en plomb et sel diplombique; il se dissout dans l'acide nitrique en se décomposant quand la teneur en acide devient suffisante pour insolubiliser l'azotate de plomb formé; si l'on ajoute de l'eau avant ce moment, on précipite le sel diplombique (Duvillier) ⁽⁸⁶²⁾.

Le sel basique s'obtient par la calcination de l'azoto-phosphate de plomb (Gerhardt) ⁽⁸⁶³⁾.

b) SEL DIMÉTALLIQUE : PO^4HPb . — On l'obtient par le mélange des solutions bouillantes d'acide phosphorique et de nitrate de plomb (Heintz) ou de phosphate de sodium avec du chlorure de plomb ⁽⁸⁶⁰⁾, ou, à l'état cristallin, par l'hydratation en tube scellé à 250° du pyrophosphate de plomb (Debray) ⁽⁸⁶⁵⁾. Corps blanc, insoluble dans l'eau et l'acide acétique, que la chaleur transforme en pyrophosphate, que le charbon réduit en plomb et phosphore. Il est dissous sans décomposition par l'acide nitrique, par les alcalis étendus et par le sel ammoniac, mais il est décomposé par les acides sulfurique et chlorhydrique.

c) SEL MONOMÉTALLIQUE. — Ce composé, mal connu, paraît se former par la dissolution du plomb, dans l'acide phosphorique, au contact de l'air, ou par dissolution des deux sels précédents. Cavalier a préparé un certain nombre de phosphates mixtes comme $[PO^4R^2]^2Pb$ dans lesquels R représente un radical organique; ils cristallisent bien, fondent régulièrement ⁽⁸⁷⁰⁾ et ont des propriétés analogues à celles des phosphates (Cavalier) ⁽⁸⁷¹⁾.

Pyrophosphate de plomb $P^2O^7Pb^2$. — Ce sel s'obtient par double décomposition, par voie humide ou par voie sèche, d'un pyrophosphate alcalin avec un sel de plomb en excès ⁽⁸⁶⁰⁾ et sous forme cristalline en dissolvant de l'oxyde de plomb dans le métaphosphate de potassium. Poudre blanche formée de prismes orthorhombiques ($d = 5,8$) transparents ⁽⁸⁷²⁾, solubles dans l'acide nitrique et les alcalis, insolubles dans l'ammoniaque, l'acide acétique ⁽⁸⁷³⁾. L'eau à 280°-300° le transforme en

Ph. Chem. Pogg. **73**-122-1848. — ⁽⁸⁶²⁾ DUVILLIER. Ber. Chem. Gesell. **9**-189-1876; C. R. **81**-1251-1875. — ⁽⁸⁶³⁾ GERHARDT. An. Chem. Pharm. Lieb. **72**-85-1849. — ⁽⁸⁶⁵⁾ DEBRAY. An. Ch. Ph. (3)-**61**-444-1861. — ⁽⁸⁷⁰⁾ CAVALIER et PROST. B. Soc. Ch. (3)-**23**-679-1900. — ⁽⁸⁷¹⁾ CAVALIER. C. R. **138**-762-1904; B. Soc. Ch. (3)-**31**-827-1904. — ⁽⁸⁷²⁾ OUVRARD. C. R. **110**-1333-1890. — ⁽⁸⁷³⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-133-1848. — ⁽⁸⁷⁴⁾ REYNOSO.

[LEMOULT.]

orthophosphate triplombique et acide orthophosphorique (Reynoso) ⁽⁸⁷¹⁾.

Métaphosphates de plomb. — Précipités insolubles dans l'ammoniaque que donnent le nitrate de plomb et l'acide métaphosphorique ou qu'on prépare en chauffant vers 400° de l'oxyde de plomb avec de l'acide phosphorique ^(874 a).

Le bimétaphosphate de plomb P^2O^6Pb se dépose en petits cristaux de la liqueur étendue que l'on obtient en mélangeant une solution de bimétaphosphate de sodium et de nitrate de plomb; ce corps est fusible à 800° sans décomposition ⁽⁸⁷⁵⁾.

Le trimétaphosphate $[(PO^3)^3Pb]^3, 5H^2O$ s'obtient de la même manière et forme des cristaux monocliniques qui perdent leur eau à chaud ⁽⁸⁷⁶⁾.

Le tétramétaphosphate $P^4O^{12}Pb^4$ s'obtient sous forme de beaux cristaux insolubles dans l'eau ⁽⁸⁷⁸⁾ en traitant l'oxyde de plomb par un excès d'acide phosphorique.

Tétraphosphate de plomb $(PO^4H)^4Pb$. — L'acide phosphorique et le minium donnent une liqueur incolore fortement oxydante qui s'altère en perdant cette propriété (Schönbein); il est probable que cette liqueur est une solution du tétraphosphate plombique que l'on obtient aussi par l'action de l'acide phosphorique sur le tétracétate de plomb $Pb(CO^2-CH^3)^4$ mais qui n'a pas été préparé pur ⁽⁸⁷⁷⁾.

Thiohypophosphate de plomb $P^2S^6Pb^2$ ⁽⁸⁷⁸⁾. — Ce sel s'obtient par la réaction à haute température en tubes scellés de 2 gr. de plomb sur 2 gr. de phosphore rouge et 5 gr. de soufre (ou de P^2S^5): il se forme une masse cristalline orangée qu'on lave à l'eau pour enlever l'excès de sulfure de phosphore et qui donne un produit jaune orange cristallisé contenant 59,35 et 61,57 % de plomb (théorie 61,90) (Friedel).

Ce corps diffère de ceux qu'a obtenus Berzélius ⁽⁸⁷⁹⁾, tels que P^2S^5M' , P^2S^5M'' et P^2S^7M'' .

Chlorophosphite de plomb. — Il se forme par le mélange des solutions de chlorure $PbCl^2$ avec le phosphite; il est décomposé par l'eau qui enlève du chlorure de plomb (Berzélius).

Chlorophosphates de plomb. — Il en existe deux correspondant à 2 et 3 molécules de phosphate pour une de chlorure.

a) $2(P^2O^6Pb^2), PbCl^2$. — Il se forme par l'action d'un excès de chlorure sur l'orthophosphate disodique et constitue un précipité cristallin insoluble dans l'eau bouillante qui perd du chlorure quand on le chauffe et donne le composé suivant (Heintz) ⁽⁸⁸¹⁾. Gehardt ⁽⁸⁸⁰⁾ attribue à ce

C. R. **34**-795-1852. — ^(874 a) WARSCHAUER. Z. anorg. Chem. **36**-137-1905; B. Soc. Ch. (5)-**32**-654-1904. — ⁽⁸⁷⁵⁾ FLEITMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-253-353-1849. — ⁽⁸⁷⁶⁾ FLEITMANN et HENNEBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-304-1848. — ⁽⁸⁷⁷⁾ HUTCHINSON et POLARD. J. Soc. chem. Ind. **69**-212. — ⁽⁸⁷⁸⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. (5)-**11**-1057 et 1061-1894. — ⁽⁸⁷⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **59**-467-1843. — ⁽⁸⁸⁰⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. **73**-119. — ⁽⁸⁸¹⁾ MANROSS. An. Chem. Pharm. Lieb. **82**-348-1852. — ⁽⁸⁸²⁾ DEVILLE et CARON. An. Ch. Ph. (5)-**67**-451-1865; C. R. **47**-985-1858. — ⁽⁸⁸³⁾ DEBRAY. An. Ch. Ph. (3)-**61**-419-1861. — ⁽⁸⁸⁴⁾ DITTE.

corps la formule $P^2O^8H^2Pb^2$, $PbCl^2$, parce qu'à 100° il perd de l'eau.

b) $3(P^2O^8Pb^3)$, $PbCl^2$. — Anhydre, ce corps est la *pyromorphite*, minéral de plomb que l'on reproduit en fondant du chlorure de plomb, soit avec du phosphate trisodique⁽⁸⁸²⁾ seul, soit avec ce sel mélangé de chlorure de sodium⁽⁸⁸³⁾, ou en chauffant avec du chlorure de plomb de l'eau et du pyrophosphate de plomb⁽⁸⁸⁴⁾ Debray (dans ce dernier cas, il se fait en outre de l'apatite). Beaux cristaux hexagonaux, brillants, transparents ($d = 7,008$) ou poudre cristalline.

On l'obtient à l'état hydraté, avec une molécule d'eau, par une longue ébullition de l'orthophosphate disodique avec le chlorure de plomb (Heintz).

On a obtenu également le composé $(PO^4)^3Pb^4-ClPb$, $\frac{1}{2}H^2O$ (Heintz).

Bromophosphate de plomb. — La pyromorphite bromée $3(P^2O^8Pb^3)$, $PbBr^2$ s'obtient en fondant ensemble à basse température et en évitant l'accès de l'air du bromure de plomb, du bromure de sodium et du phosphate de plomb; il se forme des prismes hexagonaux jaunes (Ditte)⁽⁸⁸⁵⁾.

On connaît aussi l'iodophosphate en cristaux jaunes d'or^(885 a).

Nitrophosphite de plomb PO^3HPb , $(AzO^3)^2Pb$ ⁽⁸⁸⁶⁾. — Il s'obtient en dissolvant à chaud dans l'acide nitrique à 10 % un mélange à poids égaux de phosphite neutre et d'azotate de plomb; il cristallise à froid; il est stable jusqu'à 110° , il se décompose à haute température avec explosion, en laissant un résidu blanc, tandis que le phosphite donne PH^2 et un résidu noir. Ce nitrophosphite ne se forme qu'à la longue avec le pyrophosphite de plomb (au fur et à mesure que ce dernier s'hydrate) et instantanément avec le phosphite, donne un moyen de déceler et de séparer ces deux corps en solution aqueuse (Amat).

Nitrophosphates de plomb. — a) $PO^4H^2-Pb-AzO^3$. — On l'a obtenu par l'addition d'acide phosphorique au nitrate de plomb dissous et évaporation; il est cristallisé⁽⁸⁸⁷⁻⁸⁸⁸⁾.

b) $P^2O^8Pb^3$, Az^2O^6Pb , $2H^2O$. — Précipité cristallin qui se forme par l'action du phosphate disodique sur l'azotate de plomb en excès⁽⁸⁸⁹⁾, presque insoluble dans l'eau froide et décomposé par l'eau bouillante.

Arséniure de plomb. — Le plomb se combine à l'arsenic à haute température ou sous pression et donne un arséniure; avec le mélange $Pb^3 + As^2$, on a, par le second procédé, un bloc homogène cristallin (Spring)⁽⁸⁹⁰⁾; on obtient un composé de même nature en réduisant l'arséniate de plomb dans un creuset de plomb: c'est un alliage blanc semiductile qui se décompose au rouge blanc (Fournet). Par réduction de l'arséniate ou par l'action de la vapeur de phosphore sur le métal,

C. R. 96-846-1227-1883. — (885 a) DITTE. An. Ch. Ph. (6)-8-532-1886. — (886) AMAT. C. R. 110-901-1890. — (887) BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-2-161-1816. — (888) DUJARDIN. J. prakt. Chem. 15-309-1858. — (889) GERHARDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 72-85-1849. — (890) W. SPRING.

Descamps a signalé l'existence des composés $\text{Pb As-Pb}^3 \text{As}^4$ et $\text{Pb}^4 \text{As}$ ^(896 a). Heycock et Neville ont déterminé la fusibilité du mélange arsenic et plomb ^(896 b).

Arsénites de plomb. — a) $\text{As}^3 \text{O}^4 \text{Pb}^3$. — Il se forme par l'action d'arsénites alcalins sur une solution alcaline d'oxyde de plomb (Streng) ⁽⁸⁹⁷⁾, ou par la précipitation de l'acétate de plomb par l'acide arsénieux ⁽⁸⁹⁸⁾, ou l'arsénite acide de potassium ⁽⁸⁹⁹⁾. Corps blanc qui noircit à la lumière, à peine soluble dans l'eau, soluble dans la soude, mais insoluble dans la potasse ⁽⁹⁰⁰⁾.

b) $\text{As}^3 \text{O}^4 \text{Pb}^2$. — Il se prépare à l'état de précipité blanc, en traitant l'acétate de plomb par l'acide arsénieux saturé d'ammoniac ⁽⁹⁰⁰⁾ ou par l'arsénite acide de potassium ⁽⁸⁹⁹⁻⁹⁰¹⁾, ou bien encore par l'union directe de l'acide arsénieux en vapeur avec l'oxyde de plomb ⁽⁹⁰²⁾; en liqueur aqueuse, la réaction n'a pas lieu.

c) $\text{As}^3 \text{O}^4 \text{Pb}$. — On l'obtient en précipitant un sel neutre de plomb par le sel correspondant de potassium ou par l'acide arsénieux en solution saturée, ou bien par une solution ammoniacale de cet acide. Cristaux microscopiques ⁽⁹⁰³⁾, peu solubles dans l'eau, solubles dans la soude ⁽⁹⁰⁴⁾.

Arséniates de plomb. — a) TRIMÉTALLIQUE $\text{As}^3 \text{O}^6 \text{Pb}^3$. — Il s'obtient par l'arséniate bisodique et un sel de plomb ⁽⁹⁰⁵⁾, ou par l'arséniate trisodique et l'acétate de plomb ⁽⁹⁰⁶⁾. Poudre blanche, fusible, qui jaunit par la chaleur, insoluble dans l'eau, l'ammoniaque et les sels (Wittstein), décomposée par l'acide nitrique concentré ⁽⁹⁰⁷⁾.

b) BIMÉTALLIQUE $\text{As}^3 \text{O}^6 \text{Pb}^2 \text{H}^2$. — Il se forme par dissolution lente du plomb dans l'acide arsénique à l'air, ou par l'action de l'acide arsénique sur le chlorure ou le nitrate de plomb, ou bien par double décomposition entre l'azotate de plomb ou l'acétate et les arséniates bialcalins (Berzélius, Mitscherlich), ou encore par l'action de l'acide nitrique étendu sur le précédent ⁽⁹⁰⁸⁾. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts, fusible et réductible par le charbon.

c) Pyroarséniate, $\text{As}^3 \text{O}^7 \text{Pb}^2$. — On dissout de l'oxyde de plomb dans le métarséniate de potasse fondu. Il se forme des lamelles incolores, isomorphes avec les pyroarséniates alcalino-terreux ^(906 a).

Chloroarséniate de plomb $\text{As}^3 \text{O}^6 \text{Pb}^3$, Pb Cl^2 . — Il constitue la *mimétesite* ⁽⁹⁰⁹⁾ (pyromorphite où le phosphore est remplacé par l'arsenic); on l'a reproduite par fusion des deux constituants en cristaux facilement solubles dans l'acide nitrique étendu (Lechartier) ⁽⁹¹⁰⁾.

Ber. Chem. Gesell. **16**-334-1885. — ^(896 a) DESCAMPS. C. R. **86**-1065-1878. — ^(896 b) HEYCOCK et NEVILLE. Proc. Chem. Soc. **6**-158-1890. — ⁽⁸⁹⁷⁾ STRENG. An. Chem. Pharm. Lieb. **129**-238-1864. — ⁽⁸⁹⁸⁾ KÖHN. An. Chem. Pharm. Lieb. **69**-363-1849. — ⁽⁸⁹⁹⁾ REICHARD. Ber. Chem. Gesell. **27**-1019-1894. — ⁽⁹⁰⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-**11**-253-1819. — ⁽⁹⁰¹⁾ FILHOL. J. Pharm. Ch. (2)-**14**-331. — ⁽⁹⁰²⁾ SIMON. An. Ph. Chem. Pogg. **40**-411-1837. — ⁽⁹⁰³⁾ SCHAFARIK. Sitz. Akad. Wien. (2)-**47**-256-1865. — ⁽⁹⁰⁴⁾ REYNOSO. C. R. **31**-68-1850. — ⁽⁹⁰⁵⁾ SALKOWSKI. J. prakt. Chem. **104**-129-1868. — ⁽⁹⁰⁶⁾ GRAHAM. An. Ph. Chem. Pogg. **32**-51-1834. — ^(906 a) LÉVÈRE. An. Ch. Ph. (6)-**27**-25-1892. — ⁽⁹⁰⁷⁾ SCHABUS. An. Ph. Chem. Pogg. **100**-297-1857. —

Bromoarséniate de plomb. — Ditte l'a obtenu en chauffant des bromures de plomb et de sodium et de l'arséniate de plomb ; poudre d'un jaune clair⁽⁸⁸⁵⁾ ^(895 a).

On a préparé de la même manière l'iodoarséniate en cristaux très petits.

Sulfoarséniates de plomb. — Ils correspondent aux arséniates dont l'oxygène est remplacé par du soufre.

a) $\text{As}^2\text{S}^6\text{Pb}^2$, ou *dufrénoisite*, poudre rouge brune que l'on reproduit artificiellement⁽⁹¹³⁾ en chauffant au creuset de charbon les sulfures de plomb et d'arsenic (As^2S^3 orpiment) ; elle se décompose à la chaleur en donnant un sublimé de soufre et de sulfure As^2S^3 .

b) $\text{As}^2\text{S}^4\text{Pb}$, ou *sartorite* (arsénomélane). Ce composé a les mêmes propriétés que la dufrénoisite.

Antimoniure de plomb et alliages d'antimoine et de plomb. — On a décrit un antimoniure de plomb Pb^{18}Sb , formé accidentellement dans un four à plomb, cristallisé en aiguilles hexagonales, grises, moins fusible que le plomb et décomposable par la chaleur en donnant un résidu d'oxyde jaune⁽⁹¹⁴⁾.

On a préparé un nombre considérable d'alliages^(915 a) de ces deux éléments et l'on en a mesuré la densité^(915, 916) ; ces alliages sont en général cristallisés (rhombiques) beaucoup plus volumineux que leurs constituants⁽⁹¹⁸⁾. Le maximum de la contraction se produit pour Pb^5Sb ⁽⁹¹⁶⁾. Parmi ces alliages, il faut citer ceux qui contiennent 83 de plomb et 17 d'antimoine ou 77,9 de plomb et 21,88 d'antimoine⁽⁹¹⁹⁾ employés pour les caractères d'imprimerie, et celui qui est formé de $\frac{3}{4}$ de plomb, qui est ductile. La présence de l'antimoine donne de la dureté au plomb et n'enlève pas la fusibilité. On augmente encore la dureté en ajoutant 2 à 10 pour 100 d'étain. La formation de ces alliages est importante en métallurgie, car ils ne sont pas volatils et ceci explique pourquoi l'antimoine accompagne le plomb métallurgique sous forme d'alliages⁽⁹²⁰⁾ : Pb^2Sb (feuilles brillantes), PbSb , PbSb^2 et PbSb^4 , ces deux derniers perdant lentement leur antimoine à haute température.

La densité des alliages de plomb et d'antimoine a été mesurée par Riche⁽³¹⁷⁾, qui en a donné la table ; seul l'alliage Pb^3Sb^2 a une densité égale à celle que l'on pouvait prévoir théoriquement. Pour tous les autres, la valeur diffère du nombre théorique : en deçà si l'antimoine domine, au delà si c'est le plomb.

Parmi les alliages que l'on avait considérés comme définis, il faut signaler :

$\text{Pb}^{18}\text{Sb}^2$ (Karsten) ; $d = 9,21$, cristallisé en prismes à 6 pans, gris d'acier.

Pb^2Sb^2 , stable jusqu'au rouge blanc où il perd un peu d'antimoine.

⁽⁹¹⁰⁾ LECHARTIER. C. R. **65**-172-1867. — ⁽⁹¹¹⁾ REICHARD. Ber. Chem. Gesell. **30**-1915 b. 1897. — ⁽⁹¹²⁾ DITTE. C. R. **96**-846-1885. — ⁽⁹¹³⁾ FIELDS. J. Chem. Soc. **13**-158. — ⁽⁹¹⁴⁾ KERSTEN. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-118-1842. — ^(914 a) SACK. Z. anorg. Chem. **35**-528-1905. — ⁽⁹¹⁵⁾ CALVERT et JOHNSON. Ph. Mag. (4) **18**-354. — ⁽⁹¹⁶⁾ RICHE. C. R. **55**-143-1862. — ⁽⁹¹⁸⁾ DE JESSIEU. C. R. **88**-1521-1879. — ⁽⁹¹⁹⁾ MOSEN. Sitz. Akad. Wien. 85-1849. — ⁽⁹²⁰⁾ FOURNET. An. Ch. Ph. (2)-

La courbe de fusibilité des alliages, plomb et antimoine, est normale, il n'y aurait donc pas de combinaisons définies.

L'alliage eutectique fond à 228°, il contient 13 pour 100 d'antimoine (H. Gautier)^(920 a) ^(920 b).

Antimoniates de plomb Sb^3O^6Pb . — L'antimoniates, obtenu par l'acide dissous et l'acétate de plomb, est un précipité blanc qui, séché à l'air, contient $9H^2O$; en présence d'acide sulfurique, il perd $7H^2O$ et se transforme en un hydrate $Sb^3O^6Pb, 2H^2O$ qui abandonne peu à peu son eau au rouge sombre et ne paraît pas s'altérer une fois anhydre⁽⁹²¹⁾. Les résultats, donnés antérieurement, sur des produits obtenus par double décomposition⁽⁹²²⁻⁹²³⁾ (Berzélius), ne sont pas très concordants et cela paraît provenir d'une déshydratation insuffisante, car cette opération est extrêmement lente⁽⁹²¹⁾. Ce composé a été trouvé dans la nature (Sibérie, Cornouailles)^(924, 925) à l'état anhydre (*Monimolite*) et hydraté (*Bleinière*). La monimolite est quadratique et jaune.

On désigne, sous le nom de jaune de Naples, un mélange complexe obtenu en chauffant un sel de plomb, ou du plomb métallique, ou un alliage pulvérisé de plomb et d'antimoine, ou de l'émétique avec du sel marin, du salpêtre, du sel ammoniac ou de l'alun⁽⁹²⁶⁾. C'est un colorant minéral jaune employé en émulsion dans l'huile⁽⁹²⁵⁾ et formé d'antimoniates de plomb.

Sulfoantimonites de plomb (Thioantimonites). — Ces corps correspondent à l'acide antimonieux $Sb O^3H^3$ et à ses anhydrides successifs; les sels de plomb sont des composés naturels souvent cristallisés que le grillage décompose en donnant de l'anhydride sulfureux et des antimoniures de plomb (Fournet). Les plus importants sont :

a) LA BOULANGÉRITE OU THIOANTIMONITE NORMAL : $(Sb^3S^3)^2Pb^3$, dont la *bournonite* est une variété, où un atome de cuivre a remplacé un atome de plomb $(Sb^3S^3)^2Pb^2Cu$. Ce sont des cristaux rhombiques.

b) LA ZINKÉNITE OU MÉTATHIOANTIMONITE $(Sb^3S^3)^2Pb$. Ce sel se présente en cristaux rhombiques.

c) LA PLUMOSITE OU PYROTHIO-ANTIMONITE $Sb^3S^5Pb^3$.

Il faut ajouter un grand nombre d'autres composés analogues qui dérivent de ceux-ci par fixation d'une ou de plusieurs molécules de sulfure PbS ou de Sb^3S^3 comme la *géokronite* : $(Sb^3S^3)^2Pb^3, 2PbS$ rhombique, la *ménéginite* $(Sb^3S^3)^2Pb^3, PbS$ monoclinique, la *plagionite* $4Sb^3S^3)^2PbS$ rhombique, la *jamesonite* $(Sb^3S^3)^2Sb^3S^3$ rhombique, etc. (Voir minerais de plomb.)

Sulfo (ou thio) antimoniates. — Ils correspondent aux anti-

55-412-1854. — (920 a) H. GAUTIER. Contrib. à l'étude des alliages. Paris, 1901. — (920 b) HONNS. Trad. par Boudouard. Les alliages. Paris, 1900. — (921) SENDRENS. B. Soc. Ch. (3)-24-57-1899. — (922) BEILSTEIN et BLAISE. Ber. Chem. Gesell. 22-550 c. 1889. — (923) EBEL. Ber. Chem. Gesell. 22-3044 b. 1889. — (924) BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. 44-157-1858; J. prakt. Chem. 10-196-1837. — (925) STENHOUSE et HALLETT. Polyt J. Dingler. 162-373-1861. — (926) RAMELS-

moniates et se forment par l'oxydation lente des précédents; le soufre, déplacé par l'oxygène, se porte sur le résidu non décomposé et donne des dérivés de l'anhydride thioantimonique. On les reproduit par double décomposition entre les sels alcalins et l'acétate de plomb⁽⁹²⁶⁾; on connaît le sel de plomb $Sb^2S^3Pb^3$ obtenu sous forme d'un précipité brun sombre que les alcalis décomposent en sulfure PbS insoluble et sulfure d'antimoine que les acides précipitent et qui, par grillage modéré, perd du soufre et reproduit la *boulangérite*.

Alliages de plomb et de bismuth. — Les deux métaux se mélangent et s'unissent en toutes proportions et forment des alliages dont la densité surpasse toujours la valeur théorique (Riche)⁽⁹²⁸⁾ et dont le point de fusion est toujours inférieur à celui des métaux qui les composent. Ceux qui sont compris entre les compositions $PbBi^2$ et $PbBi^4$ donnent, en refroidissant, une masse fluide intérieure séparée de la couche superficielle solide. La présence d'un peu de bismuth donne de la ténacité au plomb: on a isolé un grand nombre d'alliages cristallisés^(914 a) en particulier $PbBi$, $PbBi^2$, $PbBi^3$ ⁽⁹²⁹⁾ $PbBi^4$ et $PbBi^5$: Pb^3Bi^3 (P. F. : 163°-171°), Pb^2Bi^3 ⁽⁹³⁰⁾, mais la plupart d'entre eux sont des solutions et il n'y aurait que deux composés définis: $PbBi$ et Pb^3Bi^3 ⁽⁹³¹⁾. Le Chatelier a étudié leur constitution par la mesure des conductibilités⁽⁹³¹⁾. L'eutectique à 45 % de plomb fond à 127° (Heycock et Neville).

Thiobismutho-antimonite de plomb. — $(SbBi)S^4Pb^5$. — Ce corps, qui correspond au thioantimonite normal $Sb^2S^6Pb^5$, est un minéral de plomb, la *Kobellite*⁽⁹³²⁻⁹³⁴⁾, que le grillage décompose en donnant le gaz SO^2 et de l'oxyde d'antimoine.

Thiochlorure de bismuth et plomb⁽⁹³⁵⁾. — En fondant ensemble les dérivés halogénés ou thiohalogénés du plomb avec du sulfure de bismuth, on obtient des composés cristallisés de formule $PbS, Bi^2S^2, 2BiS$ (Cl. Br. I). En particulier, le sel chloré ($d = 6,42$) est formé d'aiguilles gris acier, insolubles dans l'eau, décomposées par elle, à chaud en donnant $PbCl^2$ et par les acides en donnant de l'hydrogène sulfuré fondant au rouge et s'oxydant en dégageant de l'anhydride sulfureux pendant qu'il se forme le chlorure $BiCl^3$ et de l'oxyde de plomb.

Le dérivé bromé ($d = 6,50$) et le dérivé iodé ($d = 6,59$) ont les mêmes propriétés.

Vanadates de plomb^(936 et 936 a). — *a*) ORTHOVANADATE $(VO^4)^2Pb^3$. — Précipité blanc insoluble dans l'eau qu'on obtient par le sous-acétate de plomb et l'orthovanadate de sodium⁽⁹³⁷⁾.

BERG. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-225-1841. — ⁽⁹²⁸⁾ RICHE. C. R. **55**-143-1862. — ⁽⁹²⁹⁾ PERSON. C. R. **25**-444-1847. — ⁽⁹³⁰⁾ RUDBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **71**-460-1847. — ^(931 a) LE CHATELIER. B. Soc. Enc. (4)-**10**-192-585-1895. — ^(931 b) HEYCOCK et NEVILLE, J. Chem. Soc. **61**-888-1892. — ⁽⁹³²⁾ SHEPHERD. Z. ph. Chem. **7**-15-1902. — ⁽⁹³³⁾ SETTERBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-655-1842. — ⁽⁹³⁴⁾ RAMELSBERG. J. prakt. Chem. **86**-340-1862. — ⁽⁹³⁵⁾ DECATTE. B. Soc. Ch. (3)-**27**-765-1902; C. R. **134**-1061-1902. — ⁽⁹³⁶⁾ THOMSON. J. prakt. Chem.

b) PYROVANADATE $V^3O^7Pb^2$. — Le sel neutre constitue la *Descloizite* (⁹⁰⁷ à ⁹³⁹) cristallisée dans le système rhombique et qui a été reproduite par Ditte (⁹¹⁰, ⁹¹¹) en traitant le vanadate d'ammoniaque par l'azotate de plomb et l'acide acétique, ce qui donne un précipité jaune que l'ébullition transforme en cristaux jaune soufre.

Le sel basique, avec 1 2 PbO obtenu par le sous-acétate et le pyrovanadate de sodium, est un précipité jaune clair, insoluble dans l'eau bouillante et indécomposable par elle; soluble dans l'acide nitrique et décomposé par lui; insoluble dans l'acide acétique (⁹³⁷).

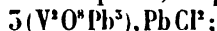
c) MÉTAVANADATE $(VO^5)^2Pb$. — C'est la *Déchénite* naturelle (⁹¹²) et on l'obtient en précipitant par un métavanadate alcalin l'azotate de plomb (⁹¹⁵). Masse jaunâtre qui fond en se colorant en jaune rougeâtre, un peu soluble dans l'eau en jaune et dans l'acide nitrique qui la décompose à chaud; indécomposable par fusion avec le carbonate de potassium, elle est en partie altérée par l'acide sulfurique et totalement par le bisulfate de potassium.

La *vanadite* est formée de 45,7 ° V^2O^5 et 54,5 ° PbO (⁹¹⁶, ⁹¹⁵), elle cristallise en octaèdres rhombiques.

Le dimétavanadate de potassium $V^2O^6K^2, V^2O^5$ donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune un peu soluble dans l'eau, facilement fusible, qui décompose à l'ébullition le carbonate de potassium (Berzélius).

On connaît également le pervanadate de plomb $(VO^4)^2Pb$ (⁹¹⁷).

Chlorovanadate de plomb. — Espèce naturelle cristallisée dans le système hexagonal: c'est la *vanadinite*, isomorphe de la pyromorphite (⁹¹⁸), de la mimétésite et de l'apatite, et qui a pour composition



on l'obtient par fusion d'oxyde de plomb, de chlorure de plomb et d'acide vanadique sous forme d'une masse cristalline jaune sale [Roscoe, Haute-feuille (⁹¹⁹)].

Le bromovanadate de plomb a été obtenu par fusion des constituants et forme des feuilletts brillants, transparents, jaune d'or, de composition et de forme cristalline analogues (Ditte) (^{919 a}).

Fluoborate de plomb $PbF^2, 2BoF^3$. — Il s'obtient par la neutralisation de l'acide fluoborique au moyen de carbonate de plomb jusqu'à ce qu'il commence à se faire un précipité; on évapore la liqueur qui donne de longues aiguilles, des prismes ou des tablettes. Ce corps est décomposé par l'eau bouillante en un sel acide soluble et un sel basique qui se dépose (Berzélius).

Chloroborate de plomb $B^2O^4Pb, PbCl^2, H^2O$ (⁹¹⁶). — Il a été ob-

22-421-1841. — (^{956 a}) DITTE. C. R. 138-1503-1904. — (⁹⁵⁷) RUDGE. An. Ph. Chem. Pogg. 8-109-1826. — (⁹⁵⁸) DESCLOIZEAUX. An. Ch. Ph. (5-44-78-1854. — (⁹⁵⁹) DAMOUR. An. Ch. Ph. (5-41-72-1854. — (⁹⁶⁰) DITTE. C. R. 104-1705-1887. — (⁹⁶¹) DITTE. An. Ch. Ph. (6-43-224-1888. — (⁹⁶²) BERGEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 80-593-1850. — (⁹⁶⁴) TSCHERNAK. Sitz. Akad. Wien. 44-157-1861. — (⁹⁶⁵) SCHRAUFF. An. Ph. Chem. Pogg. 116-555-1862. —

tenu par une solution concentrée de borax et du chlorure de plomb sous forme de fines aiguilles microscopiques, inaltérables par l'eau froide, mais décomposées lentement à chaud et par l'acide nitrique.

BORATES DE PLOMB

Ces composés se forment en fondant un mélange d'oxyde de plomb et d'acide borique; on obtient ainsi des produits vitreux incolores ou faiblement jaunes, insolubles dans l'eau et décomposables par l'hydrogène sulfuré, mais les sels bien définis se préparent par doubles décompositions.

a) BORATE NEUTRE B^2O^3Pb, H^2O . — On l'obtient par un sel neutre de plomb et une solution de borax en présence d'ammoniaque (Rose). Poudre blanche insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans l'acide nitrique étendu ou l'acide acétique qui ne le décomposent pas, tandis que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique et les alcalis le décomposent; il fond en une masse incolore, transparente. Ce corps perd son eau à partir de 120° , mais n'est anhydre que vers 250° .

Ce sel donne un grand nombre de sels basiques qu'on obtient à l'aide de borates de sodium et d'azotate de plomb et en lavant, avec de l'eau, le précipité obtenu. Le nombre de molécules d'oxyde PbO varie avec la température de l'eau de lavage et l'on a décrit les sels qui correspondent à $B^2O^3Pb + PbO + 2H^2O$ ou à $5B^2O^3Pb PbO + 5H^2O$ et + $5PbO + 8H^2O$ ou encore à $5B^2O^3Pb + PbO + 6H^2O$ ⁽⁹⁵⁵⁾.

b) SEL ACIDE $2(B^2O^3Pb), B^2O^3, 4H^2O$. — Il se forme quand on précipite par un excès de solution bouillante de borax un sel de plomb⁽⁹⁵⁴⁾. Poudre blanche qui perd $2H^2O$ vers $180-200^\circ$, puis fond en donnant un verre incolore (Hérath).

c) SEL ACIDE $(B^2O^3Pb), B^2O^3, 4H^2O$. — On l'obtient en faisant bouillir l'un ou l'autre des précédents, encore hydratés, avec un excès de liqueur borique. Poudre amorphe qui perd $5H^2O$ vers 220° (Hérath).

d) SEL ACIDE $B^2O^3Pb, 5B^2O^3$. — Il a été obtenu en fondant avec de l'acide borique du carbonate de plomb; on isole le produit formé en traitant par l'eau qui enlève l'acide borique excédant⁽⁹⁵⁵⁾.

Carbure de plomb. — Il n'est pas défini et ne se forme pas au four électrique (Moissan). Par la calcination du tartrate ou de l'acétate de plomb (Proust), ou bien d'un mélange de cyanure, de charbon et d'oxyde de plomb (Berzélius) ou bien encore en chauffant du plomb avec du char-

⁽⁹⁴⁶⁾ HERATH. Ph. Mag. (5)-34-575-1849. — ⁽⁹⁴⁷⁾ SCHEURER. Z. anorg. Chem. 16-284. — ⁽⁹⁴⁸⁾ SCHABUS. An. Ph. Chem. Pogg. 100-297-1857. — ⁽⁹⁴⁹⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. 77-896-1875. — ^(949 a) DITTE. C. R. 96-575-846-1885. — ⁽⁹⁵⁰⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 29-455-1853. — ⁽⁹⁵²⁾ HERATH. Ph. Mag. (5)-34-575-1849. — ⁽⁹⁵³⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 87-470-1852. — ⁽⁹⁵⁴⁾ SOUBEIRAN. J. Pharm. Ch. 11-31-1825. — ⁽⁹⁵⁵⁾ LE CHATELIER. B. Soc. Ch. (5)-21-55-1899. — ⁽⁹⁵⁶⁾ THOMSON. J. prakt. Chem. 22-417-1841. —

bon, on obtient des substances combustibles à l'air en dégageant de l'anhydride carbonique et laissant un résidu d'oxyde de plomb.

CARBONATES DE PLOMB ⁹⁵⁶ $\text{CO}^2\text{Pb} = 266,9$ (Pb : 77,51 : O : 17,98 : C : 4,49

Au carbonate normal CO^2Pb qui est l'espèce minérale qu'on appelle le *plomb spathique* et qu'on reproduit facilement, correspondent des sels acides et deux sels basiques dont l'un $2(\text{CO}^2\text{Pb}), \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$ constitue la *cérusite* et le produit industriel très important, la *céruse* ou blanc de plomb, qui contient en outre un autre carbonate plus basique encore : $\text{CO}^2\text{Pb}, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$.

a) **Carbonate basique** $\text{CO}^2\text{Pb}, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$ ou *hydrocarbonate*. — Espèce minérale très rare trouvée par Nordenskjöld à Langbau en Suède, puis par Lacroix à Vanlockead (Écosse) ⁽⁹⁵⁷⁾ sous forme d'écaillés nacrées hexagonales à double réfraction du type de la malachite. Elle se forme par l'action lente de l'air et de l'humidité sur le plomb surtout en présence d'un peu d'ammoniaque ^(951, 958-959). Ce corps, qui se dissout à l'état de traces dans l'eau, est facilement décomposé par les acides; il a été employé concurremment avec la céruse, mais lui est inférieur, parce qu'il couvre moins bien qu'elle.

b) **Carbonate basique** $2(\text{CO}^2\text{Pb})\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$. *Cérusite, céruse ou blanc de plomb*. — Espèce naturelle connue déjà au temps de Pline et qui a été reproduite artificiellement (Bourgeois) ⁽⁹⁶¹⁾. Pour cela, on fait réagir à l'ébullition le carbonate d'ammoniaque sur le sous-acétate de plomb (obtenu en prenant 1 mol. d'acétate et au moins 1/2 molécule d'oxyde de plomb); dans la liqueur refroidie, on ajoute de l'urée, puis on filtre et l'on chauffe en tubes scellés à 150° environ. Il se fait une abondante cristallisation d'un composé en feuillet hexagonaux, ressemblant à la tridymite, détruit par les acides, par la chaleur, en donnant à 400° du massicot coloré en rose par un peu de minium. Sa composition est $2\text{CO}^2, 3\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$; c'est celle de la plupart des céruses industrielles dont les unes (procédé hollandais) ne sont pas cristallisées, les autres (procédé de Clichy) sont formées de cristaux microscopiques identiques aux cristaux artificiels, et dont d'autres contiennent, mais seulement en très faible quantité, ces mêmes cristaux.

Ce composé se forme spontanément dans l'action, sur le plomb, de l'eau aérée, même si elle a été auparavant distillée ou par saturation de l'hydrate $\text{Pb}(\text{OH})^2$, par l'acide carbonique, ou enfin par doubles décompositions ^(995 à 995). Il se forme également dans un grand nombre de réactions qui ont été imaginées en vue de sa fabrication industrielle ^(962 à 960); mais dans la pratique, on n'emploie guère que les procédés d'oxydation du

⁽⁹⁵⁷⁾ LACROIX. B. Soc. Min. 8-55-1885. — ⁽⁹⁵⁸⁾ YORKE. Ph. Mag. 5-82-1870. — ⁽⁹⁵⁹⁾ STABLMAN. Polyt. J. Dingler 180-366-1866. — ⁽⁹⁶⁰⁾ BONSORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 40-207-1857. — ⁽⁹⁶¹⁾ L. BOURGEOIS. B. Soc. Ch. (2) 47-81-1887; 2-50-85-1888. — ⁽⁹⁶²⁾ LAKE. Ber. Chem. Gesell. 3-565-1870; 9-204-1876; 7-1466-1874. — ⁽⁹⁶³⁾ DALE et MILNER. Ber. Chem. Gesell. 3-565-1870. — ⁽⁹⁶⁴⁾ WEBSTER. Ber. Chem. Gesell. 5-541-1872. — ⁽⁹⁶⁵⁾ ROWAN. Ber. Chem. Gesell.

plomb par l'oxygène atmosphérique en présence d'acide acétique et la réaction de l'anhydride carbonique sur les acétates.

α) MÉTHODE HOLLANDAISE⁽⁹⁹¹⁻⁹⁹²⁾. — Le plomb, disposé sous forme de feuilles minces enroulées ou de plaques à jour pour augmenter la surface de contact, est placé dans des pots en terre au fond desquels on a mis de l'acide acétique étendu qui ne les touche pas; ces pots, en très grand nombre, sont disposés en couches horizontales, séparées les unes des autres par des couches de fumier, maintenues par des claies en bois de manière à ménager la circulation de l'air. Le fumier, en fermentant, dégage de l'acide carbonique et maintient en outre une douce température favorable aux réactions; on le remplace avantageusement par le tan qui fermente moins activement, mais qui ne donne pas d'hydrogène sulfuré. L'opération, qui porte sur 50 à 60 tonnes de plomb, dure environ six semaines.

β) MÉTHODE ALLEMANDE⁽⁹⁹⁶⁾. — Les feuilles de plomb pliées en deux sont suspendues sur des barres de bois à l'intérieur de grandes caisses où l'on met du vinaigre et du marc de raisin, et que l'on dispose dans de grandes chambres, chauffées graduellement pour atteindre 50°, après quatre semaines, terme de l'opération.

γ) MÉTHODE FRANÇAISE OU DE CLICHY (Thénard, 1801; Roard à Saint-Denis)^(998 à 1001). — Le plomb est tout d'abord transformé en acétate basique $(ClP^2-CO^2)^2Pb$, $nPbO$ par l'action simultanée de l'air et de l'acide acétique sur le plomb, puis la liqueur formée est précipitée par un courant de gaz carbonique qui donne le carbonate basique et de l'acétate neutre susceptible d'absorber à nouveau de l'oxyde de plomb. Cette dernière méthode a l'avantage d'être parfois plus expéditive que les précédentes

5-1063-1872. — ⁽⁹⁶⁶⁾ MARRIOTT. Ber. Chem. Gesell. 7-1050-1874. — ⁽⁹⁶⁷⁾ MOLLEY et FITZGERALD. Ber. Chem. Gesell. 8-1564-1875. — ⁽⁹⁶⁸⁾ BRUMLEN. Ber. Chem. Gesell. 10-1751-1877. — ⁽⁹⁶⁹⁾ COOKSON. Ber. Chem. Gesell. 10-1759-1877. — ⁽⁹⁷⁰⁾ MARTIN. Ber. Chem. Gesell. 10-1757-1877. — ⁽⁹⁷¹⁾ MILNER. Ber. Chem. Gesell. 10-1167-1877. — ⁽⁹⁷²⁾ LANG. Ber. Chem. Gesell. 10-905-1877. — ⁽⁹⁷³⁾ GREGG et FROST. Ber. Chem. Gesell. 10-719-1877. — ⁽⁹⁷⁴⁾ GARDNER D. R. P. 25 259; Ber. Chem. Gesell. 16-5079 b. 1885; 12-192 a. 1879. — ⁽⁹⁷⁵⁾ KUBEL. D. R. P. 56 764; Ber. Chem. Gesell. 19-658 c. 1886. — ⁽⁹⁷⁶⁾ LÖRWE. D. R. P. 42 507; Ber. Chem. Gesell. 21-211 c. 1888; Polyt. J. Dingler 270-531-1888. — ⁽⁹⁷⁷⁾ MORRIS. D. R. P. 49 126; Ber. Chem. Gesell. 23-37 c. 1890 — ⁽⁹⁷⁸⁾ BRONNER. D. R. P. 52 562; Ber. Chem. Gesell. 23-607 c. 1890 — ⁽⁹⁷⁹⁾ TIBBITS. D. R. P. 54 542; Ber. Chem. Gesell. 24-506 c. 1891. — ⁽⁹⁸⁰⁾ BISCHOP. D. R. P. 56 517; Ber. Chem. Gesell. 24-807 c. 1891 — ⁽⁹⁸¹⁾ ZEILLER. D. R. P. 61 257; Ber. Chem. Gesell. 25-452 c. 1892 — ⁽⁹⁸²⁾ DAHL. D. R. P. 64 183; Ber. Chem. Gesell. 25-927 c. 1892. — ⁽⁹⁸³⁾ WALLER et SNIFFIN. D. R. P. 72 888; Ber. Chem. Gesell. 27-286 d. 1894. — ⁽⁹⁸⁴⁾ WALLER. D. R. P. 74 152; Ber. Chem. Gesell. 27-479 c. 1894. — ⁽⁹⁸⁵⁾ HERMANN. D. R. P. 74 719; Ber. Chem. Gesell. 27-769 c. 1894. — ⁽⁹⁸⁶⁾ MATHEWS et NOAD. D. R. P. 76 256; Ber. Chem. Gesell. 27-954 c. 1895. — ⁽⁹⁸⁷⁾ PRIEST. D. R. P. 81 038; Ber. Chem. Gesell. 28-675 c. 1895. — ⁽⁹⁸⁸⁾ READ. E. P. 15 115; Ber. Chem. Gesell. 28-3 c. 1895. — ⁽⁹⁸⁹⁾ BLYTH. E. P. 10 575; Ber. Chem. Gesell. 18-552 Ref. 1885. — ⁽⁹⁹⁰⁾ WILSON. B. Soc. Ch. (2)-44-543-1885. — ⁽⁹⁹¹⁾ GENTELE. Polyt. J. Dingler. 63-196. — ⁽⁹⁹²⁾ LUNGE. Polyt. J. Dingler. 46-180. — ⁽⁹⁹³⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (5)-35-110-1852. — ⁽⁹⁹⁴⁾ PHILIPPS. J. Chem. Soc. 4-165. — ⁽⁹⁹⁵⁾ BARRESWILL. J. Pharm. Ch. (5)-20-291-1851. — ⁽⁹⁹⁶⁾ RICHARDSON. Ph. Mag. (5)-34-116. — ⁽⁹⁹⁸⁾ BENSON. Polyt. J. Dingler. 74-225-1864. — ⁽⁹⁹⁹⁾ SCHUBARTH. J. prakt. Chem. 24-528-1841. — ⁽¹⁰⁰⁰⁾ HOCHSTETTER. J. prakt. Chem. 26-558-1842. — ^(1000 a) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. 69-264-1865. J. prakt. Chem. 2-162-1854. — ⁽¹⁰⁰¹⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (5)-4-112-1842. — ⁽¹⁰⁰²⁾ GANNAL et

[LEMOULT.]

et plus hygiénique, car les réactions se font en présence de l'eau; en outre elle donne des cêruses plus blanches que la méthode hollandaise, dont le produit est parfois souillé par les émanations et les débris du fumier ou du tan, ainsi que par des oxydes supérieurs qui rougissent le produit⁽¹⁰¹²⁻¹⁰¹³⁾. Enfin elle n'exige pas de manipulation pour récupérer le plomb non attaqué. Mais elle a l'inconvénient de donner du carbonate cristallin dont la valeur marchande est inférieure à celle des deux autres produits qui sont amorphes et « couvrent mieux ».

On a proposé de perfectionner ces méthodes, soit en divisant le plomb⁽¹⁰⁰⁴⁾, soit en supprimant l'emploi de l'acide acétique comme intermédiaire, l'oxydation du plomb ayant lieu aussi en présence d'acide carbonique^(1001 à 1006); soit en se servant comme intermédiaire du chlorure de plomb basique (obtenu par PbO et NaCl)⁽¹⁰⁰⁷⁾, ou d'une solution alcaline d'oxyde de plomb⁽¹⁰⁰⁸⁾. On a proposé aussi de remplacer le gaz carbonique par une solution de carbonate de sodium, agissant sur l'azotate de plomb, ce qui donne suivant les proportions des produits variables entre les compositions $\text{PbO}, 2\text{CO}^2\text{Pb}$ et $\text{PbO}, 6\text{CO}^2\text{Pb}$ ⁽⁹²⁵⁻¹⁰¹⁰⁾.

On a conseillé aussi d'utiliser l'énergie électrique dans cette préparation⁽¹⁰¹¹⁾. Les méthodes ne présentent aucune nouveauté chimique, mais possèdent parfois quelques avantages économiques; dans la plupart des cas, l'énergie électrique sert à obtenir une liqueur du sel de plomb qu'on précipite par l'acide carbonique ou un de ses sels; on emploie comme électrodes des plaques de plomb qui peuvent être argentifères, auquel cas l'argent est récupéré, ce qui ne se produit pas dans les procédés chimiques. Le plus perfectionné de ces procédés électrolytiques paraît être celui de Brown: l'électrolyte est le nitrate de sodium qui donne de l'acide nitrique et de la soude séparément; l'acide dissout le plomb anode et le sel obtenu est précipité à l'état d'hydrate par la soude en reproduisant l'électrolyte. L'hydrate de plomb est traité par du bicarbonate de soude qui donne de la soude propre à absorber de nouveau l'acide carbonique, et la cêruse est ici remarquablement blanche parce que l'hydrate de plomb est, par son mode de formation, exempt d'autres métaux, et eu particulier du cuivre.

La cêruse, dont la composition n'est pas uniforme, est néanmoins toujours un corps blanc, lourd, qui s'applique très bien sur les objets en fer, en bois, etc., et doit à cette propriété son importance industrielle. Maintenu à $100-105^\circ$ elle prend un poids invariable, mais si l'on atteint 155° , elle perd toute son eau, puis un peu au-dessus, vers 190° , elle commence à se décomposer en perdant de l'anhydride carbonique. Elle est très sensible à l'action des acides et en particulier de l'hydrogène

VERSEPUY C. R. **16**-1527-1845. — ⁽¹⁰⁰⁵⁾ WOOD. Polyt. J. Dingler **54**-127-1854. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ GANNAT. Polyt. J. Dingler **106**-275-1847-1847. — ⁽¹⁰⁰⁸⁾ GIRARD. B. Soc. Ch. (2, -8)-456-1867. — ⁽¹⁰⁰⁶⁾ CHENOT. C. R. **36**-550-1855. — ⁽¹⁰⁰⁷⁾ SPENCE. Chem. N. **14**-148-1866. — ⁽¹⁰⁰⁸⁾ TOURMENTIN. Jahresb. **1058**-1847-1848. — ⁽¹⁰¹⁰⁾ PHILIPPS. J. Chem. Soc. **4**-165-1851. — ⁽¹⁰¹¹⁾ MINET. Traité d'électrochimie. Béranger, Paris, 456-1900. — ⁽¹⁰¹²⁾ LORSCH. Ber. Chem. Gesell. **6**-21-1873. — ⁽¹⁰¹³⁾ BASSON

sulfuré⁽¹⁰¹⁴⁾ qui la transforme en sulfure noir; on a essayé d'atténuer cet inconvénient, mais sans le faire disparaître, en lui incorporant du sulfate de baryum; elle est en outre très toxique, ce qui rend sa préparation et son maniement assez dangereux, quoique depuis longtemps l'industrie fournisse aux arts la céruse empâtée dans l'huile préparée mécaniquement et n'émettant pas de poussière.

La production annuelle de la céruse est d'environ 160 000 tonnes dont 90 000 tonnes pour les États-Unis, 20 000 pour la France (1898).

Carbonate neutre de plomb CO^2Pb . — Il se trouve dans la nature : c'est le plomb carbonaté orthorhombique qui est isomorphe de l'aragonite. On l'obtient en précipitant un sel neutre de plomb, azotate ou acétate, par un carbonate alcalin employé en grand excès. Il se prépare aussi^(1015, 1016, 1022) par la décomposition en vase clos à 175° de la solution de formiate de plomb^(1017 a) ou du sous-acétate de plomb par un courant gazeux d'anhydride carbonique; ce qui le donne à l'état cristallin, comme d'ailleurs la double décomposition si elle est faite lentement⁽¹⁰¹⁷⁻¹⁰¹⁸⁾. On l'obtient encore par l'action du plomb sur une liqueur saturée de carbonate alcalin et de carbonate de cuivre. Ce corps a pour chaleur de formation 166^{cal},7 et la neutralisation de CO^2 dissous par PbO donne 11^{cal},4 puis 16^{cal}⁽¹⁰²¹⁾. Cristaux blancs de densité 6,465 (Mohs), 6,60 (Smith), transparents, insolubles dans l'eau, mais solubles en présence de sels ammoniacaux⁽¹⁰²¹⁾, décomposés par la chaleur et les acides, mais indécomposables, en raison de leur insolubilité et de celle du sulfate de plomb, par une liqueur même bouillante de sulfate de potassium⁽¹⁰²²⁾. La décomposition par la chaleur est reversible, si l'on détruit la polymérisation de l'oxyde de plomb par une trace d'eau (Colson). A 280° la tension est de 548^{mm}^(1022 b).

Carbonate acide de plomb. — Le carbonate neutre, qui n'est pas soluble dans l'eau, est un peu soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique; cette propriété, qu'on pourrait attribuer à la formation de bicarbonate, a été niée dans le cas de l'eau qui ne contient que de l'acide carbonique, et il semble que la solubilisation, facile à constater puisqu'une liqueur aqueuse de protoxyde $\text{Pb}(\text{OH})^2$ se trouble puis redevient ensuite limpide par l'action de l'acide carbonique, doit être attribuée à la présence de sels minéraux contenus dans l'eau.

1000 parties d'eau saturée d'acide carbonique à 6 atmosph. dissoudraient 0,5 de carbonate de plomb⁽¹⁰²³⁾. Quoi qu'il en soit, Boussingault a obtenu, par la réaction d'une liqueur carbonique de carbonate de sodium sur l'azotate de plomb, le composé $4\text{CO}^2\text{Pb}, \text{CO}^2$ ⁽¹⁰²⁵⁾.

et KREMER. Ber. Chem. Gesell. 5-545-1872. — ⁽¹⁰¹⁴⁾ DE CLERMONT. B. Soc. Ch. (3)-4-549-1880. — ⁽¹⁰¹⁵⁾ BENZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 47-499-1859. — ⁽¹⁰¹⁶⁾ LEFORT. J. Pharm. Ch. (5)-15-26-1849. — ⁽¹⁰¹⁷⁾ FRÉMY. C. R. 63-714-1866. — ^(1017 a) RIBAN. C. R. 93-1026-1881. — ⁽¹⁰¹⁸⁾ DREVERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 87-120-1855. — ⁽¹⁰²⁰⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-4-176-1875. — ⁽¹⁰²¹⁾ FRÉSENUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 59-124-1846. — ⁽¹⁰²²⁾ ROSK. An. Ph. Chem. Pogg. 95-284-1855. — ^(1022 a) COLSON. C. R. 440-865-1905. — ⁽¹⁰²³⁾ WAGNER.

[LEMOULT.]

Chloro (bromo et iodo) carbonate de plomb $\text{CO}^3\text{Pb.PbCl}^1$ ou $\text{CO}^5(\text{PbCl})^2$.

Le chlorocarbonate de plomb est un composé naturel, la *phosgénite* ⁽¹⁰²¹⁾, tétragonale, incolore ou jaunâtre. On le reproduit en faisant bouillir avec de l'eau un même nombre de molécules des deux composants ou de préférence un excès de chlorure qui reste en solution; il se fait un corps lourd incolore que l'eau bouillante altère et qui se transforme à haute température en oxychlorure de plomb (Döbereiner, Berzélius).

En tube scellé à 180°, Friedel et Sarasin l'ont obtenu à l'état cristallisé ^(1021 a).

Les composés bromé et iodé correspondants se préparent de la même manière et ont exactement les mêmes propriétés générales ^(1028, 1029).

Sulfatocarbonate de plomb. — Le sulfate de plomb et le carbonate de plomb se combinent pour donner des produits d'addition de la forme $m.\text{CO}^3\text{Pb}, n.\text{SO}^4\text{Pb}$ dont quelques-uns sont des espèces naturelles importantes étudiées par Bournon, Brooke, Berzélius et Kennigott ⁽¹⁰³⁰⁾.

— a) $3\text{CO}^3\text{Pb}, \text{SO}^4\text{Pb}$ ⁽¹⁰³¹⁾ ou *Leadhillite* et *Suzannite* (Rhombiques) ($d = 6,000$) ⁽¹⁰³²⁾. Ce minéral a été reproduit en tube scellé à 180° au moyen d'un mélange de sulfate, de carbonate de plomb et d'eau ^(1032 a).

— b) $\text{CO}^3\text{Pb}, \text{SO}^4\text{Pb}$ ou *Lanarkite*, monoclinique, ($d = 6,5197$) ⁽¹⁰³²⁾. D'après Pisani, ce minéral serait un sulfate anhydre basique.

Thiocarbonate de plomb CS^3Pb . — Il a été obtenu par Zeise et par Berzélius dans l'action des thiocarbonates d'ammonium ou de calcium sur les sels de plomb; dans le premier cas, le précipité est brun sombre, rouge dans le second. Corps peu stable que la chaleur, l'eau, les alcalis, le sulfhydrate d'ammonium décomposent en sulfures de carbone et de plomb et qui, même dans le vide sulfurique, subit cette réaction.

Oxyiodocarbonate de plomb $\text{PbO}, \text{PbI}^2, \text{CO}^3\text{Pb}, 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme dans l'action de l'acide carbonique sur une liqueur contenant de l'iodure de potassium et du bioxyde de plomb, ou par l'action de l'acide carbonique ou de quelques gouttes de carbonate de potassium sur l'oxyiodure de plomb. Aiguilles jaunâtres qui perdent leur eau à chaud, puis fondent en un liquide brun ⁽¹⁰³³⁾ décomposé par les acides en donnant de l'acide carbonique.

Oxycyanure de plomb ⁽¹⁰³⁵⁾. — On l'obtient en précipitant l'acétate neutre de plomb par du cyanure de potassium; on lave à l'abri de l'air et l'on sèche dans le vide (Joannis). Le composé obtenu en traitant

Jahresb. 136-1867. — ⁽¹⁰²¹⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 85-141-1852. — ^(1021 a) FRIEDEL et SARASIN. B. Soc. Min. 4-176-1884. — ⁽¹⁰²⁸⁾ KEHLMANN. An. Ch. Ph. 29-286-1859. — ⁽¹⁰²⁹⁾ SMITH. Ph. Mag. (4)-2-121. — ⁽¹⁰²⁷⁾ KRUGG V. NIDDA. Jahresb. 162-1850. — ⁽¹⁰²⁸⁾ POGGIALE. J. prakt. Chem. 35-529-1845. — ⁽¹⁰²⁹⁾ FILHOL. J. prakt. Chem. 35-782-1845. — ⁽¹⁰³⁰⁾ KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. 14-586-1855. — ⁽¹⁰³¹⁾ BERTRAND. Ber. Chem. Gesell. 5-1058-1872. — ⁽¹⁰³²⁾ THOMSON. J. prakt. Chem. 22-418-1844. — ^(1032 a) FRIEDEL et SARASIN. B. Soc. Min. 6-121-1885. — ⁽¹⁰³³⁾ DITTE. C. R. 93-64-1882. — ⁽¹⁰³⁴⁾ GAUTIER et HALLO-

l'oxyde de plomb par l'acide cyanhydrique en solution est identique; tous deux conservent une molécule d'eau et constituent l'oxycyanure $\text{PbCy}^2, 2\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$, dont la chaleur de formation est $18^{\text{cal}}, 4$. Ce composé s'obtient encore par l'action du cyanure d'ammonium sur l'acétate basique (¹⁰³⁶); il ne se forme pas par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'azotate de plomb. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique.

Le cyanure de plomb n'existant pas, il est très vraisemblable que le précipité obtenu, en ajoutant du sulfate de plomb à une solution de cyanure de potassium, est aussi un oxycyanure (Ditte) (¹⁰⁴¹).

Chlorocyanure de plomb $\text{PbCl}^2, 2(\text{PbCy}^2)$ (¹⁰³⁷). — Composé peu stable qui brunit rapidement et qui se forme quand on traite du cyanure de potassium par de l'iodure de plomb.

Cyanate de plomb $\text{C}^2\text{O}^2\text{Az}^2\text{Pb}$. — Il se forme, par double décomposition, d'abord en un précipité amorphe, puis en aiguilles cristallines un peu solubles dans l'eau chaude. Décomposable par la chaleur, il donne du plomb et peut-être du cyanure de plomb.

Sulfocyanate de plomb. — Il existe un sel neutre et un sel basique.

a) SEL NEUTRE $(\text{CSAz})^2\text{Pb}$. — Il se forme quand on décompose l'acétate de plomb par le sulfocyanate de potassium et se dépose lentement en cristaux jaunes opaques, du type clinorhombique (¹⁰⁴²), insolubles dans l'eau, mais décomposés par l'eau bouillante en sel basique.

b) SEL BASIQUE $(\text{CSAz})^2\text{Pb}, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$. — Il se forme comme ci-dessus en remplaçant l'acétate neutre par l'acétate basique; il est blanc et caillote, mais jaunit en séchant.

Le sel neutre est souvent utilisé pour introduire dans les molécules le groupement CSAz; par réaction sur les composés chlorés, par exemple avec l'oxychlorure de phosphore, il donne le thiocyanate de phosphoryle $\text{PO}(\text{CSAz})^2$ (¹⁰⁴³). Avec le chlorure de carbonyle, il fournit le composé $\text{CO}(\text{CSAz})^2$ (en même temps que de l'acide isopersulfocyanique et du pseudo-sulfocyanogène); avec les chlorures d'acides, il remplace le groupe COCl par $\text{CO}.\text{AzC}.\text{S}$ (¹⁰⁴⁴); avec le chlorure de titane, en liqueur étherée, on obtient le sulfocyanate acide de titane : $\text{Ti}(\text{C}^2\text{Az}^2\text{S}^2\text{H}^2)^2$ (¹⁰⁴⁵).

On a préparé des sulfocyanates doubles de plomb avec les métaux alcalins et avec le calcium, assez altérables par l'eau (^{1046-1046a}), et un autre avec le thiocyanate double de vanadium et de potassium que l'on décompose par l'acétate de plomb (Cioci) (¹⁰⁴⁷).

PEAC. C. R. 108-1111-1889. — (¹⁰³⁵) JOANNIS. An. Ch. Ph. (5)-26-502-1882. — (¹⁰³⁶) ERLMAYER. J. prakt. Chem. 48-556-1849. — (¹⁰³⁷) THORP. Am. Chem. J. 10-229-1888. — (¹⁰³⁸) WYROBOFF. An. Ch. Ph. (5)-8-480-1876. — (¹⁰³⁹) WYROBOFF. An. Ch. Ph. (5)-10-400-1877. — (¹⁰⁴⁰) MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-259-1891. — (¹⁰⁴¹) DITTE. An. Ch. Ph. (5)-14-229-1878. — (¹⁰⁴²) SCHADUS. Sitz. Akad. Wien. 108-1850. — (¹⁰⁴³) DIXON. J. Chem. Soc. 79-541-1901. — (¹⁰⁴⁴) DIXON et DORAN. J. Chem. Soc. 68-565-1896. — (¹⁰⁴⁵) ROSENHEIM et COHN. Z. anorg. Chem. 26-259-1901. — (¹⁰⁴⁶) ROSENHEIM et COHN. Ber. Chem. Gesell. 33-111-1900. — (^{1046 a}) WELLS. B. Soc. Ch. (5)-32-147-1904. — (¹⁰⁴⁷) CIOCI. Gazzet. ch. ital. (1)-

[LEMOULT.]

Chlorosulfocyanate de plomb (¹⁰⁴⁸) $\text{Pb Cl}^2, \text{Pb}(\text{C Az S})^2$. — Il se forme par la réaction des deux composants et cristallise dans l'eau (Grissom).

Bromosulfocyanate de plomb (¹⁰⁴⁸) $\text{Pb Br}^2, \text{Pb}(\text{C Az S})^2$. — On le prépare comme le précédent (Grissom).

Iodosulfocyanate de plomb (¹⁰⁴⁸). — Cristaux blancs, brillants, obtenus en dissolvant l'iodure Pb I^2 dans une solution concentrée de sulfocyanate de potassium (Thorpe).

Chromosulfocyanate de plomb (^{1049, 1050}). — On l'a obtenu en traitant le sel correspondant de potassium par du sous-acétate de plomb; c'est un précipité rouge rosé qui peu à peu passe au jaune; ce même précipité lavé à l'eau froide perd du sulfocyanate de plomb et donne d'abord une poudre jaune, puis une poudre orangé.

Siliciure de plomb. — Il n'a pas été obtenu jusqu'ici par réaction directe des deux éléments, en les fondant soit sous une couche de cryolithe (¹⁰⁷³), soit dans un courant d'hydrogène (¹⁰⁸⁴). Si l'on chauffe presque à la fusion du verre, on obtient un alliage que les acides dissolvent en laissant un peu de silice. Le plomb dissout le silicium au-dessus de 1200° (¹¹⁷⁰), mais ne donne pas de siliciure (Moissan et Siemens).

Fuosilicates de plomb $\text{Si F}^2, \text{Pb F}^2, \text{n H}^2\text{O}$. — La neutralisation de l'acide fluosilicique par l'oxyde de plomb fournit, après évaporation, une gomme transparente, soluble dans l'eau (Berzélius), mais la concentration peut donner deux hydrates différents (¹⁰⁵⁸).

a) $\text{Si F}^2, \text{Pb F}^2, 2 \text{H}^2\text{O}$. — Prismes courts monocliniques qui résistent assez peu à la chaleur; avant 300° ils perdent de l'eau, du fluorure de silicium et laissent un résidu fixe de fluorure Pb F^2 (Marignac) (¹⁰⁵⁸).

b) $\text{Si F}^2, \text{Pb F}^2, 4 \text{H}^2\text{O}$. — Tablettes monocliniques assez volumineuses, fondant au-dessous de 100° en se décomposant en partie en eau et fluorure de silicium et totalement au rouge sombre en donnant du fluorure de plomb.

Silicate de plomb. — Il s'obtient soit en précipitant le fuosilicate de plomb par l'ammoniaque, soit en fondant ensemble de la silice avec de l'oxyde de plomb, ce qui donne un verre jaune; avec le minium, le verre obtenu, quoique ayant la même composition, peut être diversement coloré: en jaune, en rouge brun ou en noir (Elsner) (¹⁰⁸⁵). Il est décomposé par les sels de radium et coloré en noir (Pb S) et en violet (sel de Mn) (¹⁰⁶⁰). La fusibilité et les propriétés (Faraday) (¹⁰⁸⁶) des verres obtenus

29-1500-1899. — (¹⁰⁴⁸) GRISSOM et THORPE. *Am. Chem. J.* **10**-229-1888. — (¹⁰⁴⁹) RÖSLER. *J. prakt. Chem.* **102**-317-1867. — (¹⁰⁶⁰) CLAESSEN. *J. prakt. Chem.* **96**-349-1865. — (¹⁰⁸¹) DIXON. *J. Chem. Soc.* **83**-84-1903. — (¹⁰⁸²) DORAN. *J. Chem. Soc.* **69**-324-1896. — (¹⁰⁸³) BERZÉLIUS. *An. Ph. Chem. Pogg.* **1**-220-1824. — (¹⁰⁸⁴) WINKLER. *J. prakt. Chem.* **91**-193-1864. — (¹⁰⁸⁵) ELSNER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **415**-508-1862. — (¹⁰⁸⁶) FARADAY. *An. Ph. Chem. Pogg.*

varient avec la teneur relative de silice et d'oxyde de plomb, et ces divers silicates associés aux silicates alcalins ou métalliques entrent dans la composition du cristal, du strass et des vernis de poteries ⁽¹⁰⁵⁷⁾ qui ne sont pas tous sans danger en raison du plomb qu'ils renferment.

Simmonds ^(1037^a) a étudié l'action de l'hydrogène sur les silicates de plomb (et d'autres métaux) et en a déduit la constitution de ces corps.

Silicoborate de plomb. — Verre mixte jaunâtre, assez difficilement fusible, obtenu au moyen de l'oxyde de plomb, de la silice et de l'anhydride borique (Faraday).

Fluotitanate de plomb ⁽¹⁰⁵⁹⁾. — Petits cristaux incolores solubles dans l'eau sans décomposition, de saveur aigrelette, puis douce, agréable et astringente (Berzélius).

Alliages de plomb et d'étain ^(911^a). — Ces deux métaux s'unissent en toutes proportions. Les produits obtenus sont plus blancs que l'étain et plus durs que lui; le plus tenace de tous est $PbSn^5$; la formation de ces alliages donne lieu, suivant les proportions, à des contractions ou à des dilatations, comme cela résulte de l'étude de leur densité ⁽³¹⁷⁾. Parmi ces alliages, quelques-uns sont utilisés, par exemple la soudure des ferblantiers, qui est formée de parties égales de chaque métal; la soudure des plombiers, qui contient 66 % de plomb; le métal pour la vaisselle et la robinetterie, qui renferme 8 % de plomb et celui qui est employé dans la fabrication d'objets d'ameublement, qui contient 20 % de plomb. L'alliage à potée d'étain se compose de 4 à 5 parties de plomb pour une d'étain; très oxydable il brûle comme de l'amadou et est employé pour vernir les poteries. Le dosage de ces alliages a été étudié par Hollard et Bertiaux ^(317^a).

La courbe de fusibilité a été étudiée par Kuppfer ^(1069^a); l'eutectique correspondant à $PbSn^3$ fond à 186° ^(920^a).

Alliages de plomb, d'étain et de bismuth. — Ces alliages de plomb et de bismuth ont été étudiés par Riche ⁽³¹⁷⁾, ceux des trois métaux par Charpy ⁽³¹⁸⁾ au point de vue de leur fusibilité et de leur constitution. L'eutectique ternaire se solidifie à 96° et contient % Pb : 52; Sn : 15,5; Bi : 52,5. Sheper ⁽³¹⁹⁾, utilisant la méthode de Bancroft ⁽³²⁰⁾, déjà utilisée par Brown ⁽³²¹⁾, a montré que l'étain cristallise pur dans cet alliage, que le bismuth cristallise avec 4 % de plomb, et que le plomb cristallise avec 5 % de bismuth; il n'y a donc pas de composé des trois métaux; quant à l'étain ainsi cristallisé, il a une densité anormale : 8 au lieu de 7,5; en outre, le plomb et le bismuth forment deux séries de solutions avec contraction.

18-568-1850. — ⁽¹⁰⁵⁷⁾ THORPE et SIMMONDS. J. Chem. Soc. 79-791. — ^(1057^a) SIMMONDS-Chem. N. 83-1448-1905; B. Soc. Ch. (5)-32-840-1904. — ⁽¹⁰⁶³⁾ MARIENAC. An. Min. (5)-15; 251-1859. — ⁽¹⁰⁵⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-5-1825. — ^(1069^a) KUPFFER. An. Ch. Ph.

Chlorures de plomb et de cæsium. — Ils s'obtiennent par dissolution du chlorure PbCl^2 dans des liqueurs bouillantes du chlorure alcalin (¹⁰⁶¹), et la teneur en chlorure de cæsium des sels doubles obtenus varie avec la concentration du sel alcalin dans la liqueur; les sels connus sont : $\text{PbCl}^2, 4\text{CsCl}$, en aiguilles blanches, $\text{PbCl}^2, \text{CsCl}$, jaune pâle, $2\text{PbCl}^2, \text{CsCl}$, aiguilles blanches, $\text{PbCl}^2, 2\text{CsCl}$.

La faible solubilité de ces sels doubles permet de séparer par l'action du nitrate de plomb (¹⁰⁶²) et du chlore, le cæsium de ses solutions salines aqueuses, mais le potassium accompagne le cæsium.

Bromures de plomb et de cæsium. — Ils s'obtiennent exactement de la même façon et dans les mêmes conditions; il y a trois bromures correspondant aux trois chlorures, et, en outre, le composé PbBr^2 . Le bromure de cæsium est dimorphe : jaune orangé dans un cas, blanc dans l'autre, et la première forme s'obtient en chauffant la seconde à 140° (¹⁰⁶¹).

Iodure de plomb et de cæsium. — Le mélange des iodures de plomb et de cæsium ne donne qu'un seul sel double de formule PbI^2, CsI .

Sulfocyanates de plomb et de cæsium $(\text{SC.Az})^2\text{PbCs}^2$ (^{1066a}). Ce sont des prismes clinorhombiques décomposables par l'eau.

Chlorure, bromure, iodure de plomb et de rubidium (¹⁰⁶⁵). — Ils s'obtiennent par réaction des constituants en solution aqueuse bouillante et cristallisent à froid; ils sont incolores à l'exception du sel iodé qui est jaune pâle; ces corps ont respectivement pour formule : $2\text{PbCl}^2, \text{RbCl}$, $2\text{PbBr}^2, \text{RbBr}$, $\text{PbI}^2, \text{RbI}, 2\text{H}^2\text{O}$, et leur existence est conforme à la règle de Remsen.

— $\text{PbCl}^2, 2\text{RbCl}$ (¹⁰⁶⁴). — Ce composé, très semblable au sel correspondant ammoniacal, a la même formule et se prépare comme lui (¹⁰⁶⁶), en ajoutant du chlorure de rubidium à une liqueur chlorhydrique de chlorure de plomb saturée de chlore. Le rendement est presque intégral, et le produit est une poudre jaune cristalline qui est décomposée par l'ammoniaque aqueuse en bioxyde de plomb et chlorure de rubidium. Par l'acide sulfurique concentré, il donne une huile jaune qui est le tétrachlorure de plomb de Friedrich. Avec l'acide étendu, il est décomposé en chlore et sulfate de plomb; par la fusion en chlore et chlorure de plomb et de rubidium $\text{PbCl}^2, 2\text{RbCl}$. On a cherché à utiliser ce composé pour séparer quantitativement le potassium du rubidium (¹⁰⁶⁵⁻¹⁰⁶⁶) en se basant sur les différences qu'il présente avec le sel analogue de potassium, en particulier une plus grande stabilité; on ne parvient qu'à purifier le rubidium contenant 2 à 5 % de potassium; pour cela, on le transforme

(2) 40-285-1829. — (¹⁰⁶⁰) BERTHELOT, C. R. 133-659-1901. — (¹⁰⁶¹) WELLS, Z. anorg. Chem. 3-193-1892. — (¹⁰⁶²) WELLS, B. Soc. Ch. (5)-26-1054-1901; Am. Chem. J. 26-265-1901. — (¹⁰⁶³) WELLS, Z. anorg. Chem. 4-555-1894. — (¹⁰⁶⁴) ERDMANN et KETNER, B. Soc. Ch. (5)-48-616-1897. —

en PbCl^2 , 2RbCl qui cristallise et qu'on décompose par la chaleur: puis on reprend par l'eau, et on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré.

Alliage de plomb et de potassium ^(914 a). — Le plomb s'unit, à sa température de fusion, au potassium en donnant un alliage facilement fusible que l'on obtient également en fondant de la litharge avec le bitartrate de potassium. Cet alliage est lentement attaqué par l'eau ⁽¹⁰⁶⁷⁾, mais plus rapidement par l'eau acidulée; il est utilisé en chimie organique pour obtenir les composés organo-plombiques par réaction avec les iodures. On obtient l'alliage K^2Pb^2 cristallisé en dissolvant du plomb dans le potassammonium et lavant avec l'ammoniac liquide qui enlève l'amidure de potassium formé (Joannis) ⁽¹⁰⁶⁸⁾.

Chlorures de plomb et de potassium. a) $\text{PbCl}^2, \text{KCl}$ ⁽¹⁰⁶⁹⁾. — Ce sel a été obtenu par la réaction du chlorure de plomb sur le nitrate de potassium. Il se fait d'abord un précipité qui se redissout à chaud puis, à froid, dépose sous forme d'aiguilles blanches anhydres, le produit PbKCl^2 (chloroplombite de potassium); son hydrate à $5/2\text{H}^2\text{O}$ s'obtient de la même manière ⁽¹⁰⁷⁰⁾. Le fluorure de plomb se dissout à chaud, mais en faible quantité dans le fluorure de potassium, et il est vraisemblable qu'il se forme un fluorure double.

b) $\text{PbCl}^2, 2\text{KCl}$ ⁽¹⁰⁷¹⁾. — On l'obtient comme le sel d'ammonium ⁽¹⁰⁷²⁾. Il se décompose très facilement par l'eau, par l'acide chlorhydrique étendu, par l'ammoniaque, ou même par l'alcool qui est oxydé et transformé en aldéhyde.

Bromures de plomb et de potassium. a) $\text{PbBr}^2, \text{KBr}, \text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en ajoutant goutte à goutte une solution saturée à 20° d'azotate de plomb à une solution saturée à 20° de bromure de potassium et en agitant. Le bromure de plomb formé se redissout, et après quelques jours des cristaux se déposent ⁽¹⁰⁶⁹⁾; on les obtient également en ajoutant, au même bromure, des quantités décroissantes d'iodure ou des quantités croissantes de bromure de plomb ^(1073 à 1074, 1070). Si l'iodure est en quantité notable, on obtient le composé indiqué; s'il est en plus petite quantité, on prépare le suivant.

b) $\text{PbBr}^2, 2\text{KBr}$ ⁽¹⁰⁷⁰⁾. — Il s'obtient encore en traitant une solution concentrée d'azotate par un excès de bromure de potassium, filtrant et évaporant. Petits octaèdres très solubles dans l'eau et décomposés en liqueur étendue en donnant le bromure PbBr^2 (Löwig).

Wells ⁽¹⁰⁷⁰⁾ a, en outre, obtenu les bromures :



⁽¹⁰⁶⁹⁾ ERDMANN. *Ar. der Pharm.* **232**-25-1894. — ⁽¹⁰⁶⁶⁾ FRIEDRICH. *Monatsh. Chem.* **14**-505-1893. — ⁽¹⁰⁶⁷⁾ SÉRULLAS. *Ann. Ch. Ph.* (2) **24**-200-1822. — ⁽¹⁰⁶⁸⁾ JOANNIS. *C. R.* **144**-585-1892. — ⁽¹⁰⁶⁹⁾ HERTY. *Am. Chem. J.* **14**-107-1892. — ⁽¹⁰⁷⁰⁾ WELLS. *Z. anorg. Chem.* **3**-195-1892. — ⁽¹⁰⁷¹⁾ NIKOLU-

IODURES DE PLOMB ET DE POTASSIUM

La question des iodures doubles de plomb et de potassium a été très discutée: Wells⁽¹⁰⁷⁰⁾ et Herty⁽¹⁰⁷⁵⁻¹⁰⁷⁶⁾ ont prétendu qu'il n'y a qu'un seul sel de ce genre, à savoir: $\text{PbI}^2, \text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$, et que tous ceux qu'on a décrits jusqu'ici^(1077, 1078): $\text{PbI}^2, 4\text{KI}$ (Boullay)⁽¹⁰⁷⁹⁾, $\text{PbI}^2, 2\text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{PbI}^2, 2\text{KI}, 4\text{H}^2\text{O}$ (Ditte)⁽¹⁰⁸⁰⁾, $5\text{PbI}^2, 4\text{KI}, 6\text{H}^2\text{O}$ (Berthelot)^(1081, 1082), $5\text{PbI}^2, 4\text{KI}$ ⁽¹⁰⁷⁸⁾ (Field), $\text{PbI}^2, 2\text{KI}, 2,5\text{H}^2\text{O}$ ^(1083, 1084), ne sont que des mélanges du seul composé défini avec de l'iodure de potassium en excès. Toutefois, les affirmations de Herty relatives aux dérivés halogénés mixtes du plomb ($\text{PbClBr}\dots$) ayant été reconnues inexactes par Thomas, il y a lieu de n'accepter, encore ce jugement que sous réserves.

a) $\text{PbI}^2, 5\text{KI}$. — Obtenu par Boullay⁽¹⁰⁷⁹⁾ (qui l'écrivait, en dépit des analyses: $\text{PbI}^2, 4\text{KI}$) en cristaux soyeux jaunâtres par le nitrate de plomb et l'iodure de potassium en excès, ou par l'iodure de potassium et le composé PbI^2, KI .

b) $\text{PbI}^2, 2\text{KI}$. — Il a été préparé également par Boullay (sous la formule $5\text{PbI}^2, 6\text{KI}$) en concentrant les eaux mères du précédent, sous forme de prismes jaunes.

L'hydrate à $2,5\text{H}^2\text{O}$ a été utilisé par Schreinemackers à des expériences de physico-chimie, mais l'auteur, après la remarque de Talmadge, indique que le sel dont il s'est servi est celui de Herty.

L'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$ (Ditte) se dépose en belles aiguilles brillantes quand on traite par l'iodure de plomb une liqueur d'iodure de potassium. Si on les chauffe, elles perdent de l'eau et deviennent d'un jaune d'or⁽¹⁰⁸⁵⁾.

c) $5\text{PbI}^2, 4\text{KI}$ (Field). — Il a été obtenu par l'action d'une dissolution d'iodure de potassium sur l'un quelconque des sels halogénés du plomb, par exemple, en prenant 75 cm^3 d'eau, 50 gr. KI et 1 gr. de sel de plomb.

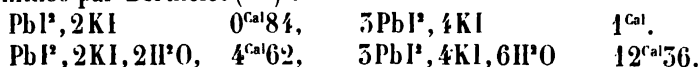
d) $\text{PbI}^2, 2\text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$. — Il a été décrit et obtenu pour la première fois par Herty, qui ajoute une solution bouillante de 15 gr. d'iodure de potassium dans 15 cm^3 d'eau à une solution froide d'azotate de plomb (1 gr. pour 15 cm^3) agitant et refroidissant. A froid, il se dépose des aiguilles blanches soyeuses, que l'eau ainsi que l'alcool décomposent; Schreinemackers a montré que les solutions aqueuses sont stables entre 144° et 205° ; en deçà et au delà, il y a décomposition avec dépôt d'iodure de plomb dans le premier cas, et d'iodure alcalin dans le second.

Par dissolution de molécules en nombre égal des iodures de plomb et

JINE. J. Soc. Ch. russe 7-207-1885; Ber. Chem. Gesell. 18-370 Ref. 1885. —⁽¹⁰⁷²⁾ FRIEDRICH. Monatsh. Chem. 14-505-1893. —⁽¹⁰⁷³⁾ HERTY. Am. Chem. J. 15-357-1895. —⁽¹⁰⁷⁴⁾ WELLS. Am. J. Sc. 45-121. —⁽¹⁰⁷⁵⁾ REMSEN. Am. Chem. J. 14-81-182-1892. —⁽¹⁰⁷⁶⁾ HERTY. Am. Chem. J. 18-290-1896. —^(1076 a) FIELD. J. Chem. Soc. 63-540. —⁽¹⁰⁷⁷⁾ MOSNIER. Ber. Chem. Gesell. 28-221 Ref. 1895. —⁽¹⁰⁷⁹⁾ BOULLAY. An. Ch. Ph. (2)-34-570-1827. —⁽¹⁰⁸⁰⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (5)-24-226-1881. —⁽¹⁰⁸¹⁾ BERTHELOT. C. R. 95-952-1882. —⁽¹⁰⁸²⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-29-289-1885. —⁽¹⁰⁸³⁾ SCHREINEMACKERS. Z. ph. Chem. 9-57-1892; 10-467-1892. —⁽¹⁰⁸⁴⁾ TALMADGE. B. Soc. Ch. (5)-18-1067-1897. —⁽¹⁰⁸⁵⁾ DITTE. C. R. 92-154-1881. —⁽¹⁰⁸⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 95-952-

de potassium, Boullay avait admis l'existence en solution du composé PbI^2, KI .

La chaleur de formation des iodures de plomb et de potassium a été déterminée par Berthelot ⁽¹⁰⁸⁶⁾ :



Plombite de potassium. — L'oxyde de plomb se dissout dans la potasse en donnant une liqueur jaune incristallisable, que l'on a considérée comme une solution de plombite de potassium. Celle-ci donne, avec une solution potassique de sesquioxyde de chrome, le composé $Cr^2O^3.PbO$ (Chancel) ^(1086 a). L'électrolyse de la solution alcaline d'oxyde de plomb donne sur les métaux un dépôt adhérent de peroxyde à l'anode.

Métaplobates de potassium. — $PbO^5K^2, 3H^2O$. — Ce composé s'obtient sous forme de cristaux volumineux octaédriques (et non pas rhomboédriques) (Frény), en dissolvant dans la potasse aqueuse fondue, du bioxyde de plomb et en laissant refroidir jusqu'à ce que la liqueur surnageante ne donne plus de bioxyde de plomb par l'acide nitrique. Il est soluble dans les alcalis bouillants et décomposé par l'eau; sa solution alcaline ne précipite pas de leurs solutions alcalines les oxydes des métaux solubles dans les alcalis (comme SnO^2, Al^2O^3, ZnO); seul l'oxyde PbO précipite à l'ébullition.

Belluci et Parravano admettent pour ce sel la formule $Pb(OH)^6K^2$, analogue à celles des stannates et platinates et l'existence de l'ion $Pb(OH)^6$. Ce plombate donne, avec la solution alcaline d'oxyde de plomb, le composé $Pb(OH)^6Pb$ que Seidel représentait par $Pb^2O^5, 3H^2O$ ^(381 a).

En chauffant à l'air une solution de protoxyde PbO dans la potasse hydratée fondue, on obtient un composé qui a la composition PbO^5K^2 (métaplobate) ou $Pb^2O^8K^2$ ($5PbO^2, 2K^2O$) en feuilles hexagonales que l'eau dissocie complètement en précipitant du bioxyde de plomb ⁽⁶⁰⁶⁾.

Perchlorate de plomb et de potassium $7Cl^2O^8Pb, Cl^2O^8K^2, 7PbO, 21H^2O$. — Cristaux rhombiques obtenus accidentellement par Marignac ⁽¹⁰⁸⁷⁾.!

Hyposulfite de plomb et potassium $S^2O^5Pb, S^2O^5K^2, 2H^2O$. — Aiguilles soyeuses qui se forment quand on dissout le sel de plomb dans la solution du sel de potassium; il est décomposé par l'eau, ne précipite pas par les sulfates et est dédoublé en soufre, sulfures et sulfates par la chaleur (Rammelsberg) ⁽¹⁰⁸⁸⁾.

Sulfate de plomb et potassium. — Il est obtenu en précipitant l'acétate de plomb ou le nitrate par le sulfate de potassium ou en fondant ensemble les deux sulfates ^(1088 a); il est décomposé par l'eau. La for-

1882. — ^(1086 a) CHANCEL C.-R. **43**-927-1856. — ⁽¹⁰⁸⁷⁾ MARIIGNAC. Jahresh. 400-1855. — ⁽¹⁰⁸⁸⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-512-1842. — ^(1088 a) BECQUEREL. C. R. **63**-1-

mation de ce sel explique les dosages trop élevés de plomb en présence de la potasse (¹⁰⁸⁹).

Azotites de plomb et de potassium. — Ils ont été obtenus soit par le mélange des solutions d'azotate ou d'acétate de plomb et de nitrite de potassium, ce dernier étant en excès; soit par l'action de l'air et du bioxyde d'azote sur une liqueur alcaline d'azotate de plomb (Hayes). On a décrit :

- a) $Az^2O^4Pb, 2AzO^2K, 11H^2O$ en prismes rhomboïdaux d'un jaune brun.
 b) $2(Az^2O^4Pb), 5AzO^2K, 52H^2O$ en prismes orthorhombiques d'un jaune orangé.

Nitrosonitrate de plomb et de potassium $4Az^2O^2, 2Az^2O^2, 5PbO, 5K^2O, 5H^2O$ ou $Az^2O^4Pb, Az^2O^4K^2, 11H^2O$. — Il s'obtient par la réaction d'un grand excès de nitrite de potassium sur l'azotate de plomb (Lang), ou par l'action de l'air et du bioxyde d'azote sur une liqueur potassique de nitrate de potassium (Hayes). Longs prismes jaune orangé déshydratés à 100°, décomposés au delà, et donnant, avec un peu de nitrite de potassium, un autre sel beaucoup moins soluble (Lang) (¹⁰⁹⁵).

Phosphate de plomb et de potassium $P^2O^4K^2Pb^2$. — On le prépare en dissolvant l'oxyde de plomb ou son carbonate dans le phosphate alcalin fondu; il forme des aiguilles cristallines (¹⁰⁹⁵).

Iodocarbonate de plomb et potassium basique $2PbI^2, 2PbO, 5CO^2K^2, 2H^2O$ (¹⁰⁹⁶). — Il se produit en beaux cristaux quand on ajoute du carbonate de potassium à une solution d'iode de potassium contenant du bioxyde de plomb avec mise en liberté d'iode.

Carbonate de plomb et de potassium, $CO^2K^2, 2CO^2Pb$ (¹⁰⁹⁶). — Poudre cristalline qui se forme comme ci-dessus, mais en employant un excès de bicarbonate de potassium, ou bien en traitant par ce réactif le sel précédent.

Sulfocyanates de plomb et de potassium. — Wells (^{1146a}) a obtenu deux sels différents $(SCAz)^2PbK$ en cristaux blancs et $(SCAz)^2PbK^2, 2H^2O$ en prismes.

CHLORURES DE PLOMB ET D'AMMONIUM

a) DÉRIVÉS DU CHLORURE PLOMBEUX. — Par l'action du chlorure de plomb sur une solution de sel ammoniac bouillante, mais plus ou moins concentrée, ou par l'action de l'oxyde de plomb sur une liqueur chaude et concentrée de chlorure d'ammonium (1 partie pour 1 d'eau) (¹⁰⁹⁷), on

1866. — (¹⁰⁸⁹) MALLET. J. Chem. Soc. 7-216. — (¹⁰⁹⁰ a) BELTON. Chem. N. 91-191-1905. — (¹⁰⁹⁰) STROMMEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 96-218-1855. — (¹⁰⁹¹) FISHER. An. Ph. Chem. Pogg. 74-115-1848. — (¹⁰⁹⁵) LANG. B. Soc. Ch. (1)-5-77-1863. — (¹⁰⁹⁴) PRZIBILLA. Z. anorg. Chem. 15-419-1897. — (¹⁰⁹⁵) OUVRARD. C. R. 110-1535-1890. — (¹⁰⁹⁶) DITTE. C. R. 94-1180 et 1510-1882. — (¹⁰⁹⁷) G. ANDRÉ. C. R. 96-475 et 1502-1885. — (¹⁰⁹⁸) RANDALL. Am. Chem. J.

obtient une série nombreuse de composés cristallisés auxquels l'analyse donne pour formule :

$\text{PbCl}^2, 9\text{AzH}^4\text{Cl}, 11/2\text{H}^2\text{O}$. — Poudre cristalline décomposée par l'eau.

$2\text{PbCl}^2, 11\text{AzH}^4\text{Cl}, 51/2\text{H}^2\text{O}$. — Feuilletts brillants

$\text{PbCl}^2, 9\text{AzH}^4\text{Cl}, 21/2\text{H}^2\text{O}$; $\text{PbCl}^2, 18\text{AzH}^4\text{Cl}, 4\text{H}^2\text{O}$; $\text{PbCl}^2, 10\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$; $\text{PbCl}^2, 6\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$ et $4\text{PbCl}^2, 2\text{AzH}^4\text{Cl}, 6\text{H}^2\text{O}$ à côté de l'oxychlorure $\text{PbCl}^2, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$. Mais il semble que quelques-uns de ces composés soient des mélanges et qu'il faille en réduire le nombre : les deux seuls chlorures (^{1098, 1099}) dont l'existence soit certaine, et elle est d'ailleurs conforme à la loi donnée par Remsen (¹¹⁰⁰), sont :

— $2\text{PbCl}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$. — Prismes clinorhombiques, dissociés par l'eau, décomposés par les acides et les alcalis.

— $\text{PbCl}^2, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$. — Lamelles irisées du système quadratique.

On les obtient en dissolvant le chlorure de plomb dans le chlorure d'ammonium à chaud et laissant refroidir; il faut avoir soin, avant de les analyser, de les laver avec une liqueur faible de sel ammoniacal, où ils sont peu solubles (¹¹⁰²).

b) DÉRIVÉS DU CHLORURE PLOMBIQUE. — Le tétrachlorure se combine au sel ammoniac en donnant le composé $\text{PbCl}^4, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$ (^{1104, 1105}); le rendement obtenu en faisant une liqueur chlorhydrique formée de $2\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{PbCl}^2$ et saturant de chlore est de 65 % (¹¹⁰⁵); en dissolvant du bioxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique concentré pour avoir le tétrachlorure PbCl^4 , et lui ajoutant du chlorure d'ammonium et un excès d'acide le rendement s'élève à 70 % (¹¹⁰⁶). Mais il est intégral quand on emploie une solution de chlorure plombeux dans l'acide chlorhydrique et qu'on oxyde par du persulfate d'ammoniaque en poudre (¹¹⁰⁷). Petits cristaux jaunes qu'on sèche à 70°-80°, solubles dans l'eau froide, décomposés par l'eau chaude et à sec dès 120°; ils sont employés comme agent de chloruration en chimie organique (¹¹⁰⁷).

Bromures de plomb et d'ammonium. — En dissolvant le bromure PbBr^2 dans le bromure d'ammonium, on a obtenu le composé $7\text{PbBr}^2, 12\text{AzH}^4\text{Br}, 7\text{H}^2\text{O}$, puis, par concentration de la liqueur, $2\text{PbBr}^2, 14\text{AzH}^4\text{Br}, 5\text{H}^2\text{O}$, tandis que la dissolution de l'oxyde a donné une liqueur d'où se dépose le sel double, $\text{PbBr}^2, 6\text{AzH}^4\text{Br}, \text{H}^2\text{O}$ que l'eau froide décompose en oxybromure (¹⁰⁹⁷); mais il semble bien que cette complexité doive être attribuée à l'existence de mélanges, et qu'il n'y a que deux bromures doubles obtenus par dissolution dans l'eau des deux constituants (¹¹⁰⁹) :

$2\text{PbBr}^2, \text{AzH}^4\text{Br}$, en aiguilles blanches.

15-494-1895. — (¹⁰⁹⁸) FONZES-DIACON. B. Soc. Ch. (3)-17-346-1897. — (¹¹⁰⁰) REMSEN. Am. Chem. J. 11-291-1889. — (¹¹⁰¹) TOMMASI. B. Soc. Ch. (2)-17-337-1872. — (¹¹⁰²) DITTE. C. R. 92-1343-1881. — (¹¹⁰⁴) CLASSEN et ZAHORSKI. Z. anorg. Chem. 4-102-1893. — (¹¹⁰⁵) FRIEDRICH. Monatsh. Chem. 14-505-1893; Ber. Chem. Gesell. 26-1454-1893. — (¹¹⁰⁶) SEYEWETZ et TRAWITZ. B. Soc. Ch. (3)-29-455-1903. — (¹¹⁰⁷) SEYEWETZ et BIOT. B. Soc. Ch. (3)-29-183 221-260-1905.

$\text{PbBr}^2, 2\text{AzH}^4\text{Br}$, en lamelles irisées rappelant l'acide borique; ces combinaisons correspondent aux produits chlorés.

Iodures de plomb et d'ammonium. — Avec l'iodure d'ammonium et l'iodure de plomb, on a pu obtenir quelques composés cristallisés parmi lesquels :

$\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{I}, 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹⁰²⁾; $5\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}$ ⁽¹¹¹⁰⁾ et $5\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}, 6\text{H}^2\text{O}$ ^(1111, 1102). Fonzes-Diacon pense qu'il n'existe qu'un seul composé défini de cette nature qui est $5\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}, 6\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁰⁹⁹⁾, longues aiguilles jaunes dissociables par l'eau; cette manière de voir, confirmée par une partie des résultats antérieurs, n'est pas celle de Herty ⁽¹¹¹²⁾, pour qui le seul représentant de la série est $\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{I}, 2\text{H}^2\text{O}$.

SELS DE PLOMB ET D'AMMONIUM A HALOGÈNES MIXTES ⁽¹⁰⁹⁹⁾

Ils s'obtiennent en associant de diverses manières les sels de plomb PbX^2 aux sels ammoniacaux à halogène différent AzH^4X .

a) $2\text{PbCl}^2, \text{AzH}^4\text{Br}$. Cristaux prismatiques clinorhombiques.

b) $\text{PbCl}^2, 2\text{AzH}^4\text{Br}, 4\text{H}^2\text{O}$. Cristaux analogues à $\text{PbI}^2, 2\text{KI}, 4\text{H}^2\text{O}$ (Ditte), ou $\text{PbI}^2, 2\text{NaI}, 4\text{H}^2\text{O}$ (Mosnier) ⁽¹¹¹¹⁾.

c) $2\text{PbBr}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$. Lamelles irisées formées de tables quadratiques nacrées, onctueuses au toucher.

d) $\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$. Petites aiguilles jaunâtres clinorhombiques, dont la composition n'est pas la même que celle d'un corps $\text{PbI}^2, 5\text{AzH}^4\text{Cl}$, obtenu antérieurement par plusieurs auteurs, par l'action d'un mélange d'iodure de potassium et de sel ammoniac sur l'acétate de plomb (Wolckel) ou de l'iodure de plomb sur le sel ammoniac ⁽¹¹¹⁴⁾, et qui n'a pu être reproduit, pas plus que $\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹¹¹⁵⁾.

e) $\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{Br}, \text{H}^2\text{O}$. Longues aiguilles jaunes clinorhombiques (obtenues par $\text{AzH}^4\text{Br} + \text{PbI}^2$), qui perdent leur eau en devenant jaune d'or et se réhydratent facilement; décomposées par l'eau en formant l'iodure PbI^2 .

f) $2\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{Br}$. Lamelles quadratiques décomposées par la lumière, par l'eau, les alcalis et les acides forts.

g) $\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$. Obtenu en dissolvant le composé $5\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}, 6\text{H}^2\text{O}$ dans le sel ammoniac.

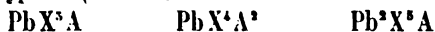
h) $\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{Br}, 2\text{H}^2\text{O}$. Obtenu de même avec le bromure d'ammonium.

Ces deux derniers sels, g et h, dissous dans l'iodure d'ammonium, régénèrent l'iodure de plomb et d'ammonium.

Au cours de ces réactions, dans plusieurs cas, l'emploi de sel à halogènes différents, a donné des combinaisons halogénées mixtes du plomb, par exemple : $3\text{PbClI}, \text{H}^2\text{O}$ (par AzH^4Cl et PbI^2) ⁽¹¹¹³⁾; PbFCl (Berzélius)

— ⁽¹¹¹⁰⁾ FIELD. J. Chem. Soc. 63-540. — ⁽¹¹¹¹⁾ MOSNIER. C. R. 120-444-1895; An. Ch. Ph. (7). 42-174-1897. — ⁽¹¹¹²⁾ HERTY. Am. Chem. J. 18-290-1896. — ⁽¹¹¹⁴⁾ WÖLCKEL. An. Ph. Chem. Pogg. 62-252-1844. — ⁽¹¹¹⁵⁾ POGGIALE. C. R. 20-1180-1845. — ⁽¹¹¹⁷⁾ RAMSEN. Ann.

(par PbF^2 et AzH^4Cl) ; PbFBr (par PbF^2 et AzH^4Br) ⁽¹¹¹⁵⁾. Avec le fluorure d'ammonium et les sels halogénés non fluorés du plomb, on n'a obtenu aucun corps différent de ceux qui sont mentionnés, et que Fonzes-Diacon a ramené à trois types : ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I ou mixte et $\text{A} = \text{métal alcalin}$).



sels alcalins d'acides halogéno-plombeux dont un existe : PbI^4H^3 (Lassaigne). Leurs hydrates confirment la loi de Remsen ⁽¹¹¹⁷⁾.

Thiosulfate de plomb et d'ammonium $\text{S}^2\text{O}^5\text{Pb}, 2\text{S}^2\text{O}^5(\text{AzH}^3)^2, 5\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en dissolvant, dans le sel ammoniacal, le sel de plomb, sous forme de cristaux rhombiques solubles dans l'eau et décomposés par elle en donnant du sulfure PbS (Rammelsberg) ⁽¹⁰⁸⁸⁾.

Sulfate de plomb et d'ammonium $\text{SO}^4\text{Pb}, \text{SO}^4(\text{AzH}^3)^2$. — Le sel d'ammonium ayant dissous à l'ébullition du sulfate de plomb, le liquide dépose à froid le sel double en petits cristaux transparents auxquels l'eau enlève du sulfate d'ammonium et que la calcination décompose en sulfite d'ammonium et oxyde de plomb ⁽¹¹¹⁹⁾.

Alliages de plomb et de sodium ^(911 a). — Ces corps, qu'on obtient par addition de sodium dans le plomb fondu, sont cristallisés ; leur poids spécifique dépasse notablement les prévisions, puisque, par exemple, l'alliage à 10 % de sodium a pour densité 6,91 au lieu de 5,6 et ainsi des autres à 19,1 et 31,7 % de sodium : ces alliages décomposent l'eau d'autant plus facilement qu'ils sont plus riches en sodium ^(1120 a) (Tammann) ^(1120 b). Vautin a préparé ces alliages par électrolyse du chlorure de sodium fondu avec une cathode en plomb ^(1120 c). L'action du plomb sur le sodammonium donne un alliage PbNa^2 , pulvérulent gris bleu et de l'amidure AzH^3Na qu'on élimine par lavage à l'ammoniac liquide ⁽¹¹²¹⁾ : il est facilement décomposé par l'eau. Par le même procédé, on obtient aussi le composé $\text{Pb}^2\text{Na}, 2\text{AzH}^3$ (Joannis) ⁽¹¹²²⁾.

Chlorures de plomb et de sodium. — La combinaison du chlorure de plomb et du chlorure de sodium a été obtenue par action galvanique (Becquerel) et la combinaison avec le tétrachlorure PbCl^4 a pour formule $\text{PbCl}^4, 9\text{NaCl}$ ⁽¹¹²³⁾. Cette dernière combinaison, préparée en 1850 par Sobrero et Selmi en saturant de chlore une solution de chlorure de sodium additionnée de chlorure de plomb PbCl^2 , a établi l'existence du tétrachlorure.

Bromure de plomb et de sodium $\text{PbBr}^2, 2\text{NaBr}$. — Cristaux prismatiques, obtenus comme ceux de potassium (Löwig).

Chem. J. 11-201-1880 ; 14-81-1892. — ⁽¹¹¹⁹⁾ WÖHLER et LITTON. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-126-1842. — ⁽¹¹²⁰⁾ GREEN et WAHL. Chem. N. 62-314-1890. — ^(1120 a) SACK. Z. anorg. Chem. 34-286-1905. — ^(1120 b) TAMMANN, Z. ph. Chem. 3-441-1889. — ^(1120 c) VAUTIN. Soc. of chem. ind. 1894, p. 448. — ⁽¹¹²¹⁾ JOANNIS. C. R. 114-585-1892. — ⁽¹¹²²⁾ JOANNIS. B. Soc. Ch. (3)-7-

Iodures de plomb et de sodium. — a) $PbI^2.NaI$. Il se forme par combinaison en liqueur très concentrée des deux constituants ⁽¹¹²¹⁾ en aiguilles jaunes, extrêmement solubles dans l'eau, difficiles à purifier ⁽¹¹²⁵⁾; elles rougissent quand on les chauffe.

b) $PbI^2, 2NaI$. — Il a été obtenu par Ditte ⁽¹¹²⁾ en dissolvant l'iodure PbI^2 , à refus dans l'iodure de sodium et laissant refroidir. Mosnier ⁽¹¹¹⁾ a préparé un hydrate à $4H^2O$. On connaît un hydrate à $6H^2O$.

c) $PbI^2, 4NaI$. — Il a été obtenu par Poggiale ⁽¹¹²⁴⁾.

Métaplombates de sodium (acide et neutre) ⁽⁵⁸⁶⁾. — Le sel neutre s'obtient de la même manière que le sel de potassium, mais aussi par la réaction du bioxyde de sodium sur le protoxyde de plomb ⁽⁵⁸⁷⁾: ou sur l'iodure; il est très peu soluble et l'eau le décompose en donnant le sel acide: $PbO^2HNa, 5H^2O$ ⁽⁵⁸⁷⁾.

Sulfure de plomb et de sodium. — Le sulfure de sodium fondu avec du sulfate de plomb le réduit facilement en donnant un peu de plomb et une masse brillante gris bleu que l'eau décompose en sulfure de sodium et en sel formé de une molécule Na^2S et un peu plus d'une molécule de sulfure de plomb ⁽¹¹²⁶⁾.

Thiosulfate de plomb et de sodium $SO^2P^2b, 2S^2O^2Na^2$. — Le sel de plomb se dissout dans le sel de sodium et donne un sel double qu'on obtient également à partir d'une solution d'hyposulfite de sodium et d'un sel de plomb: acétate, chlorure, azotate ou sulfate. La liqueur peut être employée comme viro-fixateur donnant des images presque inaltérables ⁽¹¹²⁹⁾; mais elle est peu active et s'altère assez rapidement ⁽¹¹³⁰⁾, à moins qu'on n'y ajoute un peu d'acide borique ⁽¹¹²⁹⁾; l'altération donne du sulfure PbS et elle est complète à l'ébullition ⁽¹¹³¹⁾.

Pour isoler, à l'état solide, le sel dissous dans l'eau, on ajoute de l'alcool et on l'abandonne quelque temps; le précipité devient cristallin; il est un peu soluble dans l'eau et facilement dans l'acétate de sodium ⁽¹¹³²⁾; ce composé ressemble beaucoup à celui de potassium ⁽¹⁰⁶⁸⁾, mais il n'a pas une composition constante ⁽¹¹³²⁾, puisque celle-ci peut être représentée par les formules $S^2O^2Pb, 4S^2O^2Na^2, 15H^2O$ ou $18S^2O^2Pb, 10S^2O^2Na^2, 55H^2O$, et qu'on a décrit les combinaisons $S^2O^2Pb, 5S^2O^2Na^2, 12H^2O$ (Wortmann et Padberg); $2S^2O^2Pb, 5S^2O^2Na^2, 60H^2O$ (Jochum). Il semble, d'après Fogh, que la composition de cet hyposulfite double soit: $S^2O^2Pb, 2S^2O^2Na^2$ ⁽¹¹³³⁾.

Pentathionate de plomb et de sodium ⁽¹¹³⁰⁾. — Il se forme très vraisemblablement dans la réaction du thiosulfate de sodium et du pentathionate de plomb, parce que le précipité qui accompagne cette

150-1892. — ⁽¹¹²⁵⁾ SOBRERS et SELMI. An. Ch. Ph. (5)-29-161-1850. — ⁽¹¹²⁴⁾ POGGIALE. C. R. 20-1180-1845. — ⁽¹¹²³⁾ HERTZ. Am. Chem. J. 14-107-1892. — ⁽¹¹²²⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-22-245-1825. — ⁽¹¹²¹⁾ JOUVE. B. Soc. Ch. (3) 27-863-1902. — ⁽¹¹²⁰⁾ LUMÈRE et SEYEWETZ. B. Soc. Ch. (3)-27-793 et 146-1002. — ⁽¹¹³¹⁾ SLATER. Jahresh. 507-1855. — ⁽¹¹³⁰⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-38-256-1828. — ⁽¹¹³³⁾ LENZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 40-98-1841. —

action est formé de soufre et de sulfite de plomb cristallisé conformément à l'équation



La solution de ce sel est un viro-fixateur excellent, mais elle s'altère et a perdu son activité après 5 mois : il s'est déposé du soufre et de l'hyposulfite cristallisé.

Sulfate de plomb et de sodium. — Il a été obtenu non cristallisé par Berthier, en fondant ensemble les deux composants (Berthier)⁽¹¹⁵²⁾.

Phosphates de plomb et de sodium. — *a*) ORTHOPHOSPHATE PO^4PbNa . — Le pyrophosphate de sodium dissout l'oxyde de plomb ou le carbonate en donnant de petits prismes brillants, facilement fusibles, très solubles dans les acides dont la composition est PO^4NaPb ⁽¹¹⁵⁷⁾.

b) PYROPHOSPHATES : $P^2O^7Pb^2$. — Il se forme en fondant du métaphosphate de sodium avec un excès d'oxyde de plomb ⁽¹¹⁵⁷⁾.

— $P^2O^7PbNa^2$. — Il s'obtient par la combinaison, dans une liqueur bouillante, des pyrophosphates de plomb et de sodium ; composé blanc insoluble dans l'eau (Gerhardt) ⁽¹¹⁵⁸⁾.

c) $9P^2O^5, 10PbO, 8Na^2O$. — Ouvrard l'obtient sous forme de larges lamelles transparentes en fondant du métaphosphate de sodium avec de l'oxyde de plomb ⁽¹¹⁵⁷⁾.

Carbonate de plomb et de sodium $4CO^2Pb, CO^2Na^2$. — On le prépare en précipitant de l'azotate de plomb par un excès de carbonate de sodium, ce qui abaisse fortement la température ⁽¹¹⁵⁹⁾, et en faisant bouillir le précipité, puis le séchant à 160° (Berzélius) ⁽¹¹⁶⁰⁾.

Iodure de plomb et de lithium. — *a*) $PbI^2, 2LiI, 4H^2O$. Mosnier l'a obtenu sous formes d'aiguilles jaunes ⁽¹¹⁶¹⁾.

b) $PbI^2, LiI, 5H^2O$ ⁽¹¹⁶²⁾. On le prépare en ajoutant de l'iodure PbI^2 à une liqueur chaude et concentrée de chlorure de lithium ; on ajoute jusqu'à dissolution totale et formation superficielle de cristaux jaunes et après avoir un peu étendu d'eau, on refroidit ; il se fait un dépôt d'aiguilles qu'on sépare de l'iodure hydraté de lithium en les laissant à 72° entre des feuilles de papier buvard : ce corps, que l'eau décompose, perd H^2O sur l'acide sulfurique ou à 100° ; si l'on chauffe à 190°, toute l'eau disparaît, le sel devient gris jaunâtre et peut reprendre son eau par degrés successifs.

Silicates de plomb et de métaux alcalins. — La silice forme avec les alcalis et les oxydes de plomb (protoxyde ou minium) des verres lourds à indices élevés, fusibles, et qui résistent d'autant mieux

⁽¹¹⁵⁸⁾ FOCH. C. R. 110-571-1890. — ⁽¹¹⁵⁷⁾ OUVRARD. C. R. 110-1333-1890. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ GERHARDT. An. Ch. Ph. (5)-22-506-1848. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ WALTON. Ph. Mag. 12-290. — ⁽¹¹⁶¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 47-199-1839. — ⁽¹¹⁶²⁾ PRZIBYLLA. Z. anorg. Chem. 15-419-1897. — ⁽¹¹⁶³⁾ BOGOROBSKY.

à l'hydrogène sulfuré qu'ils sont moins plumbeux; si le plomb est en grande quantité, ces verres sont jaunes ou verts (flint).

Alliage de plomb et de calcium. — Il s'obtient cristallisé avec environ 1 % d'impuretés en décomposant le chlorure de calcium fondu par l'alliage de plomb et sodium; il est indécomposable par fusion, mais décomposé par l'eau (Caron)⁽¹¹⁴⁴⁾.

Chlorure de plomb et de calcium $PbCl^2, 16CaCl^2$ ⁽¹¹⁴⁵⁾. — Il se forme, par action du chlore sur un mélange en solution aqueuse concentrée, des chlorures de calcium et de plomb; il est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune, il est décomposé en liqueur étendue avec formation de bioxyde de plomb; de même par les carbonates alcalins. Sa solution est très oxydante; elle précipite le chlorure de manganèse en bioxyde de manganèse, l'acétate de plomb en bioxyde de plomb et oxyde les matières organiques (Nicklès).

Iodure de plomb et de calcium $2PbI^2, CaI^2, 7H^2O$ ⁽¹¹⁴¹⁾. — On l'a obtenu à l'état cristallisé par le mélange des solutions des deux constituants.

Oxyde de plomb et de calcium. — Cet oxyde peu soluble est obtenu sous forme cristalline en dissolvant l'oxyde de plomb dans l'eau de chaux bouillante, ce qui donne une liqueur jaune, et en laissant refroidir (Berthollet)⁽¹¹⁴⁷⁾. Cette solution noircit la laine et les ongles; on l'a considéré comme un plombite.

Métaplobmate de calcium. — Le sel de calcium s'obtient ⁽³⁸⁸⁾ en traitant l'orthoplobmate correspondant par le bioxyde de sodium, ce qui donne une poudre blanche de formule $PbO^2Ca, 4H^2O$ composée de cristaux microscopiques cubiques, et qui retourne au type ortho sous l'action de la soude concentrée. Il se fait également ⁽³⁸⁹⁾ en chauffant à 250° de l'orthoplobmate seul qui donne de la chaux ⁽⁵⁹⁰⁾, ou en présence de potasse. Ce composé perd très difficilement son eau : 5/4 à 500°; à 250°, en présence d'air, il donne un sel plus oxygéné qui est peut-être le sel de calcium d'un acide perplombique dérivé de l'oxyde Pb^2O^3 . Il se produit également par l'action du chlorure de chaux, et de la chaux sur le nitrate de plomb ⁽⁵⁹¹⁾; anhydre ou hydraté, ce composé est brun noirâtre, il se décompose sous l'action de la chaleur ⁽⁵⁹⁰⁾ et par les acides en donnant du bioxyde.

Le sel acide s'obtient en chauffant avec de l'eau sous pression à 150° l'orthoplobmate de calcium à $4H^2O$; il se fait de la chaux et le composé cherché PbO^3Ca, PbO^3H^2 ⁽⁵⁹²⁾. On l'obtient aussi par l'action de Na^2O^2 sur l'orthoplobmate : il se fait un hydrate stable indécomposable par l'eau : $PbO^3Ca, 4H^2O$ ⁽⁵⁹³⁾. En chauffant à 400° le sel acide $Pb^2O^4CaH^2$, il se fait un tétraplobmate basique : poudre légère, jaune, de formule $Pb^4O^{11}Ca^2H^2$

qui, à 550°, perd encore de l'eau et donne le tétraplombate $Pb^4O^{10}Ca^2$ neutre (590).

Orthoplombate de calcium. — C'est un composé rougeâtre, qui forme un hydrate $PbO^1Ca^24H^2O$. Il se produit à l'état anhydre par l'action de l'air au rouge sur un mélange d'oxyde de plomb et de carbonate de chaux. Ce produit avait été proposé pour l'extraction de l'oxygène de l'air (Kassner) (1147 a). A 880°, la tension de dissociation est de 47 millimètres, à 1100° de 940 millimètres (Le Chatelier) (1147 b).

Oxychlorure de plomb et de calcium $2PbO, CaCl^2, Ca^{11}, 4H^2O$. — Il peut être obtenu en dissolvant le protoxyde de plomb dans une liqueur bouillante de chlorure de calcium (1148); cristaux que l'eau décompose en $PbCl^2, 5PbO, 5H^2O$ (André).

Hyposulfites de plomb et de calcium $S^2O^3Pb, 2S^2O^5Ca, 4H^2O$ (Rammelsberg) (1088). — Il se forme en dissolvant le sel de plomb dans la solution du sel de calcium et en précipitant par l'alcool. Soluble dans l'eau, mais avec décomposition partielle; la liqueur ne se trouble pas par l'action des sulfates.

Fluosulfates de plomb et de calcium. — Ce sont des composés non cristallisés, qui sont peut-être des mélanges, obtenus par Berthier en étudiant l'action sur le sulfate de plomb du spath-fluor, comme fondant, seul ou associé à la chaux ou aux sulfates de baryum et calcium (1150).

Chlorophosphate de plomb et calcium (1151). — Minerai naturel, qu'on appelle la *Nussierite*, analysé par Barruel, qui l'a trouvé formé de 7,65 % $PbCl^2$; 19,80 P^2O^5 ; 46,5 % de PbO ; 12,5 % de CaO avec du fer (2,44 % FeO), de l'arsenic (4,06 % As^3O^5) et de la silice (7,20 %). Rhomboédres associés à la pyromorphite.

Carbonate de plomb et de calcium (1152, 1155). — C'est un minerai appelé *Plombocalcite* isomorphe avec le carbonate de calcium spathique; il cristallise en rhomboédres hémiedriques (Descloizeaux).

Iodure de plomb et de strontium $2PbI^2, SrI^2, 7H^2O$ (1141). — Il a été obtenu cristallisé par le mélange des solutions des deux composants, et contient 27,57 et 27,76 % de plomb.

Orthoplombate de strontium. — C'est un composé brun chocolat. La solution de plombate de potasse donne, avec la strontiane, l'orthoplombate.

Oxychlorure de plomb et de strontium $SrCl^2, 2PbO, 5H^2O$.

Ph. (4)-10-323-1867. — (1147) BERTHOLLET. An. Ch. Ph. (1)-1-52-1789. — (1147 a) KASSNER. Chem. Zeit. 22-225-1898. — (1147 b) LE CHATELIER. C. R. 117-109-1895. — (1148) G. ANDRÉ. C. R. 104-350-1887. — (1150) BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-43-298-1850. — (1151) G. BARRUEL. An. Ch. Ph. (2)-62-217-1856. — (1152) KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. 12-701-1854. — (1155) JOHNSTON. An. Ph. Chem. Pogg. 25-312-1852. — (1151) KASSNER. Polyt. J. Dingler 3-150-

— On l'a obtenu en faisant bouillir en présence de protoxyde PbO une liqueur de chlorure de strontium. Cristaux brillants.

Thiosulfate de plomb et de strontium. — Il se forme en dissolvant le thiosulfate de plomb dans celui de strontium, mais n'a pu être isolé; la liqueur ne cristallise pas et l'addition d'alcool donne un sirop (Rammelsberg) ⁽¹⁰⁸⁸⁾.

Hyposulfate de plomb et de strontium $S^2O^6(Pb, Sr)$, $4H^2O$ (Dithionate). — Cristaux hexagonaux hémidiédriques (de Sénarmont).

Chlorure de plomb et de baryum. — Becquerel l'a obtenu en cristaux soyeux, brillants. Sa couche de fusibilité a été étudiée par Ruff ⁽¹¹⁵⁶⁾.

Oxyde de plomb et de baryum. — Il se forme par dissolution de protoxyde de plomb dans l'eau de baryte (Karsten).

Orthoplombate de baryum PbO^4Ba^2 . — Ce sel est obtenu par l'action de la baryte, sur la litharge ou bien en chauffant les deux carbonates au rouge blanc. C'est un composé noir (Kassner) ⁽¹¹⁵⁴⁾.

Oxychlorure de plomb et de baryum. — Ce sont de fines aiguilles blanches que l'eau transforme en oxychlorure de plomb $PbCl^2$, $5PbO$, $3H^2O$ et en chlorure de baryum, et qu'on obtient par dissolution de l'oxyde PbO dans une liqueur de chlorure de baryum (André) ⁽¹¹¹⁶⁾.

Sulfure de plomb et de baryum. — On l'obtient en chauffant le sulfure de plomb avec du sulfate de baryum au rouge blanc, sous forme d'une masse brillante jaune sale que l'eau décompose en laissant 10 % de sulfure de plomb (Berthier). Si l'on remplace le sulfate de baryum par le sulfate de plomb, on obtient une masse rouge brunâtre, vitreuse (Fournet).

Hyposulfite de plomb et de baryum. — Le thiosulfate de plomb ne se dissout pas dans une solution de thiosulfate de baryum, mais on obtient le sel double en précipitant par l'acétate de baryum la solution du thiosulfate de plomb et potassium; il se dépose des cristaux, mais ils sont impurs et contiennent de l'hyposulfite de baryum ⁽¹¹⁵⁵⁾.

Alliages de plomb et de magnésium. — Ce sont des composés cristallins qu'on obtient par union directe ^(1158, 1159); l'alliage Mg^2Pb s'altère à l'air et tombe en poussière au contact de l'eau; les autres sont moins altérables ⁽¹¹⁵⁹⁾. La courbe de fusibilité a été étudiée par Heycock et Neville ^(1159 a).

185-226-1889. — ⁽¹¹⁵⁶⁾ RUFF. Ber. Chem. Gesell. **36**-2560 b. 1903. — ⁽¹¹⁵⁸⁾ PARKINSON. J. Chem. Soc. (2)-**5**-117; J. prakt. Chem. **104**-375-1867. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ KOURNAKOF et STEPANOF. B. Soc. Ch. (5)-**30**-676-1905; J. Soc. Ch. russe **34**-520-1902. — ^(1159 a) HEYCOCK et NEVILLE. J. Chem. Soc. **61**-888-1892. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ ORTO et DREWES. Ar. der Pharm. **228**-495-1890; **229**-

Chlorure de plomb et de magnésium $PbCl^2, 2MgCl^2, 15H^2O$ ⁽¹¹⁶⁰⁾. — Il se forme en dissolvant du chlorure de plomb dans une liqueur concentrée et chaude de chlorure de magnésium et laissant refroidir. Les cristaux sont brillants très hygroscopiques et sont décomposés par l'eau et par l'alcool.

Bromure de plomb et de magnésium $PbBr^2, 2MgBr^2, 16H^2O$ ⁽¹¹⁶¹⁾. — On l'a obtenu comme le précédent en cristaux transparents, clinorhombiques, hygroscopiques, se déshydratant entre 100 et 140° et se décomposant au delà en perdant du brome; ils sont décomposés par l'eau et l'alcool.

Iodure de plomb et de magnésium $PbI^2, 2MgI^2, 16H^2O$ ⁽¹¹⁶⁰⁾. — Il a été obtenu, comme les précédents, en cristaux rhombiques jaune miel qui se déshydratent à 140° en devenant jaune citron et qui, au delà, se décomposent en donnant de l'iode; ils sont décomposés par l'eau qui dissout l'iodure de magnésium.

Alliages de plomb et de zinc ^(914 a). — Le plomb et le zinc se dissolvent réciproquement en faibles quantités : 1,2 % de zinc dans le plomb et 1,6 % de plomb dans le zinc ^(1161 à 1164 a), et le métal excédent se sépare comme on l'a vu dans la purification du plomb (Fournet). La présence du zinc dans le plomb lui donne de la dureté et permet de le polir.

Oxyde de plomb et de zinc. — Une liqueur alcaline d'oxyde de plomb, mélangée à une liqueur analogue d'oxyde de zinc donne un précipité blanc (Streng).

Métaplombate de zinc $PbO^2Zn, 5H^2O$ ^(1164 b). — On le prépare en décomposant l'acétate de zinc par le métaplombate de calcium. C'est une poudre cristalline d'un rouge brun. Les acides le décomposent en donnant un sel de zinc et du bioxyde de plomb, s'ils sont concentrés, et un sel de zinc et de l'oxygène, s'ils sont dilués.

Orthovanadate de plomb et zinc $V^2O^8Pb^2, V^2O^8Zn^2$. — C'est une espèce naturelle qu'on appelle *Eusynchite* ou *Araoxene*, jaune rouge, brun rouge ou rouge. (Voir *Minerais de plomb*.)

Sulfure de plomb et de zinc ⁽¹¹⁶⁵⁾. — Le sulfure de zinc n'a aucune affinité pour le sulfure de plomb, et quand on calcine le mélange de ces deux corps, au creuset brasqué, la présence de la blende équivalait à celle d'une petite quantité de soufre provenant de sa décomposition par le charbon.

Alliages de plomb et de cadmium ⁽¹¹⁶⁶⁾. — Ces alliages sont très ductiles (Wood). Leur constitution a été étudiée par Laurie ^(1166 a) ^(914 a).

585-1891. — ⁽¹¹⁶¹⁾ MATTHIESSEN et BASE. Jahresh. 275-1861. — ⁽¹¹⁶²⁾ REICH. J. prakt. Chem. 78-328-1859. — ⁽¹¹⁶³⁾ MATTHIESSEN et BASE. Proc. Roy. Soc. 44-450-1860-1862. — ⁽¹¹⁶⁴⁾ DEDRAY. C. R. 90-1195-1880. — ^(1164 a) SPRING et ROMANOFF. Z. anorg. Chem. 13-29-1897. — ^(1164 b) HÖHNEL. Ar. der Pharm. 251-397-1896. — ⁽¹¹⁶⁵⁾ J. FOURNET. An. Ch. Ph. (2) 55-

[LEMOULT.]

Alliages de plomb de cadmium et de bismuth. — Ces alliages, étudiés par Wood ⁽¹¹⁶⁷⁾, sont parmi les plus fusibles que nous connaissions, exception faite des amalgames.

L'alliage $Pb^5 Cd Bi^4$ a pour densité 10,565 et fond à $89^{\circ},5$ ⁽¹¹⁶⁸⁾.

L'alliage $Pb^7 Cd^2 Bi^8$ a pour densité 10,752 et fond à 95° ⁽¹¹⁶⁸⁾; le plomb élève la densité et le point de fusion.

C'est un alliage formé de 6 parties de plomb, 7 de bismuth et 1 de cadmium; il a la dureté du bismuth, peut être martelé et fond à 82° ⁽¹¹⁶⁷⁾ ou à 88° ⁽¹¹⁶⁸⁾; il présente donc la même fusibilité que l'alliage plus complexe 1 à 2 de cadmium, 7 à 8 de bismuth, 2 d'étain et 4 de plomb.

Alliage de plomb et d'aluminium. — Ces deux métaux forment des alliages, inattaquables par l'eau à 100° ^(1169 a 1171), quand on les fond ensemble (Deville) ou quand on traite l'oxyde de plomb par l'aluminium; dans ce dernier cas, il se produit une violente explosion (Tissier) ⁽¹¹⁷²⁾. Leur étude a été poursuivie par Campbell et Mathews ^(1172 a) et Heycock et Neville; on obtient aussi des alliages d'Al, Sb et Pb ^(911 a et 1171).

Sulfate de plomb et d'aluminium $2(SO^4 Pb)$, $(SO^4)^3 Al^4$, $20H^2 O$ ⁽¹¹⁷³⁾. — Il se forme en chauffant un mélange d'alun, d'acétate et d'azotate de plomb en solution aqueuse; à froid, il se dépose des octaèdres réguliers inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau; l'eau de cristallisation commence à s'éliminer à 150° et l'est complètement à 250° .

Phosphates de plomb et d'aluminium. — Ce sont des espèces naturelles qui forment le *plomb-gomme* et la *hitchcockite* (voir *Minerais*).

Cyanure de plomb et de cobalt ⁽¹¹⁷⁴⁾. — Une solution d'acétate de plomb, traitée par une solution de cobaltcyanure de potassium $K^2 Co (CAz)^6$ à 2,5 %, ne donne aucune précipitation, pas plus que quand on la traite par une solution de chromicyanure $K^2 Cr Cy^6$ à 5 % (ou de platinocyanure de potassium).

Alliage de plomb et de nickel. — Les deux métaux s'unissent difficilement en donnant un alliage gris feuilleté, peu brillant ⁽¹¹⁷⁵⁾. Lorsque le plomb contient du nickel, ce métal par le pattinsonage se trouve dans la partie non cristallisée. Celle-ci, soumise à une seconde cristallisation, donne une partie fluide contenant 0,007 % de nickel, alors que l'échantillon initial ne contenait que 0,0007 à 0,00057 %;

458-1854. — ⁽¹¹⁶⁶⁾ Wood. Chem. N. 6-155-1862. — ^(1166 a) LAURIE. J. Chem. Soc. 55-677-1889. — ⁽¹¹⁶⁷⁾ Wood. Polyt. J. Dingler 164-108-1862; J. prakt. Chem. 87-584-1862. — ⁽¹¹⁶⁸⁾ V. HAUER. J. prakt. Chem. 94-456-1865. — ⁽¹¹⁶⁹⁾ HIRTZEL. Jahrb. 158-1858. — ⁽¹¹⁷⁰⁾ CAMPBELL et MATHEWS. B. Soc. Ch. (5)-28-627-1902; Am. Chem. J. 255-1902. — ^(1170 a) PÉCHEUX. C. R. 138-1042-1904. — ⁽¹¹⁷¹⁾ A. WRIGHT. Ber. Chem. Gesell. 23-759 Ref. 1890; 27-492 Ref. 1894. — ⁽¹¹⁷²⁾ TISSIER. C. R. 43-1187-1856. — ^(1172 a) CAMPBELL et MATHEWS. J. Am. Chem. Soc. 24-253-1902. — ⁽¹¹⁷³⁾ G. H. BAILEY. J. Soc. chem. Ind. 6-415-1887. — ⁽¹¹⁷⁴⁾ J. A. MÜLLER. B. Soc. Ch. (5)-29-50-1905. — ^(1175 a) W. BAKER. J. prakt. Chem.

cette méthode d'extraction permet de trouver le nickel, même dans certains cas où l'analyse directe est en défaut.

Nitrite de plomb, de nickel et de potassium (¹¹⁷⁶ et ¹¹⁴⁴). —

Il se forme, quand on ajoute à une liqueur contenant du nitrite de potassium et de l'acétate de nickel, une solution d'acétate ou de nitrate de plomb; c'est un précipité d'un jaune orangé fort peu soluble dans l'acide acétique; ce corps n'a pas une composition constante et sa formation est un obstacle dans la séparation du nickel et du cobalt par les nitrites, ceux-ci doivent être exempts de plomb.

Alliage de plomb et fer. — Guyton de Morveau avait constaté que les deux métaux s'unissent difficilement pour donner des alliages contenant l'un beaucoup de plomb, l'autre beaucoup de fer. Par la réduction d'un mélange d'oxydes de fer et de plomb, on obtient un alliage (¹¹⁷⁸⁻¹¹⁷⁹) magnétique, dur, gris d'acier, brillant, contenant 96,76 % de fer et 3,24 % de plomb.

L'alliage Pb^2Fe (¹¹⁸⁰) est formé de fines aiguilles magnétiques du système cubique, d'un jaune laiton, plus dures que le plomb; il a été trouvé dans un haut fourneau (Sonnenschein).

Sulfure de plomb et de fer. — Le sulfure de fer accompagne souvent le sulfure de plomb soit dans les produits naturels comme la *galène* (2,8 % de fer), la *jamesonite* (3,65 %), la *kobellite* (2,96 %), soit dans les produits métallurgiques; ces composés sont des octaèdres parfois volumineux, d'un gris bleu, magnétiques contenant surtout du soufre, du plomb et du fer à côté d'un peu de cuivre, de zinc, de magnésium, d'argent et d'antimoine (Rammelsberg).

Quand on chauffe les deux sulfures, le sulfure de plomb, volatil quand il est seul, est fixé par le sulfure de fer et forme avec lui une matte non volatile (¹¹⁸²).

Arséniate de plomb et de fer. — Minerai formé de fines aiguilles rhombiques, rouge carmin, donnant une poudre noire; c'est la *carminite* de formule $As^2O^6Pb^3, 5(As^2O^8Fe^3)$ (¹¹⁸¹).

Ferrocyanure de plomb $FeCy^6Pb^2, 5H^2O$ (¹⁰⁵⁸). — C'est un précipité blanc qu'on obtient par double décomposition avec le ferrocyanure de potassium, ou l'acide correspondant. Il perd son eau par la chaleur; puis, une fois anhydre, se décompose en donnant de l'azote et un mélange qui contient du carbone, du fer et du plomb; en présence d'eau, la décomposition est toute différente; il se fait du cyanure d'ammonium. Ce sel est également détruit par l'acide sulfurique et par l'hydrogène sulfuré (Berzélius). Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'ammoniaque

94-189-1865. — (¹¹⁷⁵) TURPIN. An. Ch. Ph. (1)-78-153-1811; (1)-79-153-1811. — (¹¹⁷⁶) BAUBIGNY. An. Ch. Ph. (6)-47-110-1889. — (¹¹⁷⁷) STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 32-1513-1899; 35-909-1902. — (¹¹⁷⁸) BIEWEND. J. prakt. Chem. 23-252-1841. — (¹¹⁷⁹) HELDT. J. prakt. Chem. 90-277-1865. — (¹¹⁸⁰) SONNENSCHN. J. prakt. Chem. 67-168-1856. —

[LEMOULT.]

et le sel ammoniac, surtout à chaud; il est décomposé par le fluor avec incandescence ⁽¹⁰⁴⁰⁾.

Ferricyanure de plomb $(\text{FeCy}^6)_2\text{Pb}^3, 16\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁰³⁹⁾. — Ce sont de petits cristaux orthorhombiques que l'on obtient en évaporant la solution qui résulte de la double décomposition entre le ferricyanure de potassium et l'azotate de plomb, ce dernier sel étant en grand excès; il est décomposé par le fluor en cyanogène qui s'enflamme ⁽¹⁰⁴¹⁾.

Ce composé donne un sel double avec le ferricyanure de potassium sous forme de cristaux orthorhombiques, transparents, en lames minces d'un rouge rubis, qu'on obtient par le mélange de solutions équimoléculaires d'azotate de plomb et de ferricyanure de potassium; leur formule est $(\text{FeCy}^6)_2\text{K}^2\text{Pb}^3, 5\text{H}^2\text{O}$ (Wyrouboff); ils s'altèrent à l'air, perdent leur eau à 100° et se décomposent au delà en donnant du cyanogène ⁽¹⁰³⁹⁾.

Alliage de plomb et de manganèse. — Les deux métaux forment un alliage par union directe (Allen) ⁽¹¹⁸²⁾.

Métaplombate de manganèse PbO^2Mn . — On l'a obtenu en faisant agir l'acétate de manganèse sur le plombate de calcium.

Manganite de plomb. — Les oxydes des deux métaux fondus ensemble donnent une masse vitreuse qui s'oxyde à l'air en brunissant (Berthier). Si l'on chauffe au rouge du permanganate de potassium et du chlorure de plomb en léger excès, on a une masse qui, lavée à l'eau bouillante, laisse une poudre noire cristalline, dense, inattaquable par les acides concentrés, mais soluble dans l'eau régale et dont la composition se rapproche de $\text{Mn}^2\text{O}^{11}\text{Pb}$.

Permanganate de plomb. — La double décomposition entre le permanganate de potassium et l'azotate de plomb donne un précipité brun entièrement soluble dans l'acide azotique (Forschammer); l'oxyde et le carbonate de plomb décolorent le permanganate de potassium faiblement alcalin en fournissant un précipité contenant du manganèse et du plomb ⁽¹¹⁸³⁾; le bioxyde de plomb et le chlorure de manganèse ou l'azotate en excès en solution bouillante donnent un précipité noir dont la composition est $4\text{MnO}^2, \text{PbO}^2$ ⁽¹¹⁸⁴⁾.

Chromite de plomb $\text{Cr}^2\text{O}^4\text{Pb}$. — On le prépare sous forme d'un précipité vert quand on mélange des solutions alcalines des deux oxydes ⁽¹¹⁸⁶⁾.

CHROMATE DE PLOMB $\text{CrO}^4\text{Pb} = 525$ (Pb : 64,06; O : 49,81; Cr : 16,1)

Il existe à l'état de sel neutre et à l'état de sels basiques qui contiennent une ou deux molécules d'oxyde.

⁽¹¹⁸¹⁾ SANDBERGER. An. Ph. Chem. Pogg. 103-545-1858. — ⁽¹¹⁸²⁾ J. FOURNEY. An. Ch. Ph. (2) 55-435-1853. — ⁽¹¹⁸³⁾ ALLEN. Chem. N. 22-194-1870. — ^(1183 a) HASWELL. Repert. anal. Chem. 521-1881. — ⁽¹¹⁸⁴⁾ GIBBS et PARKMANN. Jahresb. 712-1865. — ⁽¹¹⁸⁶⁾ J. RISLER. B. Soc. Ch. (2) 30-

a) CrO^3Pb , 2PbO . — On l'obtient en mélangeant très lentement par diffusion le chromate de potassium et le nitrate de plomb⁽¹¹⁸⁷⁾, ou bien en fondant ensemble du chlorure de plomb et du chromate de potassium, ou en maintenant pendant 2 heures au rouge vif un mélange de chlorure de sodium et de chromate neutre⁽¹¹⁸⁸⁾, ce qui donne des prismes hexagonaux brillants, d'un rouge rubis⁽¹¹⁸⁹⁾. Ce corps constitue l'espèce minérale qu'on appelle la *mélanochroïte* ou *phénicite* à laquelle on attribue, soit la formule donnée plus haut, soit la formule CrO^3Pb , $1/2 \text{PbO}$ ⁽¹¹⁸⁸⁾. Il a été reproduit par Becquerel^(1038 a) en faisant réagir à travers une cloison poreuse, le bichromate et le plombate de potasse.

b) CrO^3Pb , PbO , ou *rouge de chrome*. — Il s'obtient en faisant bouillir le sel neutre avec de la potasse étendue (Grouvelle) (aiguilles prismatiques orangées)⁽¹¹⁸⁸⁾, ou de l'eau et du carbonate de plomb (Dulong), ou de l'eau et de l'oxyde de plomb⁽¹¹⁹⁰⁾, ou bien avec du chromate de potassium qui se transforme à la longue en bichromate, ou encore, à froid, avec le chromate de potassium et l'azotate de plomb (Faraday). On peut également, mélanger une solution de chromate neutre avec une liqueur alcaline de plomb et laisser l'acide carbonique de l'air neutraliser l'alcali (on obtient ainsi de belles aiguilles jaunes) (Hayes); on peut également fondre du chromate de plomb et du nitrate de potassium (Hayes), laver à l'eau la masse noire obtenue, ce qui laisse une poudre rouge cinabre. La chromate basique forme des cristaux qui sont, soit jaunes (Hayes), soit d'un rouge cinabre (Hayes), soit d'un rouge écarlate⁽¹¹⁹⁰⁾ et qui cèdent à l'acide acétique la moitié de leur plomb.

c) CrO^3Pb , ou *crocoïse*, ou *plomb rouge*, ou *jaune de chrome*. — On l'obtient en précipitant l'azotate ou l'acétate de plomb par le chromate ou le bichromate de potassium⁽¹¹⁹³⁾ (Liebig), ou en laissant du chromate de potassium au contact de sulfate de plomb humide⁽¹¹⁹³⁾, ou bien en chauffant du nitrate de plomb avec de l'oxyde de chrome et portant à la fusion quand le dégagement gazeux est terminé⁽¹¹⁹⁴⁾, ou enfin en oxydant par le bioxyde de plomb une solution alcaline d'oxyde de chrome⁽¹¹⁹²⁾ et traitant par l'acide acétique. On le reproduit cristallisé⁽¹¹⁸⁸⁾, avec sa forme naturelle, par voie humide, en le formant lentement par diffusion⁽²¹⁰⁾, ou par fusion du chromate et du chlorure de plomb⁽¹¹⁸⁹⁾ (Bourgeois)⁽¹²¹³⁾ ou mieux encore en dissolvant le chromate amorphe dans l'acide nitrique étendu de 5 à 6 volumes d'eau et bouillant, puis laissant refroidir; si la solution est chauffée en tubes scellés à 150° , les cristaux sont plus beaux encore⁽¹¹⁹⁶⁾, de couleur d'un rouge jacinthe ou orangé, de densité 6,29, clinorhombiques et très réfringents.

112-1878. — ⁽¹¹⁸⁶⁾ CHANCEL. C. R. 43-927-1856. — ⁽¹¹⁸⁷⁾ DREVERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 89-11-1855. — ⁽¹¹⁸⁸⁾ LACHAUD et LEPIERRE. B. Soc. Ch. (3)-6-212-230-1891. — ⁽¹¹⁸⁹⁾ MANROSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 82-350-1852. — ⁽¹¹⁹⁰⁾ BADAMS. An. Ph. Chem. Pogg. 3-221-1825. — ⁽¹¹⁹²⁾ KÜHLMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 41-228-1842. — ⁽¹¹⁹³⁾ RIOT et DELLISSÉ. Polyt. J. Dingler 128-195-1853. — ⁽¹¹⁹⁴⁾ VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-127-1858. — ⁽¹¹⁹⁶⁾ VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. 88-114-1853. — ⁽¹¹⁹⁸⁾ L. BOURGEOIS. B. Soc. Ch.

[LEMOULT]

Ce corps, insoluble dans l'eau pure ou chargée de sels ammoniacaux, ou d'acide acétique⁽¹¹⁹⁷⁾, se présente soit avec une couleur d'un jaune citron quand il est précipité amorphe, soit avec une couleur rouge aurore, et la nuance va de plus en plus vers le rouge au fur et à mesure que le sel est plus basique; il fond en un liquide rouge sombre et se solidifie en une masse rouge d'un brun donnant une poudre rouge. Il est réduit à chaud par l'hydrogène qui donne du plomb, de l'eau et de l'oxyde de chrome⁽¹¹⁹⁸⁾, de même par le charbon; il est décomposé par la chaleur en sexquioxyde de chrome et sel basique, de même par la potasse⁽¹¹⁹⁸⁾ qui le dissout et donne, suivant la concentration, un sel basique (cristallisé) ou de l'oxyde de plomb cristallisé, ou, si l'on fond, du chromate de potassium et du bioxyde de plomb. Les acides concentrés le décomposent en donnant, par exemple, du sulfate de plomb⁽¹²⁰⁰⁾ (avec SO^4H^2) ou du chlorure de plomb, du chlore et du chlorure de chrome (avec HCl) ou de l'azotate de plomb (avec AzO^3H)⁽¹²⁰¹⁾. L'action de l'acide chromique, en vue d'obtenir du bichromate de plomb, ne réussit pas; on reproduit le chromate cristallisé⁽¹¹⁹⁹⁾.

C'est un oxydant très énergique à haute température; on l'associe à l'oxyde de plomb pour brûler les matières organiques^(1202 à 1204). C'est un produit industriel que l'on emploie, en impression, par exemple, pour obtenir des jaunes résistant à l'oxydation (dessins jaunes sur fond d'indigo par rongage⁽¹²⁰⁵⁾). On dose ce produit par l'action de la potasse titrée⁽¹¹⁹⁹⁾. On utilise l'action des sels de plomb sur le bichromate pour doser volumétriquement le plomb en présence de l'étain^(1206 à 1208).

— $\text{Cr}^5\text{O}^{16}\text{Pb}^4$. — On l'obtient en fondant le chromate neutre de plomb avec du chlorure de sodium; il se fait deux couches dont l'une formée de chromate de plomb, $1/2\text{PbO}$ et l'autre orangée d'un corps contenant 61,9 % de plomb et 19,2 % de chrome⁽¹¹⁹⁹⁾.

Bichromate de plomb $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb}$ ⁽¹²⁰⁹⁾. — Son existence était douteuse⁽¹¹⁹⁹⁾, mais elle est cependant affirmée par O. Mayer⁽¹²¹⁰⁾. En introduisant du chlorure de plomb dans une liqueur bouillante de bichromate de potassium et en laissant refroidir, on obtient des aiguilles prismatiques d'un rouge brun: CrO^4Pb , $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb}$; mais si l'on chauffe de l'acétate de plomb et de l'anhydride chromique et de l'acide nitrique ($d = 1,4$) au réfrigérant ascendant, pendant quelques heures, on obtient d'autres aiguilles d'un rouge brun d'un corps actif sur la lumière polarisée et contenant 48,9 % de plomb et 24,65 % de chrome. (Théorie: 48,45 et 25,91.) Ces expériences sont à opposer à celles d'Autenrieth⁽¹²¹¹⁾,

(2)-47-855 et 885-1887. — ⁽¹¹⁹⁷⁾ DIEHL. J. Soc. chem. Ind. 157-1885. — ⁽¹¹⁹⁸⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. 19-65-1840. — ⁽¹²⁰⁰⁾ SCHWARZ. Polyt. J. Dingler 180-51-1867. — ⁽¹²⁰¹⁾ DEVILLIER. C. R. 76-1352-1875. — ⁽¹²⁰²⁾ DE ROODE. Am. Chem. J. 12-226-1890. — ⁽¹²⁰³⁾ RICHARDSON. J. prakt. Chem. 11-178-1837. — ⁽¹²⁰⁴⁾ RITTHAUSEN. J. prakt. Chem. 25-141-1882. — ⁽¹²⁰⁵⁾ CAZENEUVE. B. Soc. Ch. (5)-25-761-1901. — ⁽¹²⁰⁶⁾ ROUX. B. Soc. Ch. (2)-35-596-1881. — ⁽¹²⁰⁷⁾ P. LAURIE. Chem. N. 68-211-1895. — ⁽¹²⁰⁸⁾ POPE. Am. Chem. J. 18-757-1896. — ⁽¹²⁰⁹⁾ PREIS et RAYMANN. B. Soc. Ch. (2)-34-564-1880; Ber. Chem. Gesell. 13-540-1880. — ⁽¹²¹⁰⁾ O. MAYER. Ber. Chem. Gesell. 36-1742-1905. — ⁽¹²¹¹⁾ AUTENRIETH. Ber.

antérieures, qui n'a pu, contrairement aux affirmations de Preis et Raymann⁽¹²⁰⁹⁾, obtenir ni le bichromate de plomb $\text{Cr}^2\text{O}_7\text{Pb}$, ni son hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ que ces deux auteurs avaient préparés par l'action de l'acide chromique sur le sel neutre.

Phosphochromate de plomb ⁽¹²¹⁴⁾. — C'est un beau minéral de couleur orange, souvent cristallisé en prismes hexagonaux, que l'on trouve en abondance à Wanlockhead et qui est formé d'un peu de chromate neutre associé à du chlorophosphate basique de plomb.

Carbonato-chromate de plomb. — Il a été obtenu en beaux prismes par diffusion, dans une solution d'azotate de plomb, d'une liqueur contenant du chromate et du carbonate de potassium ⁽¹²⁰⁵⁾.

Alliages de plomb et molybdène. — Les alliages de ces métaux sont durs et plus blancs que le plomb quand la teneur en molybdène est faible, mais quand elle augmente, ils deviennent noirs et cassants; le composé MoPb s'obtient par la méthode aluminothermique ⁽¹²¹⁶⁾.

Molybdate de plomb MoO_4Pb ^(1217 à 1220). — Ce minéral naturel, *mélinose*, fut trouvé à Antioquia ⁽¹²¹⁷⁾ et est un produit accidentel de métallurgie qu'on reproduit en précipitant par l'azotate de plomb le molybdate d'ammonium (Berzélius) ou le trimolybdate de sodium ⁽¹²²²⁾; c'est une poudre blanche soluble dans l'acide nitrique et les alcalis sauf si elle a été calcinée, fusible au rouge sombre. On a pu le reproduire sous forme de gros cristaux quadratiques d'un jaune clair ($D = 6,7$), transparents, en fondant à l'abri de l'air du molybdate de sodium et du chlorure de plomb ⁽¹²²³⁾. [Manross, Michel ^(771 b)].

Ce composé est utilisé dans le dosage de l'acide molybdique [Chatard, Smith et Bradbury ⁽¹²²⁴⁾] ou dans celui du plomb en se servant comme indicateur du tanin qui donne avec le molybdate d'ammonium une coloration jaune perceptible jusqu'à 1/400 000 ⁽¹²²⁵⁾.

Molybdo-hypophosphite de plomb ⁽¹²²⁶⁾. — C'est un précipité bleu que l'on obtient en traitant par un sel de plomb une liqueur de l'acide correspondant: $\text{Mo}^5\text{O}^{13}(\text{PO}^2\text{H}^3)^6, \text{H}^2\text{O}$.

Phosphomolybdate de plomb. — Il s'obtient en traitant le sel ammoniacal par de l'acétate de plomb à l'abri de l'air ⁽¹²²⁷⁾ ou l'acide

Chem. Gesell. **35**-2057 b. 1902. — ⁽¹²¹²⁾ PREIS et RAYMANN. Ber. Chem. Gesell. **13**-340-1880. — ⁽¹²¹⁵⁾ BURGEIS. B. Soc. Ch. (2) **47**-855 et 885-1887. — ⁽¹²¹⁴⁾ THOMSON. J. prakt. Chem. **22**-418-1841. — ⁽¹²¹⁶⁾ STAVENHAGEN et SCHUCHARD. B. Soc. Ch. (5) **28**-518-1902. — ⁽¹²¹⁷⁾ DAMOUR et DESCLOIZEAUX. An. Ch. Ph. (5) **51**-445-1857. — ⁽¹²¹⁸⁾ DAUBER. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-267-1859. — ⁽¹²¹⁹⁾ JOHNSTON. Ph. Mag. **12**-387-1858. — ⁽¹²²⁰⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **46**-650-1839. — ⁽¹²²²⁾ SVANBERG et STRUVE. J. prakt. Chem. **44**-257-1848. — ⁽¹²²³⁾ MANROSS. An. Chem. Pharm. Lieb. **81**-219-1852. — ⁽¹²²⁴⁾ SMITH et BRADBURY. Ber. Chem. Gesell. **24**-2930-1891. — ⁽¹²²⁵⁾ C. SCHNEIDLER. Z. anal. Chem. **27**-157. — ⁽¹²²⁶⁾ MAWROW. Z. anorg. Chem. **23**-162-1901. — ⁽¹²²⁷⁾ SELIGMANN. J. prakt. Chem. **67**-479-1856. — ⁽¹²²⁸⁾ BELF.

[LEMOULT.]

phosphomolybdique par un sel de plomb en liqueur neutre ou légèrement acétique ⁽¹²²³⁾. D'après Seligsohn le produit jaune obtenu, séché à 100°, contient encore de l'ammoniaque et correspond aux rapports suivants : P, 5 AzH⁴, Pb³⁰, Mo³⁰, tandis que, d'après Beuf, le précipité formé de composition constante, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, mais soluble dans la soude, la potasse, l'acide nitrique et difficilement dans l'acide acétique, a pour formule $23\text{MoO}^4\text{Pb}, \text{Mo}^2\text{O}^5 + (\text{PO}^4\text{Pb})^2, 7\text{H}^2\text{O}$. Son insolubilité permet de doser le plomb soit en poids, soit en volume : dans le premier cas, le précipité séché à 100° est pesé et son poids, multiplié par 0,54802, donne celui du plomb.

Arsénio-molybdate de plomb ⁽¹²²⁹⁾. — C'est une espèce naturelle appelée *achromatite* trouvée à Mexico et dont la composition est $5[\text{As}^2\text{O}^3\text{Pb}^3 + \text{PbCl}^1] + 4(\text{MoO}^3\text{Pb}^7)$ avec un peu de fer.

Vanadomolybdate de plomb ^(1230, 1231). — Cette espèce naturelle (Leadhills, Écosse) est voisine des wulfenite, descloizite, déchenite et forme ce qu'on appelle l'*éosite* (nuance rouge).

Alliages de plomb et de tungstène ⁽¹²¹⁶⁾. — L'alliage PbTu s'obtient soit en chauffant le plomb et l'acide tungstique (D'Elhujart), soit en réduisant simultanément par l'aluminothermie les oxydes des deux métaux ; il est très difficilement fusible ⁽¹²³³⁾.

Tungstates de plomb. — L'acide TuO^4H^2 forme avec le plomb un sel neutre et deux sels acides :

a) SEL NEUTRE TuO^4Pb . — Il constitue un minerai naturel, la *stolzite* ^(1234, 1235). On l'obtient en précipitant le tungstate de potassium par un sel de plomb ^(1236 à 1238) ; ou en fondant le sel de sodium avec du chlorure de plomb en vase clos ⁽¹²³⁹⁾ ; ou encore le tungstate de soude avec le sulfate de plomb ^(771 b) ; dans le premier cas, on a une poudre blanche anhydre qui, par la chaleur, devient grise, jaune et fond, elle cristallise à froid : dans le deuxième cas, on obtient des octaèdres quadratiques transparents, incolores (D = 8,27), insolubles dans l'eau et l'acide nitrique, solubles dans les alcalis.

b) SEL ACIDE $3\text{TuO}^4\text{Pb}, 4\text{TuO}^3$ ⁽¹²⁴⁰⁾. — Poudre blanche insoluble dans l'eau qu'on obtient en précipitant l'azotate de plomb par le bitungstate d'ammonium ⁽¹²⁴¹⁾ (Berzélius).

c) SEL ACIDE HYDRATÉ $\text{TuO}^4\text{Pb}, 3\text{TuO}^3, 5\text{H}^2\text{O}$, ou *métatungstate de plomb* ⁽¹²⁴²⁾. C'est un précipité blanc floconneux qui est soluble dans

B. Soc. Ch. (3)-3-852-1890. — ⁽¹²⁴²⁾ MALLET. Ber. Chem. Gesell. 3-831 a. 1875. — ⁽¹²³⁰⁾ SCHRAUF. Ber. Chem. Gesell. 4-552-1871. — ⁽¹²³¹⁾ SCHRAUF. Proc. Roy. Soc. 19-451-1870-1871 ; Ber. Chem. Gesell. 35-911-1902. — ⁽¹²³³⁾ BERNOUILLE. An. Ph. Chem. Pogg. 444-573-1860. — ⁽¹²³⁴⁾ LÉVY. An. Ph. Chem. Pogg. 8-515-1826. — ⁽¹²³⁵⁾ BROWN. Ph. Mag. (5)-34-253. — ⁽¹²³⁶⁾ ANTHON. J. prakt. Chem. 9-542-1856. — ⁽¹²³⁷⁾ ZETTKOW. An. Ph. Chem. Pogg. 130-240-1867. — ⁽¹²³⁸⁾ SMITH et BRADBURY. Ber. Chem. Gesell. 24-2950-1891. —

l'acide nitrique chaud et qui se forme par l'action de l'acétate de plomb sur l'acide métatungstique ou sur ses sels en solution.

Thiotungstate de plomb TuS^4Pb . — Berzélius l'a obtenu en décomposant par un sel de plomb le sel correspondant de potassium.

Tungstoborate de plomb $9TuO^3, B^2O^3, 2PbO, 2H^2O + 9Aq$ ⁽¹²⁴³⁾. — Il a été obtenu en neutralisant par le carbonate de plomb une solution d'acide tungstoborique et en concentrant; ce sel peu soluble cristallise très bien par refroidissement de la solution aqueuse.

Hexatungstoperiodate de plomb ⁽¹²⁴⁴⁾. — Ce composé se forme en précipitant une liqueur d'un sel de plomb par l'hexatungstoperiodate de sodium, $12TuO^3, P^2O^7, 5Na^2O, 16H^2O$. Sa composition est analogue à celle du composé sodique.

Phosphotungstate de plomb ⁽¹²⁴⁵⁾ $(PTu^8O^{28})Pb^3, nH^2O$. — Prismes ou aiguilles jaunes que l'on obtient par double décomposition, solubles dans l'eau, mais décomposés, si la dilution est considérable, en un sel basique.

Phosphotri et Phosphopenta métatungstates de plomb $12Tu^2O^3, P^2O^5, 2PbO, 6H^2O$ et $20Tu^2O^3, P^2O^5, 2PbO, 6H^2O$. — Ils s'obtiennent par la réaction de l'acétate de plomb sur les sels de sodium des acides correspondants, tous deux en fines aiguilles blanches peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante ⁽¹²⁴⁶⁾.

Oxyde de plomb et d'uranium. — On précipite par l'ammoniaque un mélange des azotates des deux métaux ⁽¹²⁴⁷⁾ ou bien l'on fait bouillir du carbonate de plomb avec de l'acétate d'uranium jusqu'à ce qu'il soit coloré en rouge jaune ⁽¹²⁴⁸⁾ ou bien encore on précipite l'acétate de plomb par l'azotate d'uranium ⁽¹²⁴⁹⁾. C'est un corps jaunâtre qui brunit sous l'action de la chaleur, qui est réduit par l'hydrogène en un mélange de plomb et d'oxyde d'uranium, et celui-ci, mis en contact avec l'air après refroidissement, se réoxyde en reproduisant, avec incandescence, le corps initial $2U^4O^3, PbO$.

Uranate de plomb ⁽¹²⁵⁰⁾ $2U^2O^3, 3PbO$. — Il s'obtient en oxydant par le chlorate de plomb l'oxyde vert d'uranium, il se forme une poudre rouge orangé qu'on débarrasse du chlorure de plomb formé par lavages au chlorure de potassium, puis à l'eau bouillante, enfin à l'acétate neutre

⁽¹²⁴⁰⁾ SMITH et BRADBURY. B. Soc. Ch. (5)-8-280-1892. — ⁽¹²⁴¹⁾ LOTZ. J. prakt. Chem. 63-214-1854. — ⁽¹²⁴²⁾ SCHEIBLER. J. prakt. Chem. 83-318-1861. — ⁽¹²⁴³⁾ KLEIN. B. Soc. Ch. (2)-36-207-1881. — ⁽¹²⁴⁴⁾ ROSENHEIM et LIEBNECHT. An. Chem. Pharm. Lieb. 308-40-1899. — ⁽¹²⁴⁵⁾ KEHRMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 245-46-1888. — ⁽¹²⁴⁶⁾ PÉCHARD. An. Ch. Ph. (6)-22-256 et 255-1891. — ⁽¹²⁴⁷⁾ ARFVEDSON. An. Ph. Chem. Pogg. 1-258-1824. — ⁽¹²⁴⁸⁾ WERTHEIM. J. prakt. Chem. 29-228-1845. — ⁽¹²⁴⁹⁾ PENSOZ. An. Ch. Ph. (2)-56-355-1834. — ⁽¹²⁵⁰⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (6)-1-356-1884. — ⁽¹²⁵¹⁾ CARSTANJEN. Jahresb. 278-1867.

de plomb pour enlever l'oxyde de ce métal. Le composé obtenu est entièrement soluble dans l'acide nitrique, fusible en un liquide rouge vif qui, à froid, se prend en une masse cristalline.

Alliage de plomb et de thallium. — L'alliage très mou correspondant à PbTl^2 n'est pas cristallin, il se solidifie à 250° (¹²⁵).

Alliage de plomb, de bismuth et de thallium. — L'alliage de 6 p. de plomb, de 1 p. de thallium et de 6 p. de bismuth est brillant et dur; il se solidifie à 130° (Carstanjen).

P. LEMOULT,

Chargé du cours de chimie générale
à l'Université de Lille.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME QUATRIÈME

MÉTAUX

La Table alphabétique de tous les corps simples ou composés, cités dans le Traité de Chimie Minérale, se trouvera à la fin du tome V.

ALUMINIUM. État naturel.	1	Préparation de la pâte	75
Préparation	2	Glaçures	78
<i>Méthodes électrolytiques.</i>	2	Fours	82
<i>Méthodes chimiques.</i>	7	Décoration.	85
Purification	9	PORCELAINES TENDRES	90
Propriétés physiques	10	GRÈS CÉRAMIQUES	94
Propriétés chimiques	12	POTERIES A PATE PERMÉABLE.	97
Caractères, analyse	16	FAÏENCES FINES	97
FLUORURE D'ALUMINIUM.	20	FAÏENCES ORDINAIRES.	102
CHLORURE D'ALUMINIUM.	21	POTERIES COMMUNES	104
BROMURE D'ALUMINIUM	23	TERRES CUITES, BRIQUES.	106
IODURE D'ALUMINIUM	24	TERRES CUITES INFUSIBLES A HAUTE	
Alumine.	25	TEMPÉRATURE.	109
OXYCHLORURE D'ALUMINIUM.	29	OUTREMERIS	113
SULFURE D'ALUMINIUM.	31	État naturel.	113
Sulfate d'aluminium.	32	Historique.	115
SÉLÉNIURE D'ALUMINIUM.	35	Préparation	116
TELLURURE D'ALUMINIUM.	35	Analyse.	121
AZOTURE D'ALUMINIUM.	36	Constitution	122
PROSPHURES D'ALUMINIUM	37	GALLIUM. État naturel.	126
PROSPHATES D'ALUMINIUM.	38	Préparation	127
ARSÉNIURE D'ALUMINIUM.	40	Propriétés.	128
BORATE D'ALUMINIUM.	42	CHLORURES DE GALLIUM.	130
CARBURE D'ALUMINIUM.	42	OXYDES DE GALLIUM	132
SILICATES D'ALUMINIUM	42	SULFURES, SULFATES DE GALLIUM.	133
Alun de potassium	47	INDIUM. État naturel.	134
Propriétés.	49	Préparation	135
SULFATE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM.	53	Propriétés.	137
SULFATE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM.	55	CHLORURES D'INDIUM	139
SILICATES D'ALUMINIUM ET DE SODIUM.	55	OXYDES D'INDIUM.	140
SELS D'ALUMINIUM ET DE CALCIUM	57	SULFURES, SULFATES D'INDIUM.	141
SELS D'ALUMINIUM ET DE MAGNÉSIUM.	59	SELS D'INDIUM ET DE CÉSIUM, DE RU-	
SELS D'ALUMINIUM ET DE ZINC.	60	BIDIUM, DE POTASSIUM, D'AMMONIUM,	
CÉRAMIQUE.	61	DE MAGNÉSIUM.	142
Kaolins et argiles.	61	COBALT. État naturel.	144
Propriétés physiques	64	Préparation	147
Propriétés chimiques	67	Propriétés	154
Produits céramiques.	71	Caractères.	157
POTERIES A PATE IMPERMÉABLE.	72	Applications	160
PORCELAINE DURE.	72		
Composition de la pâte.	75		

FLUORURE DE COBALT.	163	Nickel carbonyle.	289
Chlorure de cobalt.	164	CARBONATES DE NICKEL	291
BROMURES DE COBALT.	169	CYANURE DE NICKEL	292
IODURE DE COBALT.	170	SELS DE NICKEL ET DE POTASSIUM	295
Protoxyde de cobalt	171	SELS DE NICKEL ET D'AMMONIUM.	294
OXYDE SALIN DE COBALT.	172	SELS DE NICKEL ET DE SODIUM, DE	
SESQUIOXYDE DE COBALT.	174	LITHIUM, DE BARYUM, DE MAGNÉ-	
BIOXYDE DE COBALT.	177	SIIUM, DE ZINC, D'ALUMINIUM	295
CHLORATE, BROMATE, IODATE DE CO-		FER	297
BALT	178	État naturel	297
SULFURES DE COBALT.	179	Préparation	301
SULFITES, HYPOSULFITE, THIONATES		Propriétés physiques	306
DE COBALT.	180	Propriétés chimiques	311
Sulfate de cobalt	182	États allotropiques	319
SÉLÉNIURES, SÉLÉNITES, SÉLÉNIATES		Caractères, analyse	321
DE COBALT	184	Poids atomique	325
AZOTURE, AZOTITES DE COBALT.	186	HYDRE DE FER	326
AZOTATES DE COBALT.	188	FLUORURES DE FER.	328
PHOSPHURES DE COBALT.	189	Chlorure ferreux	330
PHOSPHATES, ARSÉNIATES DE COBALT.	190	Chlorure ferrique	332
BORURE, BORATES DE COBALT.	193	BROMURES DE FER	337
CARBONATES, CYANURE DE COBALT.	194	IODURES DE FER.	338
SILICIURES DE COBALT	196	Protoxyde de fer.	339
SELS DE COBALT ET DE CÉSIIUM, DE		Oxyde ferrosferrique.	341
RUBIDIUM.	198	Sesquioxyde de fer	344
SELS DE COBALT ET DE POTASSIUM	199	Oxyde ferrique hydraté	348
SELS DE COBALT ET D'AMMONIUM.	203	ANHYDRIDE FERRIQUE.	353
SELS DE COBALT ET DE SODIUM.	205	OXYCHLORURES DE FER	356
SELS DE COBALT, DE CALCIUM, DE		BROMATES, IODATES DE FER	358
STRONTIUM, DE BARYUM	207	Monosulfure de fer	360
SELS DE COBALT ET DE MAGNÉSIUM,		SESQUISULFURE DE FER	363
DE ZINC, D'ALUMINIUM.	208	HYPOSULFITE FERREUX	366
Cobaltamines	209	Sulfate ferreux.	367
Définition	209	Sulfate ferrique	370
COBALTOAMINES	216	SÉLÉNIURES DE FER	375
SELS DE COBALTHEAMINES.	217	AZOTURE DE FER	374
SELS DE COBALTPENTAMINES	220	AZOTATES DE FER	376
SELS DE COBALTTÉTAMINES	228	NITROSOSULFURES DE FER	377
SELS DE COBALTTRIAMINES.	235	PHOSPHURES DE FER	382
SELS DE COBALTDIAMINES.	238	PHOSPHATES DE FER	384
DIPENTAMINES.	240	ARSÉNIURES, ARSÉNATES DE FER	388
DITÉTAMINES.	241	BORURE, BORATES DE FER	390
DITRIAMINES	242	CARBURE DE FER.	392
NICKEL. État naturel.	243	FER CARBONYLE.	395
Préparation	248	Carbonates de fer	394
Propriétés physiques	253	ACIDE FERROCYANHYDRIQUE	397
Propriétés chimiques	255	FERROCYANURE DE FER	399
Caractères, analyse	258	FERRICYANURE DE FER	401
Applications	263	ACIDE NITROSO-FERROCYANHYDRIQUE	402
Chlorures de nickel.	267	SILICIURES, SILICATES DE FER.	404
BROMURE DE NICKEL.	269	ALLIAGES DE FER ET D'ÉTAIV	406
Protoxyde de nickel.	271	SELS DE FER ET DE POTASSIUM	407
SESQUIOXYDE DE NICKEL.	273	Ferrocyanure de potassium	411
IODATES, PÉRIODATES DE NICKEL.	274	Ferricyanure de potassium	415
SULFURES DE NICKEL.	276	SELS DE FER ET D'AMMONIUM.	419
Sulfate de nickel	279	SELS DE FER ET DE SODIUM.	423
SÉLÉNIURES DE NICKEL	281	SELS DE FER ET DE LITHIUM.	427
AZOTURE DE NICKEL	282	SELS DE FER ET DE CALCIUM, DE STROY-	
AZOTATES DE NICKEL.	283	TIUM, DE BARYUM	428
PHOSPHURES DE NICKEL	284	SELS DE FER ET DE MAGNÉSIUM, DE	
ARSÉNIURES, ARSÉNATES DE NICKEL	287	ZINC, DE CADMIUM	432
VANADATES DE NICKEL.	287		

SELS DE FER ET D'ALUMINIUM, DE COBALT, DE NICKEL	453	CARBONATE DE MANGANÈSE	557
MÉTALLURGIE DU FER	438	SILICIURES DE MANGANÈSE, SILICIATES DE MANGANÈSE	561
Produits de la métallurgie du fer	440	SELS DE MANGANÈSE ET DE COESIUM	563
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MÉTAUX	440	SELS DE MANGANÈSE ET DE RUBIDIUM	564
COMPOSITION CHIMIQUE DES ACIERS	445	SELS DE MANGANÈSE ET DE POTASSIUM	564
CLASSIFICATION DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES	446	Manganate, permanganate de potassium	566
CONSTITUTION DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES	450	Propriétés	569
ÉTUDE MICROGRAPHIQUE DE L'ACIER	455	SELS DE MANGANÈSE ET D'AMMONIUM	577
TRANSFORMATIONS DES FERS ET ACIERS	458	SELS DE MANGANÈSE ET DE SODIUM	580
HYPOTHÈSES RELATIVES A LA CONSTITUTION DES COMBINAISONS DU CARBONE	464	SELS DE MANGANÈSE ET DE LITHIUM	583
ÉTATS DES ÉLÉMENTS AUTRES QUE LE FER ET LE CARBONE CONTENUS DANS LES PRODUITS SIDÉRURGIQUES	467	SELS DE MANGANÈSE ET DE MAGNÉSIUM	584
Élaboration des produits sidérurgiques	473	SELS DE MANGANÈSE ET DE CALCIUM, DE STRONTIUM, DE BARYUM	585
RÉACTIONS MÉTALLURGIQUES	473	SELS DE MANGANÈSE ET DE ZINC, DE CADMIUM, D'ALUMINIUM	588
MINÉRAIS DE FER	476	SELS DE MANGANÈSE ET DE COBALT, DE NICKEL, DE FER	591
HAUTS FOURNEAUX	477	CHROME. État naturel	595
FER SOUDÉ, AFFINAGE, PUDDLAGE	479	Préparation	596
ACIER FONDU BESSEMER ET THOMAS	480	Propriétés physiques	600
PROCÉDÉ MARTIN	482	Propriétés chimiques	601
ACIER AU CREUSET	483	Caractères, analyse	603
ACIER AU FOUR ÉLECTRIQUE	483	FLUORURE DE CHROME	605
SOLIDIFICATION DE L'ACIER	483	PROTOCHLORURE DE CHROME	606
MANGANÈSE. État naturel	487	Sesquichlorure de chrome	607
Préparation	489	BROMURES, IODURES DE CHROME	610
Propriétés	491	PROTOXYDE DE CHROME	612
Caractères, analyse	493	Sesquioxyde de chrome	612
FLUORURES DE MANGANÈSE	496	Anhydride chromique	619
Chlorure manganoux	498	ACIDE PERCHROMIQUE	622
CHLORURE MANGANIQUE	502	CHLORURE DE CHROMYLE	625
BROMURE, IODURE DE MANGANÈSE	505	SULFURES DE CHROME	626
Protoxyde de manganèse	506	SULFATE DE CHROME	628
Bioxyde de manganèse	511	ACIDES CHROMOSULFURIQUES	631
OXYDE SALIN DE MANGANÈSE	518	SÉLÉNIURES, SÉLÉNITES DE CHROME	633
SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE	520	AZOTURES, AZOTATES DE CHROME	633
ANHYDRIDE MANGANIQUE	529	PHOSPHURES, PHOSPHATES DE CHROME	634
ANHYDRIDE PERMANGANIQUE	523	ARSÉNITE, ARSÉNIATE DE CHROME	635
ACIDE PERMANGANIQUE	525	CARBURES, CARBONATES DE CHROME	637
OXYFLUORURES, OXYCHLORURES DE MANGANÈSE	527	SILICIURES DE CHROME	638
Protosulfure de manganèse	528	SELS DE CHROME ET DE POTASSIUM	640
SULFITES DE MANGANÈSE	533	Chromate de potassium	641
Sulfate manganoux	534	Bichromate de potassium	642
SULFATES MANGANIQUES	540	Alun de chrome et de potassium	646
SÉLÉNIURE DE MANGANÈSE	542	SELS DE CHROME ET D'AMMONIUM	650
AZOTURE, AZOTATE DE MANGANÈSE	543	SELS DE CHROME ET DE SODIUM	651
PHOSPHURES DE MANGANÈSE	546	SELS DE CHROME ET DE CALCIUM, DE STRONTIUM, DE BARYUM	658
PHOSPHATES MANGANEUX	547	SELS DE CHROME ET DE MAGNÉSIUM	661
PHOSPHATES MANGANIQUES	551	SELS DE CHROME ET DE ZINC	662
ARSÉNIURES, ARSÉNITES, ARSÉNIATES DE MANGANÈSE	555	SELS DE CHROME ET D'ALUMINIUM	664
ANTIMONIURES, ANTIMONIATES DE MANGANÈSE	555	SELS DE CHROME ET DE COBALT	665
BORURES, BORATES DE MANGANÈSE	556	SELS DE CHROME ET DE NICKEL	667
		SELS DE CHROME ET DE FER	667
		SELS DE CHROME ET DE MANGANÈSE	669
		Composés chromammoniques	670
		COMPOSÉS ROSÉOCHROMIQUES	672
		COMPOSÉS PURPURÉOCHROMIQUES	674
		COMPOSÉS XANTHOCHROMIQUES	677
		COMPOSÉS RHODOCHROMIQUES	678

COMPOSÉS ÉRYTHROCHROMIQUES	679	Propriétés	777
COMPOSÉS LUTÉOCHROMIQUES	680	Acides tungstiques	778
COMPOSÉS RHODOSCHROMIQUES	682	OXYCHLORURES, OXYBROMURES DE	
MOLYBDÈNE . État naturel	685	TUNGSTÈNE	785
Préparation	685	SULFURES DE TUNGSTÈNE	786
Propriétés	687	ACIDES SULFOTUNGSTIQUES	788
Caractères, analyse	689	AZOTURES DE TUNGSTÈNE	791
FLUORURES DE MOLYBDÈNE	690	PHOSPHURES DE TUNGSTÈNE	795
DICHLORURE DE MOLYBDÈNE	690	Acides phosphotungstiques	796
TRICHLORURE DE MOLYBDÈNE	691	ARSÉNIURE DE TUNGSTÈNE	799
TÉTRACHLORURE DE MOLYBDÈNE	692	ACIDES ARSÉNIOTUNGSTIQUES	799
Pentachlorure de molybdène	693	BORURE DE TUNGSTÈNE	801
BROMURES DE MOLYBDÈNE	695	ACIDES BOROTUNGSTIQUES	802
IODURES DE MOLYBDÈNE	695	CARBURES DE TUNGSTÈNE	804
SESQUIOXYDE DE MOLYBDÈNE	696	SILICIURES DE TUNGSTÈNE	805
Bioxyde de molybdène	698	Acides silicotungstiques	805
Anhydride molybdique	700	Tungstates de potassium	809
Acide molybdique	703	FLUOXYTUNGSTATES, SULFOTUNGSTATES,	
ACIDE PERMOLYBDIQUE	706	PHOSPHOTUNGSTATES, SILICOTUNG-	
Oxyde bleu de molybdène	706	STATES DE POTASSIUM	815
OXYCHLORURES DE MOLYBDÈNE	709	Tungstates d'ammonium	818
OXYBROMURES DE MOLYBDÈNE	711	FLUOXYTUNGSTATES, SULFOTUNGSTATES,	
OXYIODURES DE MOLYBDÈNE	711	PHOSPHOTUNGSTATES, SILICOTUNG-	
Sulfures de molybdène	712	STATES D'AMMONIUM	821
SÉLÉNIURE, TELLURE DE MOLYBDÈNE	715	Tungstates de sodium	824
AZOTURE, PHOSPHORE DE MOLYBDÈNE	716	FLUOXYTUNGSTATES, SULFOTUNGSTATES,	
Acides phosphomolybdiques	717	PHOSPHOTUNGSTATES, SILICOTUNG-	
ACIDES ARSÉNIOMOLYBDIQUES	720	STATES DE SODIUM	828
CARBURES DE MOLYBDÈNE	721	TUNGSTATES DE LITHIUM	851
ACIDES SILICOMOLYBDIQUE, TITANO-		TUNGSTATES DE CALCIUM, DE STRON-	
MOLYBDIQUE, ZIRCONOMOLYBDIQUE	722	TIUM, DE BARYUM	852
Molybdates de potassium	725	TUNGSTATES DE MAGNÉSIUM	858
FLUOXYMOLYBDATES DE POTASSIUM	726	TUNGSTATES DE ZINC, DE CADMIUM	859
SULFOMOLYBDATES DE POTASSIUM	728	TUNGSTATES D'ALUMINIUM, DE COBALT,	
Phosphomolybdates de potas-		DE NICKEL, DE FER, DE MANGANÈSE,	
sium	750	DE CHROME	842
Molybdates d'ammonium	753	URANIUM . État naturel	849
Phosphomolybdate d'ammo-		Préparation	852
nium	759	Propriétés physiques	854
MOLYBDATES DE SODIUM	740	Propriétés chimiques	856
MOLYBDATES DE LITHIUM	745	Propriétés physiologiques	857
MOLYBDATES DE CALCIUM, DE STRON-		Caractères, analyse	858
TIUM, DE BARYUM	748	Poids atomique	859
MOLYBDATES DE MAGNÉSIUM	750	FLUORURE D'URANIUM	861
MOLYBDATES DE ZINC	751	CHLORURES D'URANIUM	862
MOLYBDATES D'ALUMINIUM	753	BROMURES D'URANIUM	865
MOLYBDATES DE COBALT, DE NICKEL, DE		Bioxyde d'uranium	864
FER, DE MANGANÈSE	754	Oxyde vert d'uranium	866
TUNGSTÈNE . État naturel	759	Trioxyde d'uranium	869
Préparation	761	OXYCHLORURES, OXYBROMURES, OXY-	
Propriétés	762	BROMURES D'URANIUM	875
Caractères, analyse	764	SULFURES D'URANIUM	874
BICHLORURE DE TUNGSTÈNE	767	SULFATES D'URANIUM	876
TÉTRACHLORURE DE TUNGSTÈNE	767	Azotates d'uranyle	879
PENTACHLORURE DE TUNGSTÈNE	768	PHOSPHATES D'URANYLE	881
Hexachlorure de tungstène	768	ARSÉNIATES D'URANYLE	882
BROMURES DE TUNGSTÈNE	770	CARBURE D'URANIUM	884
IODURES DE TUNGSTÈNE	771	Uranates de potassium	887
Bioxyde de tungstène	775	Uranates d'ammonium	891
Oxyde bleu de tungstène	775	CHLORURE D'URANIUM ET DE SODIUM	894
Anhydride tungstique	775	Uranates de sodium	894

SELS D'URANIUM ET DE CALCIUM, DE STRONTIUM, DE BARYUM.	897	CHLOROIODURES DE PLOMB.	984
SELS D'URANIUM ET DE MAGNÉSIUM, DE ZINC, DE FER, DE CHROME.	900	Protoxyde de plomb.	987
Généralités sur la famille du fer.	901	Oxyde salin de plomb ou minium.	990
THALLIUM. État naturel.	910	SESQUIOXYDE DE PLOMB.	992
Préparation.	911	Peroxyde de plomb.	993
Propriétés physiques.	913	OXYCHLORURES DE PLOMB.	997
Propriétés chimiques.	914	CHLORATE DE PLOMB.	999
Caractères, analyse.	916	OXYIODE DE PLOMB.	1000
Poids atomique. Valence.	918	PERIODATES DE PLOMB.	1001
FLUORURES DE THALLIUM.	918	Sulfure de plomb.	1002
Chlorures de thallium.	919	HYPOSULFITE DE PLOMB.	1005
BROMURES DE THALLIUM.	922	THIONATES DE PLOMB.	1006
IODURES DE THALLIUM.	925	Sulfate de plomb.	1007
Protoxyde de thallium.	926	SULFATES BASIQUES DE PLOMB.	1009
Oxyde thallique.	928	SÉLÉNIURE DE PLOMB.	1010
CHLORATE, IODATE DE THALLIUM.	930	TELLUURE DE PLOMB.	1011
SULFURES DE THALLIUM.	931	AZOTURE DE PLOMB.	1012
SULFATES DE THALLIUM.	932	Azotates de plomb.	1013
AZOTHYDRATES, AZOTATES DE THALLIUM.	936	NITROSONITRATES DE PLOMB.	1016
PHOSPHURE, PHOSPHATE DE THALLIUM.	938	PHOSPHATES DE PLOMB.	1018
ARSÉNIURE, ARSÉNITES DE THALLIUM.	940	ARSÉNIURE DE PLOMB.	1021
CARBONATES DE THALLIUM.	942	ARSÉNITES, ARSÉNIATES DE PLOMB.	1023
CYANURES DE THALLIUM.	942	ANTIMONIURE, ANTIMONIATES DE PLOMB.	1025
SELS DE THALLIUM ET DE POTASSIUM.	945	ALLIAGES DE PLOMB ET DE BISMUTH.	1024
SELS DE THALLIUM ET D'AMMONIUM, DE SODIUM, DE LITHIUM, DE BARYUM.	946	VANADATES DE PLOMB.	1025
SELS DE THALLIUM ET DE ZINC, D'ALUMINIUM.	948	BORATE DE PLOMB.	1026
SELS DE THALLIUM ET DE COBALT, DE NICKEL, DE FER, DE CHROME, DE MOLYBDÈNE, DE TUNGSTÈNE, D'URANIUM.	950	Carbonates de plomb.	1027
PLOMB.	952	SULFOCTANATE DE PLOMB.	1032
Minerais.	954	SILICIURE, SILICATE DE PLOMB.	1033
Propriétés physiques.	958	ALLIAGES DE PLOMB ET D'ÉTAÏN.	1034
Propriétés chimiques.	962	SELS DE PLOMB ET DE CÉSURIUM OU DE RUBIDIUM.	1035
Propriétés physiologiques.	965	IODURES DE PLOMB ET DE POTASSIUM.	1037
Caractères, analyse.	966	PLONBITE, PLOMBATE DE POTASSIUM.	1037
Poids atomique.	969	CHLORURES DE PLOMB ET D'AMMONIUM.	1040
Applications.	970	ALLIAGES DE PLOMB ET DE SODIUM.	1042
Métallurgie.	971	THIOSULFATE DE PLOMB ET DE SODIUM.	1043
Statistique.	977	SELS DE PLOMB ET DE LITHIUM, DE CALCIUM, DE STRONTIUM, DE BARYUM.	1044
FLUORURE DE PLOMB.	978	SELS DE PLOMB ET DE MAGNÉSIUM.	1047
Chlorure de plomb.	979	ALLIAGES DE PLOMB ET DE ZINC.	1048
TÉTRACHLORURE DE PLOMB.	980	SELS DE PLOMB ET DE ZINC.	1048
BROMURES DE PLOMB.	981	SELS DE PLOMB ET DE CADMIUM.	1048
Iodure de plomb.	982	SELS DE PLOMB ET D'ALUMINIUM.	1049
		SELS DE PLOMB ET DE NICKEL.	1049
		ALLIAGES DE PLOMB ET DE FER.	1050
		SELS DE PLOMB ET DE FER.	1050
		SELS DE PLOMB ET DE MANGANÈSE.	1051
		CHROMATES DE PLOMB.	1051
		MOLYBDATES DE PLOMB.	1054
		TUNGSTATES DE PLOMB.	1055
		SELS DE PLOMB ET D'URANIUM.	1056

A LA MÊME LIBRAIRIE

Cours de chimie minérale et organique, par A. GAUTIER, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition*, revue et mise au courant des travaux les plus récents. 2 volumes grand in-8 avec figures dans le texte.

TOME I. *Chimie minérale*. 1 vol. grand in-8 avec 244 figures. 16 »
TOME II. *Chimie organique*. Nouvelle édition. (Sous presse.)

Leçons de chimie biologique, normale et pathologique, par A. GAUTIER. *Deuxième édition*, publiée avec la collaboration de M. ARTHUS, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg. 1 vol. grand in-8 avec 110 figures. 18 »

Traité de chimie minérale et organique, comprenant la chimie pure et ses applications, par MM. Ed. WILLM, professeur à la Faculté des sciences de Lille, et HANNOT, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. 4 vol. grand in-8 avec figures dans le texte. 50 »

Traité d'analyse chimique quantitative, par R. FRÉSENIUS, professeur de chimie à l'Université de Wiesbaden. *Septième édition française*, traduite sur la sixième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 fort vol. in-8 avec 251 figures dans le texte. 16 »

Traité d'analyse chimique qualitative, par R. FRÉSENIUS, professeur de chimie à l'Université de Wiesbaden. *Onzième édition française*, rédigée d'après la seizième édition allemande et mise au courant des travaux les plus récents, par le Dr GAUTIER. 1 vol. in-8 avec figures dans le texte et une planche chromolithographiée. (Sous Presse)

Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse, par J. RIBAN, professeur chargé du cours d'analyse chimique et maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Université de Paris. 1 vol. grand in-8 avec 96 figures dans le texte. 9 »

Les médicaments chimiques, par M. PRENIER, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'École de pharmacie.

I. *Composés minéraux*. 1 vol. grand in-8 avec 137 figures. 15 »
II. *Composés organiques*. 1 vol. grand in-8 avec 47 figures. 15 »

Cent vingt exercices de chimie pratique, décrits d'après les textes originaux et les notes de laboratoire et choisis pour former des chimistes, par Armand GAUTIER, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris, et J. ALBAHART, doct. phil. des laboratoires de E. FISCHER et A. GAUTIER. 1 vol. petit in-8 avec figures dans le texte, cartonné toile. 5 »

Le Radium. La Radioactivité et les Radiations, les sciences qui s'y rattachent et leurs applications. Comité de rédaction : d'ARSONVAL, H. BECQUEREL, BECLÈRE, R. BLONDOT, Ch. BOUCHARD, P. CURIE, DANYSZ, DEBIÈRE, Ch. FÉRY, FINSEN, Ch. E. GUILLAUME, ORDIN, RUBENS, RUTHERFORD. — Secrétaire de la rédaction : JACQUES DANNE. — Paraissant tous les mois par fascicules grand in-8° de 48 pages, avec figures. — *Abonnement annuel*: Paris et départements, 12 fr. Étranger, 15 fr. — Le numéro. 1 »

Traité de chimie agricole, développement des végétaux, terre arable, amendements et engrais, par M. P.-P. DEHÉRAIN, membre de l'Institut et de la Société nationale d'Agriculture, professeur de physiologie végétale au Muséum d'histoire naturelle et de chimie agricole à l'École d'Agriculture de Grignon. *Deuxième édition*, revue et augmentée. 1 vol. grand in-8 avec figures dans le texte. 18 »