



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.

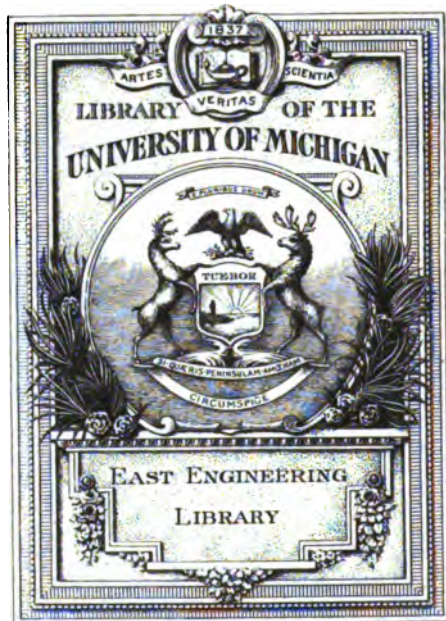
Nous vous demandons également de:

- + *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>

B 471466



East Eng. v.

QD

151

m714t

E. Aug. tel.

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. C.
COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIAC
H. GAUTIER, GIRAN, HEBERT, LEBEAU, LE CHATELIER, G. L.
LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE,
PÉCHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX.**

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION

MARCEL GUICHARD

TOME DEUXIÈME

MÉTALLOÏDES

PAR

MASSON ET C

120, BOULEVARD S

19

44

East Engli.
Library

Q II

151

.M714t

a

Chem.
Terquem
1-25-24
v. 2, fasc. 1.

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 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.

ABBREVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABBREVIATIONS	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. Kastner.	Archiv für Chemie u. Meteorologie vom Dr. Kastner.	Chem. Zeit.	Chemiker Zeitung. Gœthen.
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 Dr. 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-Petersbourg.	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 Dr. 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.

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABRÉVIATIONS	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, Litterature 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.
Monatsh. 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, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre; 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.		

Température	T :	Densité à t degrés	D _t :
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	145,6
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	196
Bismuth.	Bi	208,5	Oxygène.	O	16
Bore.	B	11	Palladium.	Pd	106
Bronce.	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	193	Uranium.	U	238,5
Krypton.	Kr	81,8	Vanadium.	V	51,2
Lanthane.	La	138	Xénon.	X	128
Lithium.	Li	7,05	Ytterbium.	Yb	175
Magnésium.	Mg	24,56	Yttrium.	Y	80
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
II

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,
PÉCHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION

MARCEL GUICHARD

TOME DEUXIÈME
MÉTALLOÏDES

PARIS
MASSON ET C^e, ÉDITEURS
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1905

Droits de traduction et de reproduction réservés.

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

TOME II

ANTIMOINE $Sb = 120$

État naturel. — L'antimoine se rencontre dans la nature à l'état natif et forme en outre un très grand nombre d'espèces minérales.

L'antimoine natif est rhomboédrique, mais rarement bien cristallisé, le plus souvent en masses lamellaires ou réniformes. En France, il a été trouvé dans les filons argentifères des mines des Chalanches (Isère) ⁽¹⁾. Sa présence a été observée, dans les mines du Harz ⁽²⁾ en Bohême, en Suède ⁽³⁾, au Mexique, au Chili, à Bornéo ⁽³⁾, au Nouveau-Brunswick ⁽⁴⁾. Il renferme presque toujours de l'arsenic et est souvent accompagné d'un arséniure, répondant sensiblement à la formule As^2Sb , qui est désigné sous le nom d'Allemontite ^(5 à 9).

Le véritable minerai de l'antimoine est son sulfure ou *stibine* Sb^2S^3 . La stibine cristallise dans le système orthorhombique et présente des aspects assez différents; tantôt elle forme de longs prismes striés terminés par une pyramide, tantôt de fines aiguilles ou des masses bacillaires ou fibreuses. Ce minéral se rencontre dans les filons métallifères, beaucoup plus rarement dans les formations sédimentaires. Il est assez répandu en France ^(10 à 13) (Plateau central, Bretagne, Dauphiné), où quelques gisements sont exploités. On le trouve également en Corse et en Algérie. Il existe de nombreux filons de ce sulfure, en Allemagne, en Hongrie, en Toscane, dans les Cornouailles, dans l'Oural, à Bornéo, en Australie, au

⁽¹⁾ SAGE. Éléments minéral. 2-1777; An. Ch. (1)-45-7-1803. — ⁽²⁾ KLAPROTT. An. Ch. (1)-45-7-1803. — ⁽³⁾ MAC IVOR. Chem. N. 57-64-1888. — ⁽⁴⁾ KUNZ. Jahresh. 2222-1866; Am. J. Sc. 30-275-1885. — ⁽⁵⁾ SAGE. Éléments minéral. 2-71-1777. — ⁽⁶⁾ HAUY. Traité de Minéral. 4-281-1822. — ⁽⁷⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 62-137-1844. — ⁽⁸⁾ HADINGER. Handbuch. mineral. 557-1845. — ⁽⁹⁾ A. LACROIX. Minéral. France 2-584-1897. — ⁽¹⁰⁾ A. LACROIX. Minéral. France 2-447-1897. — ⁽¹¹⁾ GESNOUIN. An. Ch. (1)-77-94-1811. — ⁽¹²⁾ VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (2)-7-52-1818. — ⁽¹³⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. (2)-18-217-1821. — ⁽¹⁴⁾ DE SÉNARMENT.

Mexique, aux États-Unis et au Japon. La *berthierite* est un sulfure d'antimoine ferrique renfermant 9 à 16 pour 100 de ce métal. #

Les minéraux oxydés comprennent :

La *sénarmontite* Sb^2O^3 , cubique, dont l'existence a été reconnue par De Sénarmont (¹⁴ et ¹⁵) dans le minerai de Mimine (Algérie), a été en outre signalée en Hongrie, dans les Cornouailles et au Canada.

La *valentinite* est la variété orthorhombique de ce même oxyde Sb^2O^3 . Elle fut tout d'abord trouvée dans les mines des Chalanches (¹⁶), puis en Bohême, en Saxe, en Hongrie, en Algérie (¹⁴) (en abondance à Pensa, province de Constantine), et dans la province de Québec. Ce minéral est désigné aussi sous le nom d'*exitèle* (¹⁷).

La *cervantite* Sb^4O^8 paraît être un produit d'altération de la stibine, ainsi que la *kermésite*, oxysulfure Sb^2OS^2 . Ces deux minéraux accompagnent généralement la stibine. La *stiblite* est un oxyde hydraté $Sb^4O^3 \cdot 2H^2O$, qui se présente en masses terreuses jaunes.

On connaît en outre de nombreux antimoniures et sulfoantimoniures, quelques antimonites, antimoniates, et silicoantimoniates. La *stibiotantalite* renferme du tantale et du niobium.

L'antimoine est beaucoup moins disséminé que l'arsenic; il se rencontre cependant en petites quantités dans un assez grand nombre d'espèces minérales [pyrites (¹⁹ et ²⁰), galènes (²⁰ et ²¹), blendes (²⁰, ²² et ²³), mispickel (²³-²³), minerais de nickel et de cobalt (¹⁹ et ²⁶ à ³³), proustite (²⁴ et ³⁵), jordanite (³⁵), argyrodite (³⁶), bismuth sulfuré (³⁶ et ³⁷), minerais de tellure (²⁹ et ³⁸ à ⁴⁰); hausmannite (⁴¹), rubellan ou biotite altérée (⁴²), spinelle (⁴³), houilles (⁴⁴), sables de rivière (⁴⁵)]. Sa présence a été signalée dans quelques eaux minérales. Garrigou (⁴⁵) en a reconnu des traces dans les eaux de Saint-Nectaire-le-Haut (Puy-de-Dôme).

Historique. — On admet généralement que la découverte de l'antimoine ne remonte guère qu'au xv^e siècle. Certains passages de Pline et de Dioscoride semblent cependant établir que les anciens, qui utilisaient le sulfure naturel d'antimoine à de nombreux usages, ont dû opérer sa transformation en antimoine métallique. Berthelot a d'ailleurs reconnu

An. Ch. Ph. (5)-31-504-1851. — (¹⁵) DANA. Am. J. Sc. 12-209-1851. — (¹⁶) MONGEZ. J. Phys. 23-66-1783. — (¹⁷) BRUDANT. Minéral. 615-1832. — (¹⁸) GOYDER. Chem. Centr. Bl. 2-728-1894. — (¹⁹) CAMPBELL. Jahreshb. 170-1860. — (²⁰) HAMPE. Chem. Zeit. 66-1895. — (²¹) SANDBERGER. Jahrb. Mineral. 222-1864. — (²²) RAMMELSBERG. Mineral. Chemie 2-63-1895. — (²³) SCHMID. Jahreshb. 2228-1886. — (²⁴) CARNOT. C. R. 79-479-1874. — (²⁵) HILGER. N. Jahrb. Min. 1-99-1890. — (²⁶) BERTHIER. An. Min. 4-467-1819; 7-557-1855. — (²⁷) PETERSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 137-596-1869. — (²⁸) SANDBERGER. Jahreshb. 1271-1870. — (²⁹) SIPÖCZ. Jahreshb. 2228-1886; Z. Kryst. 11-215-1885. — (³⁰) RAMMELSBERG. Z. Geol. Gesell. 25-284-1875. — (³¹) SCHNABEL. Mineral. Chemie. Rammelsberg 60-1860. — (³²) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 63-511-1846. — (³³) BERGMANN. J. prakt. Chem. 75-244-1858. — (³⁴) PRIOR. Mineralogical Magazine 8-98-1888. — (³⁵) TSCHERNAK. Jahreshb. 1250-1874. — (³⁶) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 210-1886. — (³⁷) PETERSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 136-500-1869. — (³⁸) PETZ. An. Ph. Chem. Pogg. 57-472-1842. — (³⁹) SCHARIZER. Jahrb. Geol. Reichsanstalt. Vienne 30-604-1880. — (⁴⁰) RAMMELSBERG. Mineral. Chemie. 2-20-1895. — (⁴¹) REINSCH. J. prakt. Chem. (2)-22-111-1880. — (⁴²) SANDBERGER. Jahreshb. 1281-1878. — (⁴³) MAURO. Jahreshb. 1188-1879. — (⁴⁴) DACRÉE. C. R. 32-827-1851; An. Min. (4)-19-669-1851. — (⁴⁵) GARRIGOU.

qu'un fragment de vase, provenant des fouilles de Cello (lieu demeuré inhabité depuis le temps des Parthes), était constitué par de l'antimoine sensiblement pur, ne renfermant à dose notable, ni cuivre, ni plomb, ni bismuth, ni zinc, mais seulement des traces de fer.

Préparation. — 1° **Procédés industriels.** — A. **PROCÉDÉS PAR VOIE SÈCHE.** — Le minerai le plus fréquemment utilisé est la stibine. Le traitement comporte presque toujours une séparation de la gangue. On opère au moyen de dispositifs différents suivant les usines, mais c'est toujours la fusibilité du sulfure qui est utilisée. Le minerai disposé dans des creusets dont le fond est perforé, ou sur des soles profondes munies d'un trou de coulée est soumis à l'action d'une température suffisante pour produire la fusion du sulfure qui se liquate, et peut être conduit à l'extérieur. Ce sulfure ainsi purifié porte le nom d'*antimoine cru*.

L'antimoine cru, seul ou additionné de poussier de charbon^(46 a) est ensuite soumis au grillage. Cette opération est effectuée sur la sole d'un four à reverbère et nécessite un brassage continu. Le minerai grillé est désigné sous le nom de *scories* ou *scories d'antimoine*. Pour obtenir l'antimoine, on ajoute au minerai grillé du tartre brut ou du charbon et du carbonate de sodium. La réduction a lieu au rouge, elle est due à la fois au mélange réducteur ajouté et au sulfure d'antimoine subsistant encore dans les scories d'antimoine. Le sulfure réagit suivant l'équation : $5\text{Sb}^2\text{O}^4 + 2\text{Sb}^2\text{S}^3 = 10\text{Sb} + 6\text{S O}^2$. On utilise des creusets couverts dans lesquels on laisse l'antimoine se solidifier, la couche supérieure est constituée par des scories riches en sulfure double d'antimoine et de sodium que l'on désigne sous le nom de *crocus*. On les utilise pour la médecine vétérinaire. Le rendement en antimoine est environ de 45 pour 100 du poids du sulfure. La plus ancienne des usines de France pour la fabrication de l'antimoine fut installée à Orléans par Fournier le jeune, d'après Berthier⁽⁴⁷⁾. Le procédé employé différait peu dans ses grandes lignes de la méthode que nous venons de décrire.

On peut encore utiliser pour la réduction du sulfure d'antimoine, le fer métallique. On chauffe, dans un four à reverbère, un mélange en proportions convenables de sulfure d'antimoine, de fer, de sulfate de sodium et de charbon. Berthier⁽⁴⁷⁾ avait indiqué pour 100 parties de sulfure, 42 parties de fer, 10 parties de sulfate de sodium et 2 parties de charbon. L'antimoine ainsi obtenu est arsénifère; on élimine ce métalloïde par une nouvelle fusion en présence de 12 part. 5 de sulfure de fer, 12 part. 5 de carbonate de sodium, 6 part. de sulfure d'antimoine pour 100 parties de métal. Il est parfois nécessaire d'opérer une ou deux nouvelles fusions avec 6 à 7 pour 100 de carbonate de sodium.

En Angleterre, la réduction du sulfure par le fer est faite dans des creusets que l'on dispose dans des fours d'assez grandes dimensions

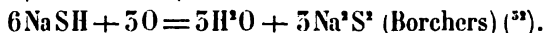
C. R. 84-965-1877. — ⁽⁴⁶⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-12-154-1887. — ^(46 a) GEIGER et REIMANN. Mag. Pharm. 17-156-1827. — ⁽⁴⁷⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-25-379-1824. —

pouvant contenir une quarantaine de creusets. Ces creusets ont une capacité suffisante pour recevoir la charge suivante : 19 kilog. de minerai, 7 kil. 2 de déchets de fer, 1 kil. 8 de sel et 0 kil. 5 de scories de deuxième fusion. Après chaque fusion, on opère une coulée; on fait quatre charges en 12 heures. Le métal est purifié par une deuxième fusion avec 1 dixième de son poids environ d'antimoine cru et 5 à 6 pour 100 de sel. La scorie surnage et est éliminée à l'aide d'une cuillère en fonte. L'antimoine ainsi produit titre 99,5 pour 100, il contient du fer et du soufre. Pour l'obtenir plus pur, et présentant ces cristallisations arborescentes qui sont recherchées dans le commerce, on le soumet à une troisième fusion avec 10 pour 100 d'un fondant constitué par un mélange de 5 pour 100 de potasse d'Amérique et 2 parties d'antimoine cru.

B. PROCÉDÉS PAR VOIE HUMIDE. — La dissolution du sulfure d'antimoine par des réactifs appropriés est utilisée pour les minerais pauvres, lorsque la séparation de l'antimoine cru n'est plus praticable économiquement.

Smith⁽⁴⁸⁾ attaque le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique, et précipite la solution obtenue par le fer ou le zinc. On peut aussi précipiter l'antimoine par l'eau ou l'hydrogène sulfuré⁽⁴⁹⁾. La formation des sulfosels a été également indiquée pour l'extraction du sulfure d'antimoine des minerais pauvres⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾.

C. PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES. — a. *Procédé Borchers*. — Le sulfure d'antimoine est traité par une solution de monosulfure de sodium. Ce composé est ajouté dans les proportions correspondant à la formule $Sb^2S^3 \cdot 5Na^2S$, on additionne en outre de 2 à 5 pour 100 de chlorure de sodium. On électrolyse la solution sulfoantimonique dans des vases de fer pouvant servir de cathode. La réaction à la cathode serait la suivante : $Sb^2S^3 \cdot 5Na^2S + 3H^2 = Sb^2 + 6NaSH$ et à l'anode :

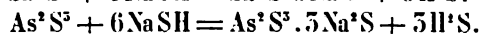


b. *Procédé Siemens et Halske*. — Le sulfure d'antimoine est dissous, après transformation, en un sulfosel alcalin, par l'action de sulfures, sulhydrates ou polysulfures alcalins.

Le traitement comporte les opérations suivantes :

1° Pulvérisation du minerai ;

2° Traitement par la solution sulfurée qui dissout le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic. En supposant l'emploi de la solution de sulfure de sodium, les équations suivantes représentent les réactions effectives :



3° Séparation de la solution des résidus insolubles, à l'aide d'un appareil à succion ;

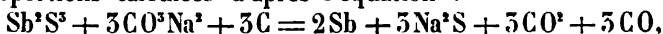
4° Circulation de la solution dans une cuve électrolytique à diaphragmes ;

⁽⁴⁸⁾ SMITH. Chem. Centr. Bl. 16-1872; B. Soc. Ch. (2)-16-380-1871. — ⁽⁴⁹⁾ HERING. Polyt. J. Dingler 286-287-1892. — ⁽⁵⁰⁾ LAMB. B. Soc. Ch. (1)-2-75-1861. — ⁽⁵¹⁾ KESSLER. J. Pharm. Ch. (5)-40-508-1861. — ⁽⁵²⁾ BORCHERS. Traité d'électrometallurgie 580; Chem. Zeit. 11-4021-

5° Retour de la solution à la cuve d'extraction après dépôt de l'antimoine. Ce liquide sert à l'attaque d'une nouvelle quantité de minerai⁽⁵³⁾.

2° **Autres procédés de préparation.** — En dehors de ces procédés industriels, il convient de citer un certain nombre de préparations qui ont été plus particulièrement appliquées à la production de l'antimoine dans les laboratoires. Les unes, comportant la réduction du sulfure d'antimoine naturel par le charbon et le carbonate de soude, ou encore par un mélange de crème de tartre et de nitre, ne diffèrent en principe des opérations industrielles, que par l'absence d'un grillage préalable de la stibine.

En fondant au creuset un mélange de 8 parties de stibine avec 8 parties de carbonate de sodium et 1 partie de charbon, on obtient 71 pour 100 de l'antimoine du sulfure (Duflos)⁽⁵⁴⁾. Avec le mélange correspondant aux proportions calculées d'après l'équation :



le rendement n'atteint que 66 pour 100. La durée de la chauffe est plus longue dans ce cas, pour atteindre la fusion complète, et par suite une partie de l'antimoine brûle (Liebig)⁽⁵⁵⁾.

Berzélius⁽⁵⁶⁾ chauffait au rouge 8 parties de sulfure avec 6 parties de crème de tartre et 2 à 5 parties de salpêtre, jusqu'à fluidité parfaite de la masse. On maintient la matière en fusion pour permettre au métal de se rassembler et on opère la coulée. La scorie renferme une forte proportion d'antimoine, à l'état de sulfure double d'antimoine et de potassium; le rendement est seulement de 27 pour 100. En supprimant l'azotate de potassium, Liebig⁽⁵⁵⁾ a obtenu 45 pour 100 de l'antimoine du sulfure.

Le fer, ou un oxyde inférieur de fer, tel que l'oxyde des battitures permettent également la réduction du sulfure pour des opérations de laboratoire [Berthier⁽⁴⁷⁾, Liebig⁽⁵⁶⁾]. D'après Berthier⁽⁴⁷⁾ les proportions suivantes fournissent les meilleurs résultats :

1° 100 parties de stibine, 42 parties de fer métallique, 10 parties de sulfate de soude et 2 parties de charbon. Rendement 60 à 61 pour 100;

2° 100 parties de stibine, 55 à 60 d'oxyde des battitures, 45 à 50 parties de carbonate de soude et 10 parties de charbon. Rendement 65 à 67 pour 100. En remplaçant 50 parties de carbonate de soude par 45 parties de carbonate de potasse, le rendement atteint 69 pour 100.

On réduit très facilement le sulfure d'antimoine par sa fusion avec le double de son poids de ferrocyanure de potassium sous une couche de cyanure de potassium. Le rendement est presque théorique, Levol⁽⁵⁷⁾ emploie ce mélange pour l'essai de la stibine. L'antimoine obtenu peut renfermer jusqu'à 3 pour 100 de fer. Geelmuyden^(57 a) réduit la stibine

1887. — ⁽⁵³⁾ SIEMENS et HALSKE. *Z. angew. Chem.* **6**-201-1895. — ⁽⁵⁴⁾ DUFLOS. *Ar. Apot.* **36**-277-1845; **38**-158-1844. — ⁽⁵⁵⁾ LIEBIG. *Mag. Pharm.* **35**-120; *An. Chem. Pharm. Lieb.* **19**-24-1856. — ⁽⁵⁶⁾ BERZÉLIUS. *Traité de chimie*. Éd. fr. **2**-264-1846. — ⁽⁵⁷⁾ LEVOL. *An. Ph. Ch.* (5)-**46**-476-1856. — ^(57 a) GEELMUYDEN. *C. R.* **130**-1026-1400. — ^(57 b) TARUGI. *Gaz. chem.*

par le carbure de calcium. Tarugi ^(57 b) utilise également ce réducteur pour quelques composés de l'antimoine.

Préparation de l'antimoine pur. — L'antimoine industriel renferme fréquemment du fer, du plomb, du soufre et de l'arsenic, et quelquefois de l'étain. La préparation de l'antimoine pur est effectuée tantôt en partant de l'antimoine commercial, tantôt en partant du minerai ou d'un composé de l'antimoine antérieurement purifié. Le plus souvent les chimistes ont eu surtout pour but l'élimination de l'impureté la plus gênante, c'est-à-dire de l'arsenic qui se trouvait entraîné dans les composés de l'antimoine, destinés aux usages pharmaceutiques. Serullas ⁽⁵⁹⁾ avait en effet constaté la présence de l'arsenic dans un grand nombre de produits pharmaceutiques à base d'antimoine.

Pour l'élimination de l'arsenic, Wöhler ⁽⁶⁰⁾ oxyde l'antimoine commercial par un mélange d'azotate et de carbonate de potassium (4 parties Sb, 5 parties AzO^3K , 2 parties CO^3K^2). Il se forme de l'antimoniate et de l'arséniate de potassium. Par ébullition avec l'eau, l'arséniate est dissous, et l'antimoniate bien lavé est fondu avec la moitié de son poids de bitartrate de potassium. Le culot pulvérisé est traité par l'eau à l'ébullition pour décomposer l'alliage d'antimoine et de potassium qui se produit dans cette réduction. C. Meyer ⁽⁶¹⁾ préfère l'emploi d'un mélange de une partie 1/4 d'azotate de sodium et une demi-partie de carbonate de sodium pour une partie d'antimoine arsénical. Pour assurer le départ complet de l'arsenic sous forme soluble, l'antimoine ne doit pas renfermer de fer, de plomb et de cuivre.

On peut chasser complètement l'arsenic sans oxyder complètement l'antimoine commercial. Le traitement de l'antimoine par une quantité d'azotate alcalin insuffisante pour le transformer en antimoniate donne naissance à une scorie formée d'antimoniate et de la plus grande partie de l'arsenic à l'état d'arséniate. Martius ⁽⁶²⁾ chauffe jusqu'à fusion 100 parties d'antimoine et 50 parties de carbonate de potassium. Le métal est fondu une deuxième fois avec 25 pour 100 de son poids d'azotate de potassium, puis le culot produit est chauffé avec 1/5 de son poids d'anhidride antimonique et finalement le métal est fondu avec 1/5 de son poids de carbonate de potassium. Buchner ⁽⁶³⁾ prive l'antimoine d'arsenic par des fusions successives avec du nitre :

- | | |
|--------------------------|---|
| 1 ^{re} fusion : | 8 parties antimoine commercial avec une partie nitre. |
| 2 ^e — | 10 — culot précédent avec une partie nitre. |
| 3 ^e — | 27 — — — — — deux parties nitre. |

D'autres modes de préparations d'antimoine exempt d'arsenic sont basés sur l'affinité de ce corps simple pour le soufre. Liebig ⁽⁶⁴⁾ fond, dans

ital. 29-500-1800. — ⁽⁵⁸⁾ J. et H. PATTINSON. J. Soc. Chem. Ind. 17-214-1898. — ⁽⁵⁹⁾ SERULLAS. J. Pharm. Ch. (2)-6-588-1820; (2)-7-451-1821. — ⁽⁶⁰⁾ WÖHLER. J. Pharm. Ch. (2)-19-358-1855. — ⁽⁶¹⁾ MEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-228-1848. — ⁽⁶²⁾ MARTIUS. Ar. Kastner 24-255. — ⁽⁶³⁾ BUCHNER. Rep. für Pharm. 44-255-1855. — ⁽⁶⁴⁾ J. LIEBIG. J. Pharm. Ch.

un creuset de Hesse, 16 parties d'antimoine du commerce avec 2 parties de carbonate de soude sec et une partie de sulfure. Après refroidissement, on casse le creuset, on sépare la scorie et on fond de nouveau le culot avec une fois et demie son poids de carbonate de sodium sec. On maintient en fusion pendant une heure. Enfin une troisième fusion est faite avec une partie de carbonate. Schill⁽⁶⁵⁾ conseille d'ajouter de temps en temps une petite quantité de nitre. Enfin, d'après Bensch⁽⁶⁶⁾, l'arsenic ne disparaît complètement que si l'antimoine contient du fer, aussi insiste-t-il sur l'addition de 2 pour 100 de sulfure de fer. Dans ce procédé, les métaux accompagnant l'antimoine seraient également séparés sous forme de composés sulfurés passant dans la scorie (Liebig)⁽⁶⁴⁾.

Duflos⁽⁶⁷⁾, puis Buchner et Herberger^(67 a) transforment l'antimoine en sulfate basique par l'action de l'acide sulfurique, puis de l'eau sur le sulfate primitivement formé. Ce sulfate basique est additionné de 0,2 à 0,4 de son poids de fluorure de calcium finement pulvérisé. Sous l'action de la chaleur, il se produit du fluorure d'arsenic très volatil. Le résidu est lavé à l'eau, séché et réduit par fusion dans un creuset fermé avec la moitié de son poids de bitartrate de potassium.

Artus⁽⁶⁸⁾ traite le sulfure d'antimoine par l'acide sulfurique et le chlorure de sodium et décompose la solution de chlorure par l'eau. L'oxychlorure d'antimoine desséché est mélangé avec 80 pour 100 de carbonate de sodium et 20 pour 100 de charbon pulvérisé, on chauffe jusqu'à fusion et l'on maintient à l'état liquide 15 à 20 minutes. La purification de l'antimoine, par son passage à l'état d'oxychlorure, a été également utilisée par Popper⁽⁶⁹⁾.

L'émétique, purifié par plusieurs cristallisations, peut encore servir à la préparation de l'antimoine pur. Capitaine⁽⁷⁰⁾ réduit l'émétique par calcination, il ajoute une petite quantité de salpêtre et lave ensuite le culot pulvérisé à l'eau bouillante pour éliminer le potassium qui s'y trouve à l'état d'antimoniure, ou il soumet le culot à une deuxième fusion en présence d'acide antimonique. Dexter⁽⁷¹⁾ transforme l'émétique en antimoniade par fusion avec du nitre et additionne de potasse caustique. La solution d'antimoniade de potassium est précipitée par la solution de chlorure de sodium qui donne le sel de sodium insoluble. Ce dernier, traité par l'acide nitrique, fournit l'acide antimonique pur, qui est réduit par le charbon.

Enfin Lefort⁽⁷²⁾ transforme l'antimoine en acide méta-antimonique par l'action de l'acide azotique. Le produit est lavé avec soin et additionné, après avoir été égoutté, de sucre en poudre (30 à 40 gr. pour les acides provenant de la transformation de 250 grammes d'antimoine). On obtient

(2)-22-645-1836. — (65) SCHILL. An. Chem. Pharm. Lieb. 104-223-1857. — (66) BENSCH. J. Pharm. Ch. (3)-14-444-1848. — (67) DUFLOS. Ar. Apot. 36-277-1845; 38-158-1844. — (67 a) BUCHNER et HERBERGER. Rep. für Pharm. 38-381-1831. — (68) ARTUS. J. prakt. Chem. 8-127-1873. — (69) POPPER. An. Chem. Pharm. Lieb. 233-154-1886. — (70) CAPITAIN. An. Ph. Chem. Pogg. 100-563-1857. — (71) DEXTER. J. Pharm. Ch. (2)-25-516-1859. — (72) LE-

une pâte que l'on calcine dans un creuset de terre. L'antimoine ainsi préparé ne renfermerait plus d'arsenic.

Propriétés physiques. — L'antimoine possède l'éclat métallique et sa couleur est d'un blanc bleuâtre. Pulvérisé, il acquiert une teinte plus foncée, mais par une forte compression, il reprend son éclat ordinaire (Spring) ^(73 a). Précipité de ses solutions par un réducteur quelconque, il forme une poudre noire. L'aspect de la cassure de l'antimoine varie avec la pureté et la rapidité de sa solidification. Refroidi brusquement, sa texture est grenue, tandis que lorsqu'il est abandonné au refroidissement lent et qu'il est à peu près pur, elle est plutôt lamelleuse et la surface du lingot présente des groupements cristallins rappelant les feuilles de fougère.

L'antimoine cristallise dans le système rhomboïdal ^(73 à 83). Rhombèdre de 87°, 7. Dureté 3 à 3,5 ⁽⁸⁴⁾. Jannettaz ⁽⁸⁵⁾ a étudié la propagation de la chaleur dans les cristaux d'antimoine.

La densité de l'antimoine a fait l'objet de nombreuses déterminations. Nous avons pu relever les résultats suivants : 6,860 (Bergmann) ⁽⁸⁶⁾, 6,702 (Brisson) ⁽⁸⁷⁾, 6,712 (Hatchett) ⁽⁸⁸⁾, 6,6101 (Breithaupt) ⁽⁸⁹⁾, 6,646 (Mohn) ⁽⁹⁰⁾, 6,852 (Muschenbrock) ⁽⁹¹⁾, 6,753 (Bockmann) ⁽⁹²⁾, 6,7006 (Karsten), 6,705 à 3°, 75 (Dexter) ⁽⁹³⁾, 6,715 (Marchand et Scheerer) ⁽⁹⁴⁾, 6,697 (Schröder) ⁽⁹⁵⁾, 6,715 à 14° (Matthiesen) ⁽⁹⁶⁾, 6,62 à 0° (Quinke) ⁽⁹⁷⁾, 6,702 (Cooke) ⁽⁹⁸⁾, 6,675 à 15°, 5 (Spring) ⁽⁹⁹⁾, 6,697 (Wertheim) ⁽⁹⁷⁾. La densité augmente avec la compression. Spring ⁽⁹⁹⁾ a trouvé pour l'antimoine comprimé à 20 000 atm. 6,755 à 15° et 6,740 à 16°. La densité varie également avec la trempe : antimoine sans trempe ni recuit $D^0 = 6,757$; antimoine trempé et recuit à 360° $D^0 = 6,725$ (Isidore Pierre) ⁽⁹⁸⁾. L'antimoine distillé a pour densité 6,61781 à 20°, par compression la densité atteint 6,6909 ⁽⁹⁹⁾.

Chaleur spécifique :	0,0507 (Dulong et Petit) ⁽¹⁰⁰⁾ .
—	0,05077 (Regnault) ⁽¹⁰¹⁾ .
—	0,0523 (Kopp) ⁽¹⁰⁴⁾ .
—	0,0509 (Laborde) ⁽¹⁰³⁾ .

FORT. J. Pharm. Ch. (3)-28-95-1855. — ^(73 a) SPRING. An. Ch. Ph. (5)-22-186-1881. — ⁽⁷³⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 77-143-1849. — ⁽⁷⁴⁾ MARX. J. Chem. Ph. Schweig. 59-211-1850. — ⁽⁷⁵⁾ BREITHAUPT. J. Chem. Ph. Schweig. 52-160-1828. — ⁽⁷⁶⁾ ELSNER. J. prakt. Chem. 22-344-1841; 20-71-1840. — ⁽⁷⁷⁾ LASPEYRES. Z. Geol. Ges. 27-574-1875. — ⁽⁷⁸⁾ RÖMER. Jahrb. Min. 310-1848. — ⁽⁷⁹⁾ LASPEYRES. Jahrb. Min. 40-1884 et MUGGE 183-1886. — ⁽⁸⁰⁾ RAMMELSBERG. Kryst. Chem. 19-1855. — ⁽⁸¹⁾ ZENGER. Répertoire de chimie pure, 5-96-1865. — ⁽⁸²⁾ J. COOKE. Am. J. Sc. (2)-31-91-1861. — ⁽⁸³⁾ RETGERS. Z. anorg. Chem. 4-415-1893. — ⁽⁸⁴⁾ RYDBERG. Oros. 33-353. — ⁽⁸⁵⁾ JANNETTAZ. An. Ch. Ph. (4)-29-38-1875. — ⁽⁸⁶⁾ BERGMANN. Opuscul. Chim. 3-164-1780. — ⁽⁸⁷⁾ BRISSON. Pesanteur spécifique des corps. Paris, 1787. — ⁽⁸⁸⁾ BÖTTGER. Tabellarische des specif. Gew. d. Körper. Frankfurt, 1837. — ⁽⁸⁹⁾ DEXTER. An. Ph. Chem. Pogg. 100-567-1857. — ⁽⁹⁰⁾ MARCHAND et SCHEERER. J. prakt. Chem. 27-193-1842. — ⁽⁹¹⁾ SCHRÖDER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-113; 106-226-1859. — ⁽⁹²⁾ MATTHIESEN. An. Ph. Chem. Pogg. 110-21-1860. — ⁽⁹³⁾ QUINKE. An. Ph. Chem. Pogg. 135-642-1868. — ⁽⁹⁴⁾ COOKE. Tabl. of Spec. grav. sol. and liq. F. W. Clarke. London, 1888. — ⁽⁹⁵⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 16-2724-1883. — ⁽⁹⁶⁾ WERTHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. Suppl. 2-1-1848. — ⁽⁹⁷⁾ ISIDORE PIERRE. Mém. Ac. Caen, 177-1855. — ⁽⁹⁸⁾ KAHLBAUM, ROTH et SIEDLER. Z. anorg. Chem. 29-292-1902. — ⁽⁹⁹⁾ DULONG et PETIT. An. Ph. Ch. (2)-7-146-1818. — ⁽¹⁰¹⁾ REGNAULT. An. Ph. Ch. (2)-73-42-1840. — ⁽¹⁰³⁾ LABORDE. C. R. 123-227-1896. — ⁽¹⁰⁴⁾ KOPP. An. Ch. Ph. (5)-34-

La chaleur spécifique de l'antimoine distillé est 0,04957 et pour l'antimoine distillé comprimé 0,04975 (Kahlbaum, Roth et Siedler) ⁽⁹⁹⁾.

Coefficient de dilatation cubique. . . $\left\{ \begin{array}{l} 0,0055 \text{ (Kopp) }^{(104)} \\ 0,00516 \text{ (Matthiesen) }^{(105)} \end{array} \right.$
 Coefficient de dilatation linéaire. . . 0,1152 (Fizeau) ⁽¹⁰⁶⁾.

Le point de fusion de l'antimoine est environ de 650°. Les déterminations anciennes comprises entre 425° et 450° ont été faites vraisemblablement avec un métal impur. PF : 629°,54 (Heycock et Neuville) ⁽¹⁰⁷⁾; 652° (H. Gautier) ⁽¹⁰⁸⁾; 630°,5 (Holborn et Day) ⁽¹⁰⁹⁾; 630° (Van Aubel) ⁽¹¹⁰⁾. A la température de fusion, la densité de l'antimoine liquide est 6,620 selon Quinke ⁽¹¹⁵⁾. Elle serait plus grande que celle de l'antimoine solide vers cette même température d'après Nies et Winkelmann ⁽¹¹⁴⁾. Marx ⁽¹¹⁶⁾ admet au contraire que l'antimoine ne se dilate pas par solidification.

La conductibilité calorifique est 26,5, celle de l'argent étant 100, et la conductibilité électrique de 4,29 à 18°,7 (Matthiesen) ⁽¹¹⁶⁾.

Sous la pression ordinaire, l'antimoine est peu volatil au-dessous de 1000°. Dans le vide, sa volatilisation est déjà sensible à 292° (Demarçay) ⁽¹¹⁷⁾. On peut même le sublimer complètement (Schuller) ^(117 a). Le point d'ébullition est compris entre 1090° et 1600° d'après Carnelley et Williams ⁽¹¹⁸⁾, au-dessus de 1300° selon Meyer ⁽¹¹⁹⁾, et entre 1500° et 1700° suivant Meyer et Biltz ⁽¹²⁰⁾.

Meyer et Mensching ⁽¹²¹⁾ avaient tout d'abord admis pour la densité de vapeur 12,32 à 1437°, mais la température d'ébullition n'était pas atteinte et plus tard Biltz et Meyer ⁽¹²²⁾ obtinrent les résultats suivants : 10,745 à 1572° et 9,78 à 1640°. La densité diminue donc avec l'élévation de la température et tend vers la valeur correspondant à $Sb^2 = 8,29$. La réfraction dans les composés, pour la ligne A est 2,57 (Van Aubel) ⁽¹²³⁾. La réfraction atomique est à peu près égale dans les deux chlorures d'antimoine, comme dans le cas du phosphore, mais elle est plus grande pour les composés organiques (Ghira) ^(123 a).

Dans la flamme du gaz tonnant, l'antimoine fournit un très beau spectre de bandes, mais peu de lignes (Hartley) ⁽¹²⁴⁾. Le spectre de l'antimoine comprend un très grand nombre de raies brillantes, surtout dans l'orangé, le vert et le violet. Ce spectre fut étudié d'abord par Masson ⁽¹²⁵⁾, puis par Thalen ⁽¹²⁶⁾, Ditte ⁽¹²⁷⁾, et divers auteurs ^(128 à 136). Le spectre d'arc a été

550-1852; An. Chem. Pharm. Lieb. 84-34-1852. — ⁽¹⁰⁶⁾ MATTHIESEN. An. Ph. Chem. Pogg. 43-300-1858. — ⁽¹⁰⁸⁾ FIZEAU. An. Ch. Ph. (4)-8-555-1866. — ⁽¹⁰⁷⁾ HEYCOCK et NEUVILLE. J. Chem. Soc. 67-186-1895. — ⁽¹⁰⁹⁾ H. GAUTIER. C. R. 423-112-1896. — ⁽¹⁰⁹⁾ HOLBORN et DAY, Drude's Annal der Physik. 2-554-1900. — ⁽¹¹⁰⁾ VAN AUBEL. C. R. 132-1266-1901. — ⁽¹¹⁵⁾ QUINKE. Bull. 135-621-1868. — ⁽¹¹⁴⁾ NIES et WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 249-70-1881. — ⁽¹¹⁶⁾ MARX. J. Chem. Ph. Schweig. 58-464-1850. — ⁽¹¹⁶⁾ MATTHIESEN. An. Ch. Ph. (5)-54-255-1858. — ⁽¹¹⁷⁾ DEMARÇAY. C. R. 95-185-1882. — ^(117 a) SCHULLER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-18-321-1885. — ⁽¹¹⁸⁾ CARNELLETT et WILLIAMS. Chem. N. 39-286-1879; J. Chem. Soc. 35-565-1879. — ⁽¹¹⁹⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. 20-497-1887. — ⁽¹²⁰⁾ MEYER et BILTZ. Ber. Chem. Gesell. 725-1889. — ⁽¹²¹⁾ MEYER et MENSCHING. J. Pharm. Ch. (3)-16-355-1887; An. Chem. Pharm. Lieb. 240-317-1887. — ⁽¹²²⁾ BILTZ et MEYER. B. Soc. Ch. (5)-2-259-1889; Ber. Chem.

plus particulièrement décrit par Kayser et Runge ⁽¹³³⁾ et le spectre d'étincelles par Exner et Haschek ⁽¹³⁵⁾, puis par Hemsalech ⁽¹³⁶⁾.

Propriétés chimiques. — 1° *Action des métalloïdes.* — L'antimoine est sans action sur l'hydrogène.

Les métalloïdes de la première famille l'attaquent très facilement. Le fluor donne à froid une combustion vive avec production d'un fluorure blanc solide (H. Moissan) ⁽¹³⁷⁾. L'antimoine s'enflamme également à froid dans le chlore, alors même que ce gaz est parfaitement sec (Cooper) ^(138 a).

L'antimoine est inaltérable dans l'air et l'oxygène secs à la température ordinaire, mais il s'oxyde lentement à l'air humide ^(138 a 140), surtout lorsqu'il est très divisé (Ditte) ⁽¹⁷²⁾; à chaud, il brûle dans l'oxygène sec avec un vif éclat et un grand dégagement de chaleur. Si l'on projette l'antimoine fondu dans l'air, il s'enflamme en donnant d'épaisses fumées blanches d'oxyde. L'ozone fournit facilement l'oxyde Sb^2O^5 (Schonbein) ⁽¹⁴¹⁾.

Le soufre réagit à chaud en donnant le trisulfure Sb^2S^3 ^(141 a). On peut obtenir, d'après Spring ^(141 b), la combinaison avec le soufre par l'action d'une pression de 6500 atm. Le sélénium et le tellure s'y combinent également par voie de fusion.

L'azote ne se combine pas à l'antimoine, mais le phosphore et l'arsenic s'y unissent facilement. Le bore ne l'attaque pas (H. Moissan) ⁽¹⁴²⁾.

L'antimoine, chauffé avec le silicium jusqu'à la température de fusion de ce dernier, ne donne pas de combinaisons. Avec l'étain, il fournit facilement des alliages binaires et ternaires ^(144 à 149).

2° *Action des métaux.* — Les métaux alcalins se combinent directement à l'antimoine avec dégagement de chaleur et de lumière. Le composé $SbNa^3$ a été obtenu par Joannis en faisant réagir l'antimoine sur le sodammonium (Joannis) ⁽¹⁵⁰⁾. Ce corps a été préparé à l'état cristallisé par Lebeau ⁽¹⁵¹⁾, en traitant l'antimoine par le sodium en excès; le métal

- Gesell. 22-725-1880. — ⁽¹²³⁾ VAN AUBEL. OROZ. 30-565. — ^(123 a) GHIRA. B. Soc. Ch. (3)-16-1225-1896. — ⁽¹²⁴⁾ HARTLEY. Chem. N. 67-279-1895. — ⁽¹²⁵⁾ MASSON. An. Ch. Ph. (5)-31-303-1851. — ⁽¹²⁶⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-18-245-1869. — ⁽¹²⁷⁾ DITTE. C. R. 73-625 et 758-1871. — ⁽¹²⁸⁾ KIRCHHOFF. Akad. Berlin, 1861. — ⁽¹²⁹⁾ HUGGINS. Phil. Trans. 159-1864. — ⁽¹³⁰⁾ LOCKYER. Phil. Trans. 369-1875. — ⁽¹³¹⁾ HARTLEY et ADENEY. Phil. Trans. 126-1884. — ⁽¹³²⁾ LIVEING et DEWAR. Phil. Trans. 221-1883. — ⁽¹³³⁾ KAYSER et RUNGE. Abh. Akad. Berlin, 1895. — ⁽¹³⁴⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. Spectres lumineux. Paris, 150-1874. — ⁽¹³⁵⁾ EXNER et HASCHER. Sitz. Akad. Wien. 106-346-1897. — ⁽¹³⁶⁾ HEMSALÉCH. Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. Paris, 105-1901. — ^(136 a) COOPER. J. Chem. Soc. 43-153-1885. — ⁽¹³⁷⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-12-523-1887; 24-247-1891. — ⁽¹³⁸⁾ BERGMANN. An. Ch. (1)-26-84-1798. — ⁽¹³⁹⁾ PROUST. An. Ph. Gilbert. 25-186-1807. — ⁽¹⁴⁰⁾ BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 6-144-1812; 22-60-1818. — ^(140 a) BAKER et DIXON. Proc. Roy. Soc. 45-1-1889. — ⁽¹⁴¹⁾ SCHONBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 75-562-1848; J. prakt. Chem. 66-272-1855. — ^(141 a) GEITNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 129-359-1864. — ^(141 b) SPRING. Ber. Chem. Gesell. 999-1885. — ⁽¹⁴²⁾ MOISSAN. C. R. 114-619-1892. — ⁽¹⁴³⁾ VIGOUROUX. An. Ch. Ph. (7)-12-169-1897. — ⁽¹⁴⁴⁾ THÉNARD. An. Ch. (1)-55-276-1805. — ^(144 a) ROBIQUET. An. Ch. Ph. (2)-5-149-1817. — ⁽¹⁴⁵⁾ CHARPY. C. R. 124-957-1897. — ⁽¹⁴⁶⁾ G. W. THOMSON. J. Chem. Soc. 74-97-1898. — ⁽¹⁴⁷⁾ STEAD. J. Chem. Soc. 74-203-1898. — ⁽¹⁴⁸⁾ CHARPY. C. R. 126-1645-1898. — ⁽¹⁴⁹⁾ STEAD. J. Soc. Chem. Ind. 16-200 et 509-1897. — ⁽¹⁵⁰⁾ JOANNIS. C. R. 114-585-1892. — ⁽¹⁵¹⁾ LEBEAU. C. R. 130-505-1900. — ⁽¹⁵²⁾ LEBEAU. C. R. 134-284-1902. — ⁽¹⁵³⁾ H. MOISSAN.

non combiné servant de dissolvant, l'antimoniure cristallise. On l'isole en éliminant le métal alcalin par l'ammoniac liquide. Cet auteur a en outre préparé l'antimoniure de lithium SbLi^3 ⁽¹⁵²⁾.

Le calcium fournit également un antimoniure par union directe (H. Moissan) ⁽¹⁵³⁾. Un antimoniure de calcium se produit encore dans la réduction de l'antimoniate de calcium par le charbon au four électrique (Lebeau).

L'antimoine forme des alliages avec le magnésium, le zinc, le cadmium; Herschkowitz ^(154 a) a signalé le composé SbZn^2 . Avec l'aluminium, on obtient un composé défini SbAl , dont le point de fusion est bien supérieur à celui de ses éléments (H. Gautier) ^(160 à 162).

On connaît également des alliages avec le fer ⁽¹⁶³⁾, le nickel, le molybdène ⁽¹⁶⁴⁾, l'argent ^(145-157 et 160), le cuivre ^(143-146 et 165), l'or et le plomb ^(147-155 et 166 à 168). Humphreys ⁽¹⁶⁹⁾ a étudié la diffusion de l'antimoine dans le mercure.

3° Action des corps composés. — Le gaz chlorhydrique n'attaque pas l'antimoine, et sa solution est également sans action si l'on opère à l'abri de l'air. La dissolution partielle de l'antimoine commercial dans l'acide chlorhydrique est due à la présence des impuretés solubles telles que le sulfure d'antimoine ⁽¹⁷⁰⁻¹⁷¹⁾, et aussi au rôle de l'oxygène qui a été nettement démontré par Ditte et Metzner ⁽¹⁷²⁾. L'antimoine précipité de ses solutions par le fer n'est pas rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, même en présence de l'air [Classen ⁽¹⁷³⁾, Thiele ⁽¹⁷⁴⁾].

L'antimoine fondu ne commence à décomposer l'eau que vers le rouge vif; il se produit de fines aiguilles blanches d'oxyde cristallisé (Regnault) ⁽¹⁷⁵⁾. L'antimoine divisé s'oxyde dans l'eau aérée, froide ou chaude. Si l'on vient à laver de l'antimoine pur avec de l'eau distillée, on trouve toujours de l'oxyde dans la liqueur (Ditte et Metzner) ⁽¹⁷²⁾, même en présence de réducteurs (Thiele) ⁽¹⁷⁴⁾.

L'eau oxygénée en liqueur alcaline fournit un antimoniate (Clarke) ⁽¹⁷⁶⁾.

L'hydrogène sulfuré attaque l'antimoine au-dessus de 560° , en fournissant du trisulfure (Pelabon) ⁽¹⁷⁷⁾. L'acide azothydrique dissout l'antimoine

C. R. **127-584-1808**; An. Ch. Ph. (7)-**18-505-1899**. — ⁽¹⁵⁴⁾ COOKE. Chem. N. **1-224-1860**. — ^(154 a) HERSCHKOWITZ. Z. ph. Chem. **27-123-1898**. — ⁽¹⁵⁵⁾ CHARPY. C. R. **126-1645-1898**. — ⁽¹⁵⁶⁾ REINDERS. Z. anorg. Chem. **25-115-1900**. — ⁽¹⁵⁷⁾ HEYCOCK et NEVILLE. J. Chem. Soc. **72-245-1897**. — ⁽¹⁵⁸⁾ BURMAN. Chem. Centr. Bl. **806-1903**. — ⁽¹⁵⁹⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (4)-**8-408-1866**. — ⁽¹⁶⁰⁾ H. GAUTIER. C. R. **123-109 et 172-1896**. — ⁽¹⁶¹⁾ VAN AUBEL. Chem. Centr. Bl. **1197-1898**. — ⁽¹⁶²⁾ CAMPBELL et MATHEWS. Am. Chem. J. **255-1902**; B. Soc. Ch. (3)-**28-627-1902**. — ⁽¹⁶³⁾ MAEY. Z. ph. Chem. **38-296-1901**. — ⁽¹⁶⁴⁾ STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. **35-909-1902**. — ⁽¹⁶⁵⁾ LE CHATELIER. Contrib. étude alliages métal. Paris, 1901. — ⁽¹⁶⁶⁾ GMELIN. An. Ch. (1)-**8-519-1701**. — ^(166 a) RICHE. C. R. **55-143-1862**. — ⁽¹⁶⁷⁾ F. DE JUSSIEU. An. Ch. Ph. (5)-**18-138-1879**. — ⁽¹⁶⁸⁾ NISSENSON et SIEDLER. Chem. Centr. Bl. **868-1903**. — ⁽¹⁶⁹⁾ HUMPHREYS. J. Chem. Soc. **69-1679-1896**; Proc. **220-1896**. — ⁽¹⁷⁰⁾ CHAUDET. An. Ch. Ph. (2)-**3-376-1816**. — ⁽¹⁷¹⁾ H. DE PLANITZ. B. Soc. Ch. (2)-**24-69-1875**. — ⁽¹⁷²⁾ DITTE et METZNER. C. R. **115-936-1892**. — ⁽¹⁷³⁾ CLASSEN. J. prakt. Chem. **92-477-1864**. — ⁽¹⁷⁴⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. **263-561-1891**. — ⁽¹⁷⁵⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**62-562-1831**. — ⁽¹⁷⁶⁾ CLARKE. J. Chem. Soc. **63-886-1893**. — ⁽¹⁷⁷⁾ PELABON. C. R. **130-911-1900**. — ^(177 a) CER-

mais la liqueur ne donne par évaporation que de l'acide antimonieux (Curtius et Darapsky) ^(177 a).

En chauffant l'antimoine dans un courant d'anhydride sulfureux, (Schiff) ⁽¹⁷⁸⁾ obtient difficilement du trisulfure d'antimoine rouge; d'après Uhl ⁽¹⁷⁹⁾, il se produit dans cette action un mélange d'oxyde et de trisulfure. Avec la solution aqueuse, il se forme à 200° en tube scellé du trisulfure cristallin (Gertner) ^(144 a).

L'antimoine réduit est transformé en oxyde par le bioxyde d'azote (Sabatier et Senderens) ⁽¹⁸⁰⁾.

Les anhydrides phosphoreux et arsénieux sont réduits par l'antimoine si on les chauffe avec ce dernier corps en tubes scellés remplis d'anhydride carbonique (Kraft et Neumann) ⁽¹⁸¹⁾.

Les composés halogénés des métalloïdes réagissent pour la plupart sur l'antimoine. Le trichlorure de phosphore fournit du trichlorure d'antimoine et du phosphore amorphe (Michaëlis) ⁽¹⁸²⁾, le pentachlorure donne très facilement, à basse température, du trichlorure d'antimoine et du trichlorure de phosphore (Baudrimont) ⁽¹⁸³⁾. Le chlorure de sulfuryle réagit suivant l'équation : $2\text{Sb} + 3\text{SO}^2\text{Cl}^2 = 5\text{SO}^2 + 2\text{SbCl}^3$; avec le chlorure de pyrosulfuryle on a : $3\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2 + 2\text{Sb} = 2\text{SbCl}^3 + 3\text{SO}^2 + 5\text{SO}^2$; le chlorure de thionyle donne : $6\text{Sb} + 6\text{SOCl}^2 = \text{Sb}^2\text{S}^3 + 4\text{SbCl}^3 + 3\text{SO}^2$ (Heumann et Köchlin) ⁽¹⁸⁴⁾. Le chlorure de nitrosyle fournit à la température ordinaire du trichlorure d'antimoine qui forme facilement, avec un excès de chlorure de nitrosyle, un composé double (Sudborough) ⁽¹⁸⁵⁾.

Les acides sulfurique et azotique attaquent l'antimoine. L'acide sulfurique étendu ne réagit point, mais l'acide concentré le dissout en le transformant en sulfate. Le bisulfate de potassium l'attaque également (Websky) ⁽¹⁸⁶⁾. L'acide azotique fournit, avec l'antimoine, des produits différents suivant la température et la concentration de l'acide. Il en résulte le plus souvent un mélange d'oxyde Sb^2O^3 et d'acide antimonique [Millon ⁽¹⁸⁷⁾, Rose ⁽¹⁸⁸⁾, Lefort ⁽¹⁸⁹⁾]. Dans cette réaction, une partie de l'acide azotique peut être réduite et fournir de l'ammoniaque, que l'on retrouve en traitant la solution par un alcali (Personne) ⁽¹⁹⁰⁾. En présence d'acide tartrique, la dissolution de l'antimoine dans l'acide azotique a lieu rapidement (Streng) ⁽¹⁹¹⁾. L'antimoine ne donne pas de combustion vive dans la vapeur d'acide azotique (P. Austen) ⁽¹⁹²⁾. L'eau régale chlorhydrique permet de dissoudre l'antimoine, en donnant du pentachlorure; on peut, en réduisant convenable-

TIUS et DARAPSKY. J. prakt. Chem. **61**-410-1900. — ⁽¹⁷⁸⁾ H. SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **117**-92-1861. — ⁽¹⁷⁹⁾ UHL. Ber. Chem. Gesell. **2154**-1890. — ⁽¹⁸⁰⁾ SABATIER et SENDERENS. B. Soc. Ch. (5)-**7**-504-1892. — ⁽¹⁸¹⁾ KRAFT et NEUMANN. Ber. Chem. Gesell. **34**-565-1901. — ⁽¹⁸²⁾ MICHAËLIS. J. prakt. Chem. (2)-**4**-452-1871. — ⁽¹⁸³⁾ BAUDRIMONT. An. Ch. Ph. (4)-**2**-12-1864. — ⁽¹⁸⁴⁾ HEUMANN et KÖCHLIN. Ber. Chem. Gesell. **419** et **1737**-1882; **482** et **1625**-1885. — ⁽¹⁸⁵⁾ SUDBOROUGH. J. Chem. Soc. **59**-665-1891. — ⁽¹⁸⁶⁾ WEBSKY. Z. anal. Chem. **14**-124-1872. — ⁽¹⁸⁷⁾ MILLON. An. Ch. Ph. (3)-**6**-101-1842. — ⁽¹⁸⁸⁾ A. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **53**-161-1841. — ⁽¹⁸⁹⁾ LEFORT. J. Pharm. Ch. (3)-**28**-93-1855. — ⁽¹⁹⁰⁾ PERSONNE. B. Soc. Ch. (1)-**1**-165-1864. — ⁽¹⁹¹⁾ STRENG. Polyt. J. Dingler **151**-589-1859. — ⁽¹⁹²⁾ P. AUSTEN.

ment les proportions d'acide azotique, obtenir du trichlorure [Robiquet ⁽¹⁹⁵⁾, Cooke ⁽¹⁹⁴⁾].

L'antimoine est, en outre, facilement attaqué par un certain nombre d'oxydants (permanganates, azotates alcalins) ⁽¹⁹⁸⁾. Ce métalloïde peut aussi réduire quelques solutions salines : perchlorure de fer ⁽¹⁹⁶⁾, sulfate ferrique, ferrocyanure de potassium ⁽¹⁹⁷⁾, chlorure d'or ⁽¹⁹⁸⁾. En présence de l'azotate d'argent en solution concentrée, l'antimoine fournit un dépôt noir d'antimoniure d'argent, qui, par un contact prolongé, s'oxyde en même temps que l'acidité de la liqueur diminue [Senderens ⁽¹⁹⁹⁾, Poleck et Thümmel ⁽²⁰⁰⁾].

Parmi les composés organiques réagissant sur l'antimoine, il faut rappeler les iodures alcooliques, qui fournissent les stibines (Cahours) ⁽²⁰¹⁾. En présence de l'oxygène de l'air, l'antimoine est susceptible de se dissoudre dans quelques acides organiques à fonctions mixtes ou polybasiques (Moritz et Schneider) ⁽²⁰²⁾.

Propriétés physiologiques. — L'antimoine métallique est un corps peu important au point de vue physiologique, mais sous forme de composés, il possède une grande activité et devient rapidement toxique. L'étude physiologique des composés de l'antimoine a donné lieu à un très grand nombre de recherches que nous ne pouvons résumer ici. Il résulte des récentes observations de Pouchet que sa localisation est très différente de celle de l'arsenic. On ne le rencontre ni dans le cerveau, ni dans la moelle, ni dans les muscles. Les os en renferment des traces, les poils et la peau une proportion un peu plus forte, mais c'est dans le tube digestif qu'on le retrouve en plus grande quantité. Son action toxique se manifeste pour des doses plus élevées que pour l'arsenic. Mélangé avec ce dernier corps, il semble en accroître la toxicité (Pouchet) ^(202 a).

États allotropiques. — L'antimoine paraît exister, comme les métalloïdes voisins, le phosphore et l'arsenic, sous plusieurs états allotropiques, mais nos connaissances sur ce sujet sont encore fort incomplètes.

En 1855, Gore ⁽²⁰³⁾, en soumettant à l'électrolyse des solutions acides concentrées de chlorure, de bromure ou d'iodure d'antimoine, obtint des dépôts amorphes d'un blanc d'argent, et d'une densité de 5,74 à 5,85. Cet antimoine amorphe a la propriété d'être explosif et de se transformer ainsi brusquement en antimoine ordinaire. Il fut regardé comme une nouvelle variété de ce métalloïde. Cependant il retient toujours une certaine quantité de corps halogène et sa densité, dans les cas de l'électrolyse des solutions de bromure, s'abaisse à 5,44 et à 5,25 pour l'iodure. Sa

Chem. N. 59-208-1889. — ⁽¹⁹⁵⁾ ROBICQUET. An. Ch. Ph. (2)-4-165-1817. — ⁽¹⁹⁴⁾ COOKE. Proc. Am. Acad. 13-18-1877. — ⁽¹⁹⁶⁾ SLATER. J. prakt. Chem. 60-247-1865. — ⁽¹⁹⁸⁾ ATTFIELD. Z. anal. Chem. 9-107-1870. — ⁽¹⁹⁷⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. (2)-9-195-1874. — ⁽¹⁹⁸⁾ DEXTER. An. Ph. Chem. Pogg. 100-568-1857. — ⁽¹⁹⁹⁾ SENDERENS. C. R. 104-505-1887. — ⁽²⁰⁰⁾ POLECK et THÜMMELE. Ber. Chem. Gesell. 2446-1885. — ⁽²⁰¹⁾ CAHOUS. C. R. 49-87-1859. — ⁽²⁰²⁾ MORITZ et SCHNEIDER. Z. ph. Chem. 41-120-1902. — ^(202 a) POUCHET. C. R. 133-526-1901. — ⁽²⁰³⁾ GORE. J. Pharm. Ch. (5)-27-283-1855; Ph. Mag. 1855. — ⁽²⁰⁴⁾ BÖTTGER. An. Ph. Chem.

chaleur spécifique est 0,0651 (Gore) ⁽²⁰⁵⁾. Böttger ⁽²⁰⁴⁾ fit ressortir la nécessité de la présence d'un halogène pour la production de ce produit explosif. Le produit retient de 3 à 8 pour 100 de chlorure SbCl⁵. L'explosion se produit vers 200° (Böttger) ⁽²⁰⁵⁾. Gore ^(206 et 206 a) reprit l'étude de cette substance et la considéra comme une combinaison de l'antimoine avec le trichlorure. Pour Nicklès ⁽²⁰⁷⁾ le composé ainsi formé serait comparable au chlorure ou au bromure d'azote, corps qui prennent naissance également par électrolyse. Pfeifer ⁽²⁰⁸⁾ a également préparé cet antimoine explosif. La quantité de chlorure existant dans les divers produits qu'il a pu isoler était de 4,8 à 7,9 pour 100. Leur densité variait de 5,654 à 5,907. La teneur en acide chlorhydrique des solutions électrolysées n'a pas d'influence [Pfeifer ⁽²⁰⁸⁾, Popper ^(206 a), Cohen et Ringer ^(208 b)]. Bertrand ⁽²⁰⁹⁾ a reconnu que l'antimoine, déposé par électrolyse d'une solution de trichlorure d'antimoine additionnée de sel ammoniac, n'est plus explosible. Il en est de même des solutions de sulfates ou de composés organiques utilisés pour les séparations électrolytiques ^(210 à 215).

La véritable nature de cet antimoine explosible est encore mal connue. Ses propriétés physiques sont d'ailleurs variables pour les échantillons étudiés par divers expérimentateurs. Nous avons vu les variations observées pour la densité. La chaleur spécifique, d'après Gore ⁽²⁰⁵⁻²⁰⁶⁾, serait 0,06312; Pébal et Jahn ⁽²¹⁶⁾ ont trouvé de + 33° à 0°, 0,0559; de 0 à — 21°, 0,0516 et de — 21° à — 75°, 0,0540. La chaleur dégagée pendant l'explosion de 1 gr. de matière est de 21 000 cal (Pébal) ⁽²¹⁷⁾. La température de l'explosion peut atteindre 240° (Böttger) ⁽²⁰⁴⁻²⁰⁵⁾.

En 1888. Hérard ⁽²¹⁸⁾ a observé la formation d'une autre variété d'antimoine amorphe en volatilissant l'antimoine au rouge sombre dans un courant d'azote. Il se produit des vapeurs grisâtres qui se déposent sous forme de poudre grise et ténue sur les parois du tube de verre. Cette poudre présente au microscope l'aspect de petites sphères réunies en chaquet. Elle contient 98,70 pour 100 d'antimoine. D₀ = 6,22. P. F. 614°. L'auteur n'a pas fait connaître d'autres propriétés.

Enfin en 1904, Stock et Guttmann ⁽²¹⁹⁾ ont signalé la production d'une variété d'antimoine jaune, correspondant à l'arsenic jaune, dans la décomposition, vers — 90°, de l'hydrogène antimonié liquide, sous l'action de

Pogg. **104**-295-1858. — ⁽²⁰⁶⁾ BÖTTGER. *Zeit. Chem. und Pharm.* **3**-718-1861. — ⁽²⁰⁶⁾ GORE. *J. Chem. Soc.* **1**-365-1865; *Chem. Centr. Bl.* **262**-1864. — ^(206 a) BÖTTGER et GORE. *An. Ch. Pharm. Lieb.* **108**-245-1858. — ⁽²⁰⁷⁾ NICKLÈS. *J. Pharm. Ch.* (4)-**2**-126-1865. — ⁽²⁰⁸⁾ PFEIFER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **209**-161-1881. — ^(208 a) POPPER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **233**-155-1886. — ^(208 b) COHEN et RINGER. *Z. ph. Chem.* **47**-1-1904. — ⁽²⁰⁹⁾ BERTRAND. *B. Soc. Ch.* (2)-**27**-583-1877. — ⁽²¹⁰⁾ CLASSEN. *Ber. Chem. Gesell.* **17**-2467-1885; *B. Soc. Ch.* (2)-**43**-268-1885. — ⁽²¹¹⁾ A. CLASSEN et A. VON REIS. *Ber. Chem. Gesell.* **14**-1622-1881; *B. Soc. Ch.* (2)-**37**-184-1882. — ⁽²¹²⁾ OST et KLAPPROTH. *Z. angew. Chem.* **3**-827-1900; *J. Chem. Soc.* **78**-692-1900. — ⁽²¹³⁾ NISSENSON et DANNEEL. *Chem. Centr. Bl.* **2**-847-1903. — ⁽²¹⁴⁾ HEMMELMAYR. *Monatsh. Chem.* **23**-262-1902; *J. Chem. Soc.* **82**-450-1902. — ⁽²¹⁵⁾ HOLLARD. *B. Soc. Ch.* **29**-262-1905. — ⁽²¹⁶⁾ PÉBAL et JAHN. *An. Ph. Chem. Pogg.* (2)-**27**-602-1886. — ⁽²¹⁷⁾ PÉBAL. *An. Ph. Chem. Pogg.* **31**-925-1887. — ⁽²¹⁸⁾ HÉRARD. *C. R.* **107**-420-1888. — ⁽²¹⁹⁾ STOCK et GUTTMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **37**-898-1904. — ⁽²²⁰⁾ BRAME. *C. R.* **43**-53-1856.

l'oxygène liquide. A cette température la solubilité de cet antimoine jaune dans le sulfure de carbone est nulle.

Caractères et analyse. — L'antimoine est facile à caractériser à l'aide de quelques essais très simples :

1° Un petit fragment, chauffé dans le tube fermé, fond facilement.

2° Sur le charbon ou dans le tube ouvert l'antimoine s'oxyde en donnant un enduit blanc.

3° Si l'on introduit, après dissolution, l'antimoine dans un appareil de Marsch, on obtient facilement des taches et des anneaux possédant les propriétés suivantes que l'on peut observer plus aisément avec les taches recueillies dans l'intérieur d'une petite capsule de porcelaine.

Les taches sont insolubles dans l'hypochlorite de potassium. Une goutte d'acide azotique les dissout; le résidu de la dissolution, évaporé à siccité et traité par l'azotate d'argent neutre, ne donne pas de coloration. Légèrement chauffées avec l'hydrogène sulfuré, elles prennent une teinte rouge orange⁽²²⁰⁾. La vapeur d'iode à la température ordinaire donne une coloration jaune rougeâtre persistante (Lassaigne)⁽²²¹⁾. Le résidu de l'attaque par l'acide azotique, traité par l'acide molybdique, ne donne rien avec le chlorhydrate d'ammoniaque (Denigès)⁽²²²⁾.

Une solution, renfermant au moins 1 milligramme par litre d'antimoine, fournit une tache brune d'antimoine sur une lame de platine au point touché par une pointe d'étain. En solution chlorhydrique ou sulfurique, une gouttelette du réactif obtenu par dissolution de 3 gr. de chlorure de cæsium, 1 gr. d'iodure de potassium dans 10 gr. d'eau, donne avec une goutte d'une solution d'antimoine des lamelles hexagonales jaunes ou rouges, suivant leur épaisseur, et groupées souvent en macles stellaires d'iodure stibio-cæsique (Denigès)⁽²²³⁾.

L'antimoine commercial renferme fréquemment du soufre, de l'arsenic, du plomb, du cuivre et du fer. Le soufre est caractérisé par la production d'hydrogène sulfuré lorsque l'antimoine pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique. Le plomb, le cuivre et le fer sont recherchés à l'aide de leurs réactifs habituels dans le liquide aqueux provenant de l'action de l'eau sur le résidu de l'attaque de l'antimoine par l'acide azotique.

Nous ne pouvons décrire ici toutes les méthodes qui ont été indiquées pour la recherche et la séparation de l'arsenic en présence de l'antimoine. La plupart des procédés sont basés sur la transformation de l'antimoine et de l'arsenic en antimoniates et arséniates sous l'action des nitrates alcalins, ou sur les différences de solubilités dans les divers réactifs des sulfures d'arsenic et d'antimoine et aussi sur la volatilisation facile du chlorure d'arsenic^(224 à 225). On peut employer l'oxydation par le nitrate

— (221) LASSAIGNE. C. R. 24-1524-1845. — (222) DENIGÈS. C. R. 111-824-1890. — (223) DENIGÈS. C. R. 133-688-1901. — (224) VOGEL. J. Pharm. Ch. (2)-8-145-1822. — (225) HENRY. J. Pharm. Ch. (2)-9-554-1825. — (226) MARSH. J. Pharm. Ch. (2)-27-651-1841. — (227) C. MEYER. J. Pharm. Ch. (5)-14-460-1848. — (228) HOFMANN. B. Soc. Ch. (1)-3-60-1861; An. Chem. Pharm. Lich. 115-286-1860. — (229) CLARKE. B. Soc. Ch. (1)-13-508-1870; Ber. Chem. Gesell. 3-45-1870. — (230) WINKLER. B. Soc. Ch. (2)-24-282-1875; Z. anal. Chem. 14-156-1875. — (231) BUNSEN.

de sodium, l'arsenic passe à l'état d'arséniate de soude que l'on caractérise dans la partie soluble qui ne renferme plus que très peu d'antimoine. Carnot⁽²⁴⁶⁾ précipite une solution d'antimoine renfermant de l'arsenic par l'hyposulfite de sodium en présence de bisulfite. La précipitation de l'arsenic est empêchée et l'on peut ensuite rechercher ce corps dans la liqueur. Ducru⁽²⁴⁷⁾ chauffe en liqueur chlorhydrique avec du perchlorure de fer, l'antimoine à essayer, l'arsenic passe à la distillation n'entraînant que peu d'antimoine. Barthe⁽²⁴⁸⁾ dissout les sulfures et précipite l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien.

Dans l'analyse quantitative, l'antimoine est généralement isolé à l'état de sulfure. Ce dernier peut être pesé, après transformation, en sulfure noir. On le convertit parfois en oxyde Sb^3O^4 que l'on pèse^(249 à 252). On utilise dans ces conditions, l'oxydation par l'acide azotique ou la calcination avec l'oxyde de mercure. La calcination de l'oxyde Sb^3O^4 doit être faite entre 750 et 800° (Baubigny)⁽²⁵³⁾. Carnot⁽²⁵⁴⁾ précipite l'antimoine par l'étain. Le dosage électrolytique a été décrit par Classen et Ludwig⁽²⁵⁵⁾. Enfin on peut aussi doser l'antimoine volumétriquement^(256 à 264).

Poids atomique. — Berzélius⁽²⁶⁵⁾ avait trouvé, pour le poids atomique de l'antimoine, la valeur 129, en oxydant par l'acide nitrique un poids déterminé de ce corps. En 1855, Kessler⁽²⁶⁶⁾ fit une série d'expériences qui le conduisirent au nombre de 123,7. Sa méthode consistait à oxyder le trichlorure d'antimoine par un excès d'une solution titrée de bichromate de potassium. L'excès de bichromate était ensuite évalué en l'utilisant pour oxyder une solution titrée de chlorure ferreux, dont l'excès était finalement dosé volumétriquement. L'année suivante, Schneider⁽²⁶⁷⁾ obtint pour poids atomique de l'antimoine 120,3 par la

B. Soc. Ch. (2)-**31-594-1879**; An. Chem. Pharm. Lieb. **192-505-1878**. — ⁽²⁵³⁾ CLASSEN et LUDWIG. B. Soc. Ch. (2)-**45-892-1886**; Ber. Chem. Gesell. **18-1104** et **1787-1885**. — ⁽²⁵⁵⁾ GOOCH et DAUSER. B. Soc. Ch. (3)-**8-522-1892**; Chem. N. **64-205-1892**. — ⁽²⁵⁴⁾ F. JEAN. B. Soc. Ch. (3)-**9-253-1895**. — ⁽²⁵⁵⁾ GARNIER. J. Pharm. Ch. (5)-**28-97-1895**. — ⁽²⁵⁶⁾ RAWSON. Chem. Centr. Bl. (5)-**1-772-1897**; J. Soc. Chem. Ind. **16-115-1897**. — ⁽²⁵⁷⁾ PILOTT et STOCK. Ber. Chem. Gesell. **30-1649-1897**. — ⁽²⁵⁸⁾ SIDNEY et RAWSON. J. Chem. Soc. **74-192-1898**; J. Soc. Chem. Ind. **16-115-1897**. — ⁽²⁵⁹⁾ CONRADSON. J. Chem. Soc. **74-500-1898**; J. Soc. Chem. Ind. **16-518-1897**. — ⁽²⁶⁰⁾ R. MARRBURG. J. Chem. Soc. **248-1900**; Z. anal. Chem. **39-47-1900**. — ⁽²⁶¹⁾ W. DANGER. J. Pharm. Ch. (6)-**12-18-1900**; Z. anal. Chem. **39-47-1900**. — ⁽²⁶²⁾ ROHMER. Ber. Chem. Gesell. **34-56-1901**. — ⁽²⁶³⁾ LANG et CARSON. J. Chem. Soc. **82-700-1902**; J. Soc. Chem. Ind. **21-1018-1902**. — ⁽²⁶⁴⁾ LANG CARSON et MACKINTOSH. J. Chem. Soc. **82-550-1902**; J. Soc. Chem. Ind. **21-748-1902**. — ⁽²⁶⁵⁾ WALKER. J. Pharm. Ch. (6)-**18-126-1905**; J. Chem. Soc. **83-184-1905**. — ⁽²⁶⁶⁾ CARNOT. B. Soc. Ch. (2)-**47-55-1887**. — ⁽²⁶⁷⁾ DUCRU. C. R. **127-227-1898**. — ⁽²⁶⁸⁾ L. BARTHE. J. Pharm. Ch. (6)-**15-104-1902**. — ⁽²⁶⁹⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **106-5-1858**. — ⁽²⁷⁰⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **192-516-1878**. — ⁽²⁷¹⁾ BRUNCK. Z. anal. Chem. **34-171-1895**. — ⁽²⁷²⁾ READ. Ber. Chem. Gesell. **27-462-1894**. — ⁽²⁷³⁾ BAUBIGNY. C. R. **124-499** et **560-1897**. — ⁽²⁷⁴⁾ A. CARNOT. B. Soc. Ch. (3)-**7-210-1892**. — ⁽²⁷⁵⁾ CLASSEN et LUDWIG. B. Soc. Ch. (2)-**43-892-1886**; Ber. Chem. Gesell. **18-1104** et **1787-1885**. — ⁽²⁷⁶⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **110-654-1860**. — ⁽²⁷⁷⁾ A. GUYARD. B. Soc. Ch. (1)-**1-89-1864**. — ⁽²⁷⁸⁾ A. HOUZEAU. An. Ch. Ph. (5)-**1-574-1874**. — ⁽²⁷⁹⁾ F. JEAN. B. Soc. Ch. (3)-**9-257-1895**. — ⁽²⁸⁰⁾ CARPNE. C. R. **125-1100-1897**. — ⁽²⁸¹⁾ BERARLEY et JERVIS. J. Chem. Soc. **74-645-1898**. — ⁽²⁸²⁾ F. WEIL. C. R. **134-115-1902**. — ⁽²⁸³⁾ PETRICIOLI et REUTER. J. Chem. Soc. **177-1902**; Z. angew. Chem. **14-1179-1901**. — ⁽²⁸⁴⁾ NISSENSON et SIEDLER. Chem. Centr. Bl. **2-601-1905**. — ⁽²⁸⁵⁾ BERZÉLIUS. J. Ph. Chem. Schweig. **6-144-1812**; **22-69-1818**. — ⁽²⁸⁶⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **95-204-1855**. — ⁽²⁸⁷⁾ SCHNEIDER.

réduction de la stibine d'Arnsberg par l'hydrogène; la même année H. Rose⁽²⁶⁶⁾ confirmait ses résultats et adoptait le nombre 120,64. En 1857, Dexter⁽²⁶⁹⁾ trouva une valeur un peu plus élevée en reprenant la méthode de Berzélius, c'est-à-dire la transformation de l'antimoine en oxyde Sb^2O^3 par l'acide nitrique. Il admit pour Sb la valeur 122,03; d'autre part Dumas⁽²⁷⁰⁾ trouvait à la suite d'une série de dosage de chlore dans le trichlorure d'antimoine, par une liqueur titrée d'argent, le nombre 121,65 comme poids atomique de Sb. En 1861, Kessler⁽²⁷¹⁾, reprenant ses anciennes expériences, arrivait au nombre 122,29.

Dans un second mémoire, Schneider⁽²⁷²⁾ discuta ses résultats ainsi que ceux de Kessler et fit une nouvelle série de déterminations qui confirmèrent pleinement ses premières recherches en lui fournissant un nombre très voisin, soit $Sb = 120,18$. De son côté Unger⁽²⁷³⁾ par l'analyse du sulfantimoniate de sodium obtenait $Sb = 119,76$.

En 1878, Cooke⁽²⁷⁴⁾ entreprit de nouvelles recherches sur cette détermination du poids atomique de l'antimoine, pour la valeur duquel des expérimentateurs, d'une compétence indiscutable, admettaient cependant des nombres assez divergents. Ses expériences poursuivies en 1880 lui firent adopter finalement le nombre 120,2. Il utilise successivement les opérations suivantes : synthèse du sulfure d'antimoine, dosage du brome dans le bromure d'antimoine et dosage de l'iode dans l'iodure. L'analyse du sulfure d'antimoine, par transformation du soufre en sulfate de baryum, fournit à Bongartz⁽²⁷⁵⁾ le nombre 120,193 (1885). Par des procédés différents basés sur l'application de la loi de Faraday, Pfeiffer⁽²⁷⁶⁾ en 1881 et Popper⁽²⁷⁷⁾ en 1887 obtinrent des résultats un peu plus élevés : 120,65 à 121,55 (Pfeiffer) et 120,54 à 120,82 (Popper), mais récemment Cohen et Strengers⁽²⁷⁸⁾ ont montré que la concentration influe sur la valeur du poids atomique trouvé. Enfin, en 1901, Friend et Smith⁽²⁷⁹⁾ ont déduit de l'action du gaz chlorhydrique sur l'émétique comme moyenne de 8 expériences le nombre 120,553.

La Commission internationale⁽²⁸⁰⁾ des poids atomiques admet actuellement pour le poids atomique de l'antimoine le nombre 120,2 pour $O = 16$ et 119,5 pour $H = 1$.

Valence. — L'antimoine se comporte comme un élément trivalent et pentavalent. On connaît deux séries de composés correspondant à ces valences.

Usages. — L'emploi de l'antimoine comme médicament a soulevé

An. Ph. Chem. Pogg. (2)-5-265-1856; J. prakt. Chem. 68-115-1856; An. Ch. Ph. (3)-48-115-1856. — ⁽²⁶⁶⁾ H. ROSE. J. prakt. Chem. 68-576-1856; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-5-455-1856. — ⁽²⁶⁹⁾ DEXTER. An. Ph. Chem. Pogg. 100-563-1857. — ⁽²⁷⁰⁾ J. DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-175-1859. — ⁽²⁷¹⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 113-145-1861. — ⁽²⁷²⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-22-151-1880. — ⁽²⁷³⁾ B. UNGER. Ar. der Pharm. (2)-147-193-1871. — ⁽²⁷⁴⁾ P. COOKE. Proc. Am. Ac. 12-1-1878; Chem. N. 41-201-1880; Ber. Chem. Gesell. 12-2125-1879; 13-951-1880. — ⁽²⁷⁵⁾ BONGARTZ. Ber. Chem. Gesell. 16-1942-1885. — ⁽²⁷⁶⁾ PFEIFFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 209-161-1881. — ⁽²⁷⁷⁾ POPPER. An. Chem. Pharm. Lieb. 233-155-1887. — ⁽²⁷⁸⁾ COHEN et STRENGERS. Proc. Akad. Amsterdam 5-545-1905. — ⁽²⁷⁹⁾ FRIEND et SMITH. J. am. chem. Soc. 23-502-1901. — ⁽²⁸⁰⁾ CLARKE, SEUBER et THORPE.

d'ardentes polémiques. En 1566, sur l'avis de la Faculté de Médecine, le Parlement de Paris, regardant l'antimoine comme un poison, en interdit l'usage. Après des fortunes diverses le vin émétique fut inscrit au Codex de 1657. Toutes ces discussions passionnées ont réservé finalement une place modeste aux antimoniaux dans la thérapeutique moderne. L'antimoine n'est guère utilisé que pour la préparation d'alliages, notamment pour les alliages d'imprimerie. L'antimoine pulvérulent, obtenu par précipitation de ses sels par un métal ou le courant électrique, est utilisé sous le nom de noir de fer pour bronzer les métaux, les statuettes de plâtre et autres objets en papier mâché ou en zinc coulé. Mélangé au magnésium, il est employé comme poudre lumière en photographie. Il est également utilisé en pyrotechnie.

La production de l'antimoine est d'environ 6500 tonnes par an. Elle se répartit ainsi pour les différents pays : Grande-Bretagne 2000 tonnes, Allemagne 1600 tonnes, Autriche-Hongrie 1100 tonnes, États-Unis 680 tonnes, France 600 tonnes, Italie 500 tonnes^(280a). Le prix de l'antimoine est actuellement de 95 francs les 100 kilogrammes.

Composés de l'antimoine et de l'hydrogène. — L'antimoine et l'hydrogène fournissent par voie indirecte un composé gazeux répondant à la formule SbH^3 . Il semble exister en outre un hydrure solide dont la composition n'a pu jusqu'ici être établie avec certitude.

Hydrure d'antimoine solide. — Ruhland⁽²⁸¹⁾ puis Marchand⁽²⁸²⁾ ont signalé la formation d'un produit solide de couleur brune renfermant de l'antimoine et de l'hydrogène, dans l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniac avec un barreau d'antimoine comme pôle négatif, mais le produit que l'on obtient ainsi est analogue, comme propriétés, à l'antimoine explosif (Böttger)⁽²⁸³⁾.

Un hydrure solide prend naissance d'après Wiederhold⁽²⁸⁴⁾ lorsque l'on traite par l'acide chlorhydrique un alliage de 5 p. de zinc et 1 p. d'antimoine. Mais la quantité d'hydrogène contenue dans ce produit atteint, pour 1 gr., 0^{gr},00156, alors que la formule Sb^2H exigerait, pour 1 gr., 0^{gr},0042. Enfin Humpert⁽²⁸⁵⁾ a indiqué la formation d'un hydrure solide dans la décomposition de l'hydrure gazeux par l'acide sulfurique concentré.

HYDRURE D'ANTIMOINE GAZEUX $SbH^3 = 125,05$ (Sb : 97,54 ; H : 2,46)

Historique. — L'hydrure d'antimoine gazeux ou *hydrogène antimonien* a été découvert par Thompson⁽²⁸⁶⁾ en 1837 en faisant réagir les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus sur un alliage d'antimoine et de zinc ou sur le zinc en présence d'un composé oxygéné de l'antimoine. La

Ber. Chem. Gesell. 6-1903. — ^(280 a) WAGNER, FISCHER et R. GAUTIER. Traité de Chim. Ind., Masson et C^e, Paris, 4-458-1901. — ⁽²⁸¹⁾ RUHLAND. J. Chem. Ph. Schweiz. 15-418-1815. — ⁽²⁸²⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. 34-581-1845. — ⁽²⁸³⁾ BÖTTGER. An. Ph. Chem. Pogg. 97-335-1856 ; 104-202-1858. — ⁽²⁸⁴⁾ WIEDERHOLD. An. Ph. Chem. Pogg. 122-487-1864. — ⁽²⁸⁵⁾ HUMPERT. J. prakt. Chem. 94-508-1865. — ⁽²⁸⁶⁾ THOMPSON. Ph. Mag. 10-355-1837 ; J.

même année Pfaff⁽²⁸⁷⁾ l'obtenait de son côté par une réaction comparable.

Préparation. — La formation de l'hydrogène antimoné dans l'action de l'hydrogène naissant, en milieu acide ou alcalin sur les composés de l'antimoine, fournit un gaz qui ne contient qu'une faible proportion d'hydrure gazeux dilué dans un grand excès d'hydrogène^(283 à 289). On obtient généralement un meilleur rendement en traitant par un acide ou par l'eau un alliage d'antimoine. La nature et les proportions du métal combiné ont une grande influence sur la composition du mélange gazeux. On a utilisé les alliages d'antimoine et de zinc [Thomson⁽²⁸⁶⁾, Vogel^(288 a), Capitaine⁽³⁰⁰⁾, Lassaigne⁽³⁰¹⁾, Olszewski⁽³⁰²⁾]; d'antimoine et de magnésium [Humpert⁽²⁸³⁾, Stock et Doht⁽³⁰³⁾]; d'antimoine et de plomb (H. von des Planitz)⁽³⁰⁴⁾; d'antimoine et de potassium (Schiel)⁽³⁰⁵⁾, d'antimoine de sodium et de mercure [Poleck et Thümmel⁽³⁰⁶⁾, A. van Bylert⁽³⁰⁷⁾]. L'antimoniure de lithium, traité par l'acide chlorhydrique, donne de l'hydrogène ne renfermant que peu d'hydrogène antimoné (Lebeau)^(307 a).

Les alliages d'antimoine et de zinc ont été les plus fréquemment employés. Les proportions respectives des deux corps qui conduisent au meilleur rendement sont de 5 p. de zinc pour 2 p. d'antimoine (Capitaine)⁽³⁰⁰⁾, de 1 p. d'antimoine pour 2 p. de zinc (Berthelot et Petit)⁽³⁰⁸⁾, de 1 p. d'antimoine pour 3 p. de zinc (Stock et Doht)⁽³⁰⁹⁾. La division plus ou moins grande de l'alliage et la température à laquelle se produit la réaction ont une grande influence sur le rendement. Stock et Doht⁽³⁰⁹⁾ conseillent de traiter de petites portions placées dans des tubes à essais par l'acide chlorhydrique étendu. Plus récemment ces mêmes auteurs⁽³⁰³⁾ ont étudié méthodiquement l'action des acides sur un certain nombre d'alliages d'antimoine et ont reconnu que l'alliage produit par l'union de 1 p. d'antimoine pulvérisé et de 2 p. de magnésium donnait les meilleurs résultats. Cet alliage se prépare en chauffant pendant quelque temps au rouge, dans des nacelles de fer placées ou dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, la limaille de magnésium et l'antimoine pulvérisé dans les proportions indiquées ci-dessus. On obtient un produit brun fritté, qui, projeté par petites portions dans l'acide chlorhydrique étendu exempt d'oxygène, fournit un gaz contenant 14 pour 100 d'hydrogène antimoné.

Pour obtenir le gaz pur, on dessèche le mélange gazeux préparé par

prakt. Chem. 11-369-1857. — ⁽²⁸⁷⁾ PFAFF. An. Ph. Chem. Pogg. 40-155-1857. — ⁽²⁸⁸⁾ FEITMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 77-126-1851. — ^(288 a) VOGEL. J. prakt. Chem. 13-57-1858. — ⁽²⁸⁹⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 68-574-1856. — ^(289 a) SIMON. An. Ph. Chem. Pogg. 42-565-1857. — ⁽²⁹⁰⁾ HAGER. Z. anal. Chem. 11-82-1872. — ^(290 a) MAHN. Z. Chem. 729-1869; B. Soc. Ch. (1)-13-251-1870; Jahrb. 286-1869. — ⁽²⁹¹⁾ GATEHOUSE. Chem. N. 27-189-1875. — ⁽²⁹²⁾ W. SKEY. Chem. N. 34-147-1876; Jahrb. 211-1876. — ⁽²⁹³⁾ R. BÖTTGER. Jahrb. 1279-1880. — ⁽²⁹⁴⁾ ROUSSEIN. J. Pharm. Ch. (4)-3-413-1866. — ⁽²⁹⁵⁾ FLÜCKIGER. Ar. der Pharm. (3)-27-27-1889. — ⁽²⁹⁶⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 265-62-1891. — ⁽²⁹⁷⁾ SEUBERT et SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 267-257-1892. — ⁽²⁹⁸⁾ JACQUELAIN. C. R. 16-30-1843. — ⁽²⁹⁹⁾ F. JONES. Chem. N. 33-127-1876; J. Chem. Soc. 29-641-1876; B. Soc. Ch. (2)-26-338. — ⁽³⁰⁰⁾ CAPITAINE. J. Pharm. Ch. (2)-25-516-1859. — ⁽³⁰¹⁾ LASSAIGNE. J. Chem. Med. (2)-6-658-1840 et 7-440-1841. — ⁽³⁰²⁾ OLSZEWSKI. Monatsh. Chem. 7-375-1886; B. Soc. Ch. (2)-46-643-1886. — ⁽³⁰³⁾ STOCK

l'un ou l'autre des procédés précédemment indiqués. On peut utiliser pour la dessiccation le chlorure de calcium, et l'anhydride phosphorique (Stock et Doht)⁽³⁰³⁾. Le gaz hydrogène antimoné sec est liquéfié par son passage à travers un récipient refroidi dans l'air liquide. On laisse ensuite la température s'élever et on recueille le gaz sur le mercure dans des flacons bien secs et très propres. Il peut se conserver ainsi pendant plusieurs heures, même à la lumière (Stock et Doht)⁽³⁰³⁾.

Propriétés physiques. — L'hydrogène antimoné est un gaz incolore d'odeur désagréable $PF = -91^{\circ},5$ et $PE = -18^{\circ}$ (Olszewski)⁽³⁰³⁾. Un litre d'eau dissout, à 10° , $5^{cm^3},52$ de ce gaz et $4^{cm^3},12$ à $10^{\circ},5$ (Jones)⁽³⁰⁰⁾.

Les constantes physiques de l'hydrogène antimoné ont été récemment déterminées par Stock et Guttmann⁽³¹⁰⁾ dans le cours d'un important travail sur ce composé gazeux $PF = -88^{\circ}$. $PE = -17^{\circ}$ ($H = 760$) Stock et Doht⁽³⁰³⁾. La densité du gaz liquéfié est $2,26$ à -25° et $2,54$ à -50° . La densité du gaz est $4,585$ à 15° sous 754^{mm} et $4,544$ à 15° sous $760^{m/m}$. Un volume d'eau dissout $1/5$ de son volume d'hydrogène antimoné; une partie d'alcool dissout 15 parties de gaz. Il est également soluble dans l'éther, la benzine, l'éther de pétrole (Stock et Guttmann)⁽³¹⁰⁾.

Propriétés chimiques. — En raison de son caractère endothermique, l'hydrogène antimoné peut se décomposer avec la plus grande facilité, parfois même avec explosion. La chaleur de formation a été déterminée par Berthelot et Petit⁽³⁰⁶⁾ : $Sb + H^3 = SbH^3 - 86\ 800^{cal}$.

Le gaz pur brusquement chauffé détone. Dilué dans l'oxygène, il se décompose en donnant dans un tube de verre un anneau miroitant d'antimoine [Jones⁽³⁰⁰⁾, Humpert⁽³⁰⁵⁾]. Il se détruit plus facilement que l'hydrogène arsenié (Brünn). On peut utiliser cette décomposition pour le dosage de l'antimoine (A. van Bylert)⁽³⁰⁷⁾. La destruction lente de l'hydrogène antimoné a été étudiée avec détails par Stock et Guttmann⁽³¹²⁾. Lorsque le gaz est bien pur, on peut le manipuler sur le mercure et dans des vases très propres pendant plusieurs heures sans décomposition appréciable (Stock et Doht)⁽³⁰⁹⁾. La décomposition du gaz liquéfié se produit assez rapidement [Olszewski⁽³⁰²⁾, Stock et Guttmann⁽³¹⁰⁾].

Sous l'action de l'étincelle, l'hydrogène antimoné se décompose en donnant un dépôt noir (Böttger)⁽³¹³⁾. La lumière ne paraît pas influencer sur la vitesse de décomposition; il serait de même du radium (Stock et Guttmann)⁽³¹⁰⁾.

Les éléments halogènes décomposent facilement, à la température ordi-

et Doht. Ber. Chem. Gesell. **35**-2270-1902; B. Soc. Ch. (5)-**30**-13-1905. — ⁽³⁰⁴⁾ V. DE PLANITZ. Ber. Chem. Gesell. 1664-1874. — ⁽³⁰⁵⁾ SCHIEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-225-1857. — ⁽³⁰⁶⁾ POLECK et THUMMEL. Ber. Chem. Gesell. **16**-244-1885; B. Soc. Ch. (2)-**44**-617-1884. — ⁽³⁰⁷⁾ V. BYLERT. Ber. Chem. Gesell. 2968-1890. — ^(307 a) LEBBAU. C. R. **134**-284-1902. — ⁽³⁰⁸⁾ BERTHELOT et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-**18**-65-1889. — ⁽³⁰⁹⁾ STOCK et DOHT. Ber. Chem. Gesell. **34**-2530-1901; B. Soc. Ch. (5)-**26**-1122. — ⁽³¹⁰⁾ STOCK et GUTTMANN. Ber. Chem. Gesell. **37**-885-1904. — ⁽³¹¹⁾ O. BÖTTGER. Ber. Chem. Gesell. **22**-5202-1880; B. Soc. Ch. (3)-**3**-608-1890. — ⁽³¹²⁾ STOCK et GUTTMANN. Ber. Chem. Gesell. 901-1904. — ⁽³¹³⁾ BÖTTGER.

naire, l'hydrogène antimonié [Vogel^(288 a), Büchuer⁽³¹⁴⁾, Stock et Guttman⁽³¹⁰⁾, Brünn⁽³¹⁵⁾, Husson⁽³¹⁶⁾].

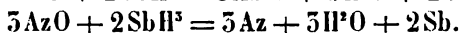
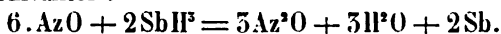
Le mélange d'hydrogène antimonié et d'oxygène détone sous l'action de l'étincelle. L'hydrogène antimonié brûle dès qu'on l'enflamme en donnant une flamme livide bleu verdâtre et produisant d'épaisses fumées. Un corps froid introduit dans cette flamme se recouvre d'un enduit d'antimoine. Cette propriété est utilisée pour la recherche de petites quantités d'antimoine au moyen de l'appareil de Marsh. L'oxydation de l'hydrure d'antimoine gazeux peut se produire aussi à la température ordinaire. Après 24 heures la décomposition est complète. Elle a lieu selon l'équation $2\text{SbH}^3 + 3\text{O} = 2\text{Sb} + 3\text{H}^2\text{O}$. A basse température, le gaz liquéfié s'oxyde lentement à l'air en donnant de l'antimoine jaune (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

Le soufre réagit lentement sur l'hydrogène antimonié à la température de 100° en fournissant du sulfure d'antimoine et de l'hydrogène sulfuré. La lumière accélère la réaction (Jones)⁽²⁹⁹⁾. L'azote est sans action (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

L'acide chlorhydrique gazeux active la décomposition de l'hydrogène antimonié (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾. Brünn⁽³¹¹⁾ avait constaté que l'hydrogène antimonié fournissait très facilement et d'une façon complète du sulfure d'antimoine par son mélange avec l'hydrogène sulfuré. Lorsque le gaz est pur, il serait sans action à la température ordinaire, d'après Stock et Guttman⁽³¹⁰⁾. Le gaz ammoniac ne l'altère point (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

L'action de quelques dérivés halogènes des métalloïdes a été étudiée. L'hydrure d'antimoine gazeux est sans action sur le trichlorure de phosphore (Mahn)^(290 a), sur le trichlorure de bore (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾. Le pentachlorure de phosphore donne du trichlorure de phosphore, du trichlorure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique (Mahn)^(290 a). Le biiodure de phosphore réagit selon l'équation : $3\text{P}^2\text{I}^4 + 4\text{SbH}^3 = 4\text{PII}^2 + 4\text{SbI}^3 + 2\text{P}$. Avec l'iode d'antimoine il se forme de l'antimoine et de l'acide iodhydrique (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

Le bioxyde d'azote et l'hydrogène antimonié fournissent, à la température ordinaire, une série de réactions que l'on peut représenter par les équations suivantes :



et



Avec l'anhydride carbonique et sous l'action de l'étincelle, il y a production d'oxyde de carbone, d'antimoine et d'eau : $2\text{SbH}^3 + 3\text{CO}^2 = 2\text{Sb} + 3\text{H}^2\text{O} + 3\text{CO}$ (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾. La vapeur de sulfure de carbone mélangée d'hydrogène antimonié, et traversant un tube de

J. prakt. Chem. 90-54-1865; B. Soc. Ch. (1)-4-177-1864.—⁽³¹⁴⁾ ВІСНИК. Rep. für Pharm. 63-250-1858. —⁽³¹⁵⁾ O. BRÜNN. Ber. Chem. Gesell. 24-2548-1888; B. Soc. Ch. (3)-4-39-1880

verre chauffé au rouge, donne du sulfure d'antimoine, de l'hydrogène, un peu de carbone et de méthane (Schiel) ⁽³⁰⁵⁾.

L'acide azotique ⁽³¹⁷⁾ et quelques autres oxydants décomposent facilement l'hydrogène antimonié ^(318 à 320). La potasse caustique ^(321 à 323) le détruit rapidement ainsi qu'un certain nombre d'hydrates métalliques ^(322 et 324). Enfin ce gaz est absorbé par un grand nombre de solutions salines ^(324 a, 322-293-290e) et en particulier par le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique (Riban) ^(324 b). Les réactions produites avec les sels de mercure ^(325, 325 à 327) et d'argent ^(297, 301, 325, 285, 319, 322, 329 à 333) ont été surtout étudiées. Le précipité qui se forme dans les solutions de nitrate d'argent serait selon Jones ⁽³¹⁹⁾ l'antimoniure d'argent $SbAg^5$ mélangé d'argent réduit. Mais la réaction est complexe et l'on peut obtenir également des composés intermédiaires, combinaisons d'azotate et d'antimoniure d'argent (Poleck et Thümmel) ⁽³³²⁾. L'hydrogène antimonié précipite en brun le réactif de Nessler (Lemoult) ^(332 a).

Propriétés physiologiques. — L'hydrogène antimonié est un gaz toxique, mais les opinions émises sur sa toxicité sont assez divergentes. Alors que quelques auteurs comparent sa toxicité à celle de l'hydrogène arsénié, d'autres au contraire le considèrent comme beaucoup moins dangereux et ne possédant qu'une action toxique attribuable à l'antimoine qu'il renferme. Des expériences récentes de Stock et Guttman démontrent que ce gaz est un poison violent, et aussi redoutable que l'hydrogène arsénié. Les essais physiologiques ont été faits sur des souris blanches. Une souris respirant le gaz pur meurt immédiatement. Le gaz à 1 pour 100 agit presque aussi rapidement, l'animal meurt en quelques secondes. Avec un gaz à 1 pour 1000, la mort survient après 2 minutes. Enfin le gaz à 1 pour 10000 est encore mortel. Deux souris laissées 20 minutes dans ce gaz sont mortes, l'une après 6 heures 1/2, l'autre après 12 heures. Il ne semble pas y avoir de différence avec l'empoisonnement par l'hydrogène arsénié; on constate un ralentissement de la respiration, diminution de la température, crampes et mort. La respiration artificielle avec l'oxygène a été efficace dans un cas seulement. Le chlore n'agit point comme contrepoison.

L'hydrogène antimonié réagit sur le sang de la même manière que l'hydrogène arsénié (V. Joly et Nabias) ^(333 a). L'oxyhémoglobine est réduite (Stock et Guttman) ⁽³¹⁰⁾.

— ⁽³¹⁰⁾ HUSSON. C. R. **67**-56-1868. — ⁽³¹⁷⁾ ANSELL. J. Chem. Soc. **5**-210-1855; Jahresh. **75**-1852. — ⁽³¹⁸⁾ SCHÖNIG. J. prakt. Chem. (2)-**14**-291-1876; B. Soc. Ch. (2)-**28**-355-1877. — ⁽³¹⁹⁾ JONES. J. Chem. Soc. **33**-95-1878. — ⁽³²⁰⁾ VARENNE et HERRÉ. B. Soc. Ch. (2)-**28**-525-1877. — ⁽³²¹⁾ DRAGGENDORF. Z. anal. Chem. **5**-200-1866; B. Soc. Ch. (1)-**7**-405-1867. — ⁽³²²⁾ BARTELS. Diss. Inaug. Berlin, 1889. — ⁽³²³⁾ NEISSNER et HANKELS. J. prakt. Chem. **25**-245-1842. — ⁽³²⁴⁾ LIONET. C. R. **89**-440-1879. — ^(324 a) DAWZARD. J. Chem. Soc. **79**-715-1901. — ^(324 b) RIDAN. C. R. **88**-582-1789. — ⁽³²⁵⁾ SIMON. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-569-1837. — ⁽³²⁶⁾ MARYENÇON et BERGERET. C. R. **79**-118-1874. — ⁽³²⁷⁾ FLÜCKIGER. Z. anal. Chem. **30**-117-1891. — ⁽³²⁸⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-287-1860. — ⁽³²⁹⁾ HOUZEAT. C. R. **75**-1825-1872. — ⁽³³⁰⁾ RUSSEL. J. Chem. Soc. **27**-3-1874; Jahresh. **289**-1874. — ⁽³³¹⁾ SCHÖNIG. J. prakt. Chem. (2)-**14**-299-1876. — ⁽³³²⁾ POLECK et THÜMMELE. Ber. Chem. Gesell. **17**-84-1884. — ^(332 a) LEMOULT. C. R. **139**-174-1904. — ⁽³³³⁾ FRESÉNIUS. Anal. Qualit. 16^e édit. **240**-1895. — ^(333 a) JOLY

Combinaisons du fluor avec l'antimoine. — Le fluor donne avec l'antimoine un trifluorure et un pentafluorure. En outre O. Ruff et W. Plats⁽³³⁴⁾ ont signalé deux composés intermédiaires que l'on peut considérer comme des combinaisons des deux précédents. Ce sont : $\text{SbF}^3 \cdot 2\text{SbF}^3$ et $\text{SbF}^3 \cdot 5\text{SbF}^3$.

TRIFLUORURE D'ANTIMOINE $\text{SbF}^3 = 177$ (Sb : 67,79; F : 32,20)

Historique. — Le trifluorure d'antimoine a été préparé pour la première fois par Berzélius⁽³³⁵⁾ en 1824, en faisant réagir l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'antimoine. De son côté, Dumas⁽³³⁶⁾ l'obtenait en 1826 par l'action de l'antimoine pulvérisé sur le fluorure de mercure. Son étude fut reprise en 1853 par Flückiger⁽³³⁷⁾ qui l'obtint parfaitement cristallisé et prépara plusieurs de ses combinaisons avec les fluorures alcalins.

Préparation. — On dissout l'oxyde d'antimoine pur dans l'acide fluorhydrique en excès. La solution est ensuite exposée au bain-marie jusqu'à la formation d'un voile à sa surface. Par refroidissement on obtient de longues aiguilles de fluorure d'antimoine. Les cristaux sont séparés des eaux mères et desséchés rapidement dans du papier à filtrer. On les conserve dans des bouteilles en gutta-percha ou en platine (Güntz)⁽³³⁸⁾. On peut le sublimer dans le platine (Swarts)⁽³³⁹⁾.

Propriétés. — Le trifluorure d'antimoine se présente en cristaux blancs formés d'octaèdres rhomboïdaux ou de tables rhomboïdales. Il ne fume pas à l'air, mais il est très déliquescent. Il absorbe l'humidité en donnant un oxyfluorure $2\text{SbF}^3 \cdot \text{Sb}^2\text{O}^3$ (Flückiger)⁽³³⁷⁾, $\text{PF} = 292^\circ \pm 8$ (Carnelley)⁽³⁴⁰⁾.

Sa chaleur de formation a été déterminée par Güntz⁽³³⁸⁾. $\text{Sb} + \text{F}^3 = \text{SbF}^3$ crist. + 141 000 cal. Il semble former un fluorhydrate de fluorure $\text{SbF}^3 \cdot 3\text{HF}$ (Güntz)⁽³³⁸⁾.

Le trifluorure d'antimoine réagit en présence du brome sur le tétrachlorure de carbone et sur le chloroforme en donnant des méthanes fluochlorobromés (Swarts)⁽³⁴¹⁾.

Ce trifluorure d'antimoine donne, avec les fluorures métalliques, des fluorures doubles^(342 à 344) presque toujours très bien cristallisés. Il fournit aussi des composés doubles avec les chlorures et sulfates alcalins^(345 à 350). Certains de ses composés sont employés comme mordants dans la teinture.

et NABIAS, C. R. 110-667-1890. — (334) O. RUFF et W. PLATS. Ber. Chem. Gesell. 37-675-1904. — (335) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-34-1824. — (336) DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-31-453-1826. — (337) FLÜCKIGER. An. Ph. Chem. Pogg. 87-245-1852; An. Ch. Ph. (3)-39-405-1855. — (338) GÜNTZ. An. Ch. Ph. (6)-3-47-1884. — (339) SWARTS. B. Ac. Belg. (3)-24-310-1892. — (340) CARNELLEY. J. Chem. Soc. 33-275-1878. — (341) SWARTS. B. Ac. Belg. (3)-24-309 et 474; 26-102-1892. — (342) FLÜCKIGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 84-248-1852; MARIIGNAC. B. Soc. Ch. (1)-8-325-1867. — (343) KOPP et BRÉRE. B. Soc. Ind. Rouen 16-60-1889. — (344) HAUSER. Ber. Chem. Gesell. 125-1891. — (345) E. DE HAËN. Ber. Chem. Gesell. 901-1888. — (346) H. LANGE. B. Soc. Ch. (5)-1-855-1889. — (347) HASSLACHER. Ber. Chem. Gesell. 251-1892. — (348) PH. MAYER. Ber. Chem. Gesell. 922-1894. — (349) FRÖLICH. Chem. Centr. Bl. (4)-8-72-1896. — (350) STEIN

PENTAFLUORURE D'ANTIMOINE $SbF_5 = 215$

Historique. — Berzélius⁽³³⁸⁾ avait indiqué la formation d'un pentafluorure d'antimoine dans l'action de l'acide fluorhydrique sur l'acide antimonique. Flückiger⁽³⁴²⁾ ne put réussir à l'obtenir. Cependant Marignac⁽³⁵¹⁾ en 1867 affirma de nouveau son existence et prépara un grand nombre de ses combinaisons doubles avec les fluorures métalliques. Moissan a constaté sa formation dans l'action directe de l'antimoine sur le fluor. O. Ruff et W. Plats⁽³⁵⁴⁾ l'ont préparé et ont étudié ses propriétés.

Préparation. — Pour obtenir ce fluorure, Marignac⁽³⁵¹⁾ dissout l'acide antimonique dans l'acide fluorhydrique. La solution évaporée dans le vide laisse un résidu gommeux. O. Ruff et W. Plats⁽³⁵⁴⁾ utilisent l'action de l'acide fluorhydrique anhydre sur le pentachlorure d'antimoine.

Propriétés. — Le produit anhydre obtenu par O. Ruff et Plats est un liquide épais ayant la consistance de l'huile qui se solidifie en une substance ressemblant à la paraffine. P.E. 155°. D_{20,7} = 2.993.

Composés du chlore et de l'antimoine. — Il existe deux composés chlorés de l'antimoine : 1° le trichlorure $SbCl_3$ déjà connu des alchimistes et que Basile Valentin préparait en distillant 5 parties d'antimoine avec 8 parties de sublimé corrosif; 2° le pentachlorure découvert par H. Rose⁽³⁵³⁾ en 1825. Ce savant avait en outre signalé un autre composé, le tétrachlorure $SbCl_4$ prenant naissance par dissolution de l'hydrate de tétraoxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique concentré, mais l'existence de ce corps n'a pu être nettement établie.

Quelques composés doubles qui ont été préparés, et qui paraissent dériver de ce chlorure, peuvent être aussi bien envisagés comme des composés mixtes de $SbCl_3$ et $SbCl_5$. [(Bosek)⁽³⁵⁵⁾, (Anschütz et Evans)⁽³⁵⁴⁾].

Depuis la rédaction de l'article *Arsenic* de ce *Traité*, le pentachlorure d'arsenic, dont nous avons mentionné la préparation récente par Baskerville et Bennett⁽³⁵⁸⁾, est de nouveau considéré comme n'existant pas (Waren Rufus Smith et Hora)⁽³⁵⁶⁾. Le parallélisme entre les formules des composés chlorés de l'arsenic et de l'antimoine est donc encore une fois rompu.

TRICHLORURE D'ANTIMOINE $SbCl_3 = 226,35$ (Sb : 53,01; Cl : 46,98)

Préparation. — Le trichlorure d'antimoine peut être obtenu très facilement dans un grand nombre de réactions. L'une des plus employées consiste dans l'attaque de la stibine par l'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution chlorhydrique de trichlorure que l'on concentre d'abord à l'air jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré et

Chem. Zeit. 13-557-1808. — ⁽³⁵¹⁾ C. MARIGNAC. B. Soc. Ch. (1)-8-523-1867; An. Ch. Ph. (4)-10-371-1867. — ⁽³⁵²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 3-445-1825. — ⁽³⁵³⁾ ROSEK. J. Chem. Soc. 67-516-1895. — ⁽³⁵⁴⁾ ANSCHÜTZ ET EVANS. An. Chem. Pharm. Lieb. 239-293-1887; 253-103-1889. — ⁽³⁵⁵⁾ BASKERVILLE ET BENNETT. J. Am. Chem. Soc. 24-1070-1902. — ⁽³⁵⁶⁾ WARREN RUFUS SMITH

ensuite par distillation dans une cornue de verre dont le col débouche dans un matras. Dès que le trichlorure commence à distiller, il se solidifie dans le col du matras; on continue quelques instants la distillation de manière à séparer les premières portions qui renferment les impuretés les plus volatiles et notamment le chlorure d'arsenic. On change de récipient et l'on recueille ensuite le chlorure sous forme d'une masse butyreuse parfaitement blanche. On purifie par une nouvelle distillation ou par cristallisation dans le sulfure de carbone. On obtient ainsi de fort beaux cristaux (Cooke) ⁽³⁵⁷⁾. Ce procédé très ancien a été étudié par plusieurs auteurs ^(356 à 363).

On peut remplacer le sulfure d'antimoine par l'antimoine commercial ⁽³⁶³⁾; il est nécessaire d'employer dans ce cas de l'eau régale très chlorhydrique, on distille en présence d'un excès d'antimoine pulvérisé.

Berzélius ^(363 a) conseille de dissoudre l'oxyde d'antimoine ou l'antimoine dans l'acide sulfurique concentré. La masse évaporée à siccité est additionnée de deux fois son poids de sel marin et soumise à la distillation.

Formation. — 1° Action du chlore ⁽³⁶⁴⁾, des chlorures métalloïdiques ⁽³⁶⁵⁾ et de quelques chlorures métalliques sur l'antimoine (Voir aussi *Propriétés chimiques de l'antimoine*). L'Hôte ⁽³⁶⁶⁾ l'a préparé en traitant l'antimoine par le chlorure de magnésium.

2° Action de l'acide chlorhydrique ou des chlorures sur les oxydes d'antimoine ^(367 à 369).

3° Réduction du pentachlorure d'antimoine par l'antimoine ⁽³⁶⁴⁾. En chauffant le pentachlorure d'antimoine avec le sulfure de carbone, Hoffmann ⁽³⁷⁰⁾ a obtenu du trichlorure d'antimoine et du tétrachlorure de carbone.

Propriétés physiques. — Le trichlorure d'antimoine pur préparé par distillation est une masse cristalline butyreuse incolore. Par cristallisation dans le sulfure de carbone on l'obtient en prismes ou octaèdres du système rhombique [Cooke ⁽³⁵⁷⁾, Topsœ ⁽³⁷¹⁾]. PF = 72° [Capitaine ⁽³⁷²⁾, Cooke ⁽³⁵⁷⁾]; 72°,2 (Kopp) ⁽³⁷³⁾. PE = 250° (Capitaine) ⁽³⁷²⁾; 225° sous 748^m/m (Kopp) ⁽³⁷³⁾; 216° (Cooke) ⁽³⁵⁷⁾; 221° (Carnelley et C. Williams) ⁽³⁷⁴⁾. Point d'ébullition sous 14^m/m = 105°. Point d'ébullition sous 13^m/m = 115°,5 (Anschütz et Evans) ⁽³⁷⁵⁾.

et HORA. J. Am. Chem. Soc. 26-652-1904. — ⁽³⁵⁷⁾ J. P. COOKE. Proc. Am. Acad. 4-15-58-60 et 72-1877. — ⁽³⁶⁸⁾ ROLFINK. J. Chem. Crell. 6-76. — ⁽³⁶⁹⁾ GOBEL. Ar. Apot. 2-216-1822. — ⁽³⁶⁰⁾ BRANDES. Rep. für Pharm. 41-289-1821. — ⁽³⁶¹⁾ A. LAROCQUE. J. Pharm. Ch. 3-115-161-1840. — ⁽³⁶²⁾ GEIGER et REIMANN. Mag. Pharm. 17-126-1827. — ⁽³⁶³⁾ RIBOUQUET. J. Pharm. Ch. (2)-3-510-1817. — ^(363 a) BERZÉLIUS. Traité de chimie, édit. franç. 4-455-1847. — ⁽³⁶⁴⁾ HENSGEN. Chem. Centr. Bl. 958-1891. — ⁽³⁶⁵⁾ RIECKLER. N. Jahrb. für Pharm. 36-1-1871. — ⁽³⁶⁶⁾ L'HÔTE. C. R. 98-1491-1884. — ⁽³⁶⁷⁾ MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. (1)-19-455-1840. — ⁽³⁶⁸⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 105-571-1858. — ⁽³⁶⁹⁾ ONDO et SERRA. Gazzet. ch. ital. 29-355-1899. — ⁽³⁷⁰⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 415-266-1860. — ⁽³⁷¹⁾ TOPSÔE. Sitz. Akad. Wien. (2)-66-42-1872. — ⁽³⁷²⁾ CAPITAIN. J. Pharm. Ch. (2)-25-516-1839. — ⁽³⁷³⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-548-1855. — ⁽³⁷⁴⁾ CARNELLE et WILLIAMS. J. Chem. Soc. 33-280-1878. — ⁽³⁷⁵⁾ ANSCHÜTZ et EVANS. Ber. Chem. Gesell. 19-1994-1886; B. Soc.

La densité du chlorure solide est 5,064 à 26° et celle du chlorure fondu 2,675 à 72° d'après Cooke⁽³²⁷⁾. Kopp⁽³⁷³⁾ exprime le volume du chlorure fondu, en fonction de la température, par la formule ci-dessous :

$$V = 1 + 0,0008054 (t - 75,2) + 0,00001055 (t - 75,2)^2.$$

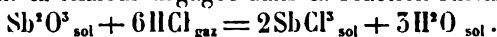
La densité de vapeur est 7,8 d'après Mitscherlich⁽³⁶⁷⁾, 7,96 selon Worcester⁽³⁷⁶⁾, la densité calculée étant 7,82 pour le poids moléculaire correspondant à SbCl₃. La cryoscopie donne les mêmes résultats^(377 à 379).

Chaleur spécifique de + 55° à	0° = 0,110
—	0° à - 21° = 0,100
—	- 21° à - 77° = 0,102

Le trichlorure d'antimoine conduit mal l'électricité (Buff)⁽³⁸¹⁾. (Pour la conductibilité des solutions, voir Kahlenberg et Lincoln)⁽³⁸²⁾.

Le trichlorure d'antimoine est soluble dans l'alcool absolu, le chloroforme, le sulfure de carbone, le chlorure de soufre, l'éther. Il est également soluble dans le tribromure d'arsenic (Walden)⁽³⁸³⁾. Le cyanogène liquéfié en dissout une petite quantité⁽³⁸⁴⁾. Il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone. Rotation magnétique pour les solutions chlorhydriques concentrées 0,705. Indice de réfraction (raie D), 1,460 (H. Becquerel)^(384 a).

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du trichlorure d'antimoine est 91 590^{cal} d'après Thomsen⁽³⁸⁵⁾. Guntz⁽³⁸⁶⁾ a en outre déterminé la chaleur dégagée dans la réaction suivante :



Elle atteint 90 900^{cal}.

Le trichlorure d'antimoine distille sans décomposition dans un courant d'hydrogène.

Le fluor le décompose avec flamme en donnant un fluorure d'antimoine (H. Moissan)⁽³⁸⁷⁾. Le chlore le transforme en pentachlorure. Le brome et l'iode s'y dissolvent sans réagir.

Le trichlorure d'antimoine est sans action sur l'air et l'oxygène secs, mais sa solution chlorhydrique fixe de l'oxygène (Cooke)⁽³⁸⁸⁾. Le soufre peut le décomposer sous l'action de la chaleur (Vogel)⁽³⁸⁹⁾.

En présence de chlorure d'aluminium, le phosphore donne un composé renfermant (Ruff)⁽³⁹⁰⁾ à la fois du chlore, du phosphore, de l'antimoine et de l'aluminium.

La vapeur de chlorure d'antimoine est décomposée par les métaux

Ch. (2) **46-649-1886**. — ⁽³⁷⁶⁾ WORCESTER. Proc. Am. Acad. 1883. — ⁽³⁷⁷⁾ ROULT. C. R. **103-1125-1886**. — ⁽³⁷⁸⁾ LESPIAU. C. R. **125-1004-1897**. — ⁽³⁷⁹⁾ TOLLOZKO. Z. ph. Chem. **30-705-1899**; B. Ac. Sc. Cracovie **1-22-1901**. — ⁽³⁸⁰⁾ PÉBAL et JAHN. An. Ph. Chem. Pogg. (2) **27-584-1886**. — ⁽³⁸¹⁾ BUFF. An. Ch. Ph. (5) **59-122-1860**; An. Chem. Pharm. Lieb. **105-145-1858**. — ⁽³⁸²⁾ KAHLENBERG et LINCOLN. J. ph. Chem. **3-12-1899**. — ⁽³⁸³⁾ WALDEN. Z. anorg. Chem. **29-371-1902**. — ⁽³⁸⁴⁾ TSENTNERSCHWER. J. Soc. Ph. Ch. Russe **33-545-1901**; B. Soc. Ch. (5) **28-405-1901**. — ^(384 a) H. BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5) **12-34 et 35-1877**. — ⁽³⁸⁵⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **16-39-1883**; B. Soc. Ch. (2) **39-598-1883**. — ⁽³⁸⁶⁾ GUNTZ. An. Ch. Ph. (6) **3-55-1884**. — ⁽³⁸⁷⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6) **24-257 et 247-1891**. — ⁽³⁸⁸⁾ COOKE. Sill. Am. J. (5) **49-469-1880**; Chem. N. **44-221-1880**. — ⁽³⁸⁹⁾ VOGEL. J. Chem. Ph. Schweigg. **24-70-1817**. — ⁽³⁹⁰⁾ RUFF. Ber. Chem. Gesell. **34-1755-1901**. — ⁽³⁹¹⁾ BRANDES. J. Chem.

alcalins. Le magnésium est transformé en chlorure et il se produit de l'antimoine.

Le trichlorure d'antimoine est très hygroscopique, il absorbe rapidement l'humidité atmosphérique en se liquéfiant. Une petite quantité d'eau le dissout sans altération; il peut cristalliser dans une telle solution^(391 à 394). Par l'addition d'une plus grande quantité d'eau, il y a formation d'oxychlorure. Ditte a reconnu que l'addition de l'eau donnait une précipitation d'oxychlorure $SbOCl$ jusqu'à ce que la liqueur titre 159 grammes d'acide chlorhydrique par litre; à partir de cette teneur, la précipitation cesse et le chlorure se dissout simplement. Cet équilibre chimique a été en outre étudié par Le Chatelier⁽³⁹⁶⁾ plus particulièrement au point de vue du rôle des variations de température. La chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré est de 4170^{cal} (Berthelot). Si l'on fait passer un courant gazeux dans la solution chlorhydrique de trichlorure il se produit des chlorhydrates de chlorure. Ditte a signalé le composé $SbCl^3 \cdot 5HCl$ et Engel a réussi à isoler un chlorhydrate hydraté :



En présence de chlorure de sodium, la précipitation de l'oxychlorure est notablement diminuée (Carron).

La solution chlorhydrique concentrée de trichlorure d'antimoine portée à l'ébullition perd d'abord du gaz chlorhydrique, puis un mélange renfermant un peu de trichlorure et finalement ce dernier distille⁽⁴⁰¹⁾. En présence de certains sels et dans un courant de gaz chlorhydrique, la volatilisation peut être notablement diminuée et l'on peut séparer ainsi par distillation le trichlorure d'arsenic qui est volatilisé dans les premières portions^(402 à 404).

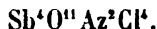
Le gaz ammoniac se combine au trichlorure d'antimoine en donnant les composés $SbCl^3 \cdot AzH^3$ et $SbCl^3 \cdot 2AzH^3$ [Dehérain⁽⁴⁰⁵⁾, Rose⁽⁴⁰⁶⁾].

L'hydrogène phosphoré fournit un corps noir qui, après lavage à l'eau et à l'acide chlorhydrique, contient du phosphore, de l'antimoine et du chlore (Mahn)⁽⁴⁰⁷⁾.

Le trichlorure d'antimoine s'unit au bioxyde d'azote (Besson)⁽⁴⁰⁸⁾. Thomas⁽⁴⁰⁹⁾ a étudié cette réaction et a fait réagir le bioxyde d'azote sur le trichlorure d'antimoine en solution sulfocarbonique ou chloroformique. En l'absence de peroxyde, le bioxyde est sans action, mais une

Ph. Schweig. 51-457-1827. — (392) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 125-87-1865. — (393) SARBANIEW. Z. Chem. 7-204-1871; B. Soc. Ch. (2)-16-79-1874. — (394) BAUDRIMONT. C. R. 42-805-1856. — (395) DITTE. C. R. 79-969-1874. — (396) LE CHATELIER. C. R. 100-757-1885; 102-1388-1886. — (397) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-10-133-1887. — (398) DITTE. An. Ch. Ph. (5)-22-357-1881. — (399) ENGEL. An. Ch. Ph. (6)-17-373-1889. — (400) CAUSSE. C. R. 113-1042-1891. — (401) SCHLEIER. Diss. Inaug. Erlangen, 1892. — (402) E. FISCHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 208-189-1881. — (403) HUFSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 2245-1884. — (404) GOOCH, BROWNING et GRUSSLER. Z. anal. Chem. 32-475-1893. — (405) DEHERAIN. C. R. 52-754-1861. — (406) ROSE. An. Ch. Ph. (2)-62-522-1856. — (407) MAHN. Jenaer. Zeit. 5-160-1869. — (408) BESSON. C. R. 108-1012-1889. — (409) THOMAS. C. R. 120-1115-1895. —

trace de ce dernier corps entraîne la formation d'un précipité cristallin avec dégagement de chaleur. La formule brute de ce corps est :



Si le gaz bioxyde d'azote est mis en présence de trichlorure solide, ce dernier se liquéfie en même temps que le gaz s'absorbe et il se produit une simple solution qui abandonne tout le gaz dans le vide (Thomas) ⁽⁴¹¹⁾.

Le pentachlorure de phosphore donne avec le trichlorure d'antimoine un composé double des deux pentachlorures (Weber) ⁽⁴¹¹⁾. Avec le tribromure de bore, il se forme du trichlorure de bore et du tribromure d'antimoine (Tarible) ⁽⁴¹²⁾.

Les composés halogènes métalliques, et particulièrement les composés halogènes alcalins, forment très facilement des composés doubles ^(415 à 436). Le sulfocyanate de plomb paraît fournir un sulfocyanate d'antimoine (Miquel) ⁽⁴²⁷⁾.

Le trichlorure d'antimoine produit quelques réactions colorées avec certains carbures d'hydrogène et les alcaloïdes ^(435 à 439). Il agit notamment sur le térébenthène (Riban) ⁽⁴²⁹⁾. Il se combine à l'éther ⁽⁴³¹⁻⁴³²⁾, au mercaptan ⁽⁴³³⁾, au chlorure de phosphényle ⁽⁴³⁴⁾, à l'aniline et aux toluïdines ⁽⁴³³⁾ et à quelques autres dérivés organiques ^(436 à 438).

PENTACHLORURE D'ANTIMOINE $\text{SbCl}_5 = 297,25$ (Sb : 40,57 ; Cl : 50,62)

Préparation. — Le pentachlorure d'antimoine se forme aisément lorsque l'on traite l'antimoine par le chlore en excès (H. Rose) ⁽³⁸²⁾. On peut aussi faire réagir le chlore sur le trichlorure d'antimoine. Il s'en produit de petites quantités par l'action de l'oxygène ou du chlore sur les solutions de trichlorure dans l'acide chlorhydrique concentré ⁽⁴³⁰⁻⁴⁴⁰⁾.

Propriétés physiques. — Le pentachlorure d'antimoine est un liquide incolore ou faiblement jaunâtre, fumant à l'air.

⁽⁴¹⁰⁾ THOMAS. C. R. **123**-51-1896. — ⁽⁴¹¹⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **125**-78-1865. — ⁽⁴¹²⁾ TARIBLE. C. R. **132**-204-1901. — ⁽⁴¹⁵⁾ ATKINSON. J. Chem. Soc. **43**-289-1885. — ⁽⁴¹⁶⁾ LINDET. An. Ch. Ph. (6)-**11**-215-1887. — ⁽⁴¹⁵⁾ WATSON. Chem. N. **58**-207-1888 ; J. Chem. Soc. Ind. **5**-590-1886. — ⁽⁴¹⁶⁾ SANDERSON. Ber. Chem. Gesell. **540**-1891. — ⁽⁴¹⁷⁾ GEISENHEIMER. An. Ch. Ph. (6)-**23**-285-1894. — ⁽⁴¹⁸⁾ HORTY. Am. Chem. J. **16**-490-1894. — ⁽⁴¹⁹⁾ WELLS et FOSTE. J. Chem. Soc. **72**-551-1897. — ⁽⁴²⁰⁾ WELLS et METZGER. Am. Chem. J. **26**-268-1901 ; B. Soc. Ch. (3)-**26**-1051 et 1054-1902. — ⁽⁴²¹⁾ VAN BEMMELEN. B. Soc. Ch. (3)-**30**-1108-1903 ; Z. anorg. Chem. **33**-272-1905. — ⁽⁴²²⁾ PFEIFFER. Z. anorg. Chem. **36**-549-1905. — ⁽⁴²³⁾ JORDIS. Ber. Chem. Gesell. **36**-2539-1903. — ^(425 a) SAUNDERS. Am. Chem. J. **14**-152-1892. — ^(425 b) WELLS. Am. Chem. J. **26**-396-1902. — ⁽⁴²⁴⁾ WEINLAND et FEIGE. Ber. Chem. Gesell. **36**-244-246 et 259-1903. — ⁽⁴²⁶⁾ EPHRAÏM. Ber. Chem. Gesell. **36**-1815-1903. — ⁽⁴²⁶⁾ VAN BEMMELEN, MARRING et NOODH. Z. anorg. Chem. **33**-272-1905. — ⁽⁴²⁷⁾ MIQUEL. An. Ch. Ph. (3)-**11**-554-1877. — ⁽⁴²⁸⁾ WATSON SMITH. Chem. N. **35**-271-1878 ; Ber. Chem. Gesell. **12**-1420-1879 ; B. Soc. Ch. (2)-**30**-197-1878 ; **34**-307 et 308-1880. — ⁽⁴²⁹⁾ RIBAN. An. Ch. (Ph. (5)-**6**-58-42 et 262-1875. — ⁽⁴³⁰⁾ W. SMITH et G. DAVIS. J. Chem. Soc. **41**-411-1882. — ⁽⁴³¹⁾ NICKLES. C. R. **52**-396-1861. — ⁽⁴³²⁾ SABANEJEV. Z. anal. Chem. **205**-1871. — ⁽⁴³³⁾ CLAESSON. B. Soc. Ch. (2)-**25**-185-1876. — ⁽⁴³⁴⁾ H. KÖHLER. B. Soc. Ch. (2)-**36**-171-1881 ; Ber. Chem. Gesell. **13**-4626-1881. — ⁽⁴³⁵⁾ HOWARD et HIGGEE. Am. Chem. J. **23**-150-1900. — ⁽⁴³⁶⁾ CAUSSE. B. Soc. Ch. (5)-**7**-242-1892. — ⁽⁴³⁷⁾ COMSTOCK. Am. Chem. J. **18**-547-1896 ; B. Soc. Ch. (5)-**16**-1801-1896. — ⁽⁴³⁸⁾ SCHIFF. B. Soc. Ch. (5)-**26**-496-1901 ; Ber. Chem. Gesell. **34**-804-1901. — ⁽⁴³⁹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **105**-571-1858. — ⁽⁴⁴⁰⁾ ANSCHÜTZ et EVANS. Ber. Chem. Gesell. 1904-1886. — ^(440 a) NOTKOMB. Chem. Centr. Bl.

Sous la pression ordinaire, il ne peut être distillé sans décomposition : il se dissocie en trichlorure et chlore^(440 a). Sous la pression de 22^m/_m de mercure le point d'ébullition est 79°, sous 14^m/_m il s'abaisse à 68°⁽⁴⁴⁰⁾. PF : — 6° (Kammerer)⁽⁴⁴¹⁾, $D_{20} = 2,546$ (Haagen)⁽⁴⁴²⁾, 2,280 (Becquerel)^(384 a). Densité de vapeur : 9,70 à 10,37 à 218°. Densité calculée : 10,27 (Anschütz et Evans)⁽⁴⁴⁰⁾. Indice de réfraction pour la raie D = 1,5910. Rotation magnétique 1,656 (H. Becquerel)^(324 a). Le perchlorure d'antimoine est mauvais conducteur de l'électricité^(442 a). Constante diélectrique, 3,78 à 21°,5 (Schlundt)⁽⁴⁴³⁾. Il n'est pas ionisant (Walden)⁽⁴⁴⁴⁾.

Le pentachlorure d'antimoine est soluble dans le chloroforme (Anschütz et Evans)⁽⁴⁴⁵⁾].

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation est 104870^{cal} (Thomsen)⁽³⁸⁵⁾.

Le chlore se dissout dans le perchlorure d'antimoine. L'iode fournit à 100° un chloriodure (Gramp)⁽⁴⁴⁶⁾.

Le gaz chlorhydrique donne, en présence de l'eau, un chlorhydrate hydraté $SbCl^5 \cdot 5HCl \cdot 10H^2O$ (Engel)⁽⁴⁴⁷⁾. L'acide iodhydrique le réduit (Bunsen)⁽⁴⁴⁸⁾.

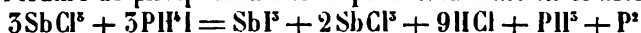
L'eau ajoutée dans les proportions de une molécule pour une molécule de pentachlorure ne produit pas de dégagement gazeux si l'on a soin de refroidir à 0°. En opérant en présence de chloroforme, on voit se séparer une masse cristalline blanche d'hydrate $SbCl^5 \cdot H^2O$ (Anschütz et Evans)⁽⁴⁴⁵⁾. Un autre hydrate, obtenu par l'action d'une plus grande quantité d'eau, et répondant à la formule $SbCl^5 \cdot 4H^2O$ avait déjà été préparé par Weber^(448 a et 450). L'action d'une plus grande quantité d'eau donne de l'acide antimonique. Daubrawa⁽⁴⁴⁹⁾, en abandonnant le perchlorure à l'air humide, avait conclu à la formation d'un oxychlorure $SbOCl^5$ que Anschütz et Evans⁽⁴⁴⁵⁾ n'ont pu reproduire.

L'hydrogène sulfuré produit des cristaux blancs facilement décomposables par la chaleur en trichlorure d'antimoine et chlorure de soufre (Clocz)⁽⁴⁵¹⁾.

Le gaz ammoniac est fixé par le pentachlorure d'antimoine, et fournit les composés $SbCl^5 \cdot 5AzH^3$ (Dehérain)⁽⁴⁰⁵⁾ et $SbCl^5 \cdot 6AzH^3$ [Rose⁽⁴⁵²⁾, Persoz⁽⁴⁵³⁾]. L'hydrogène phosphoré est également absorbé en produisant un corps solide rouge suivant Rose⁽⁴⁵²⁾. Mahn⁽⁴⁰⁷⁾ a simplement observé la réaction suivante : $PIF^3 + 4SbCl^5 = 4SbCl^5 + PCl^5 + 3HCl$.

(5) : 3-808-1900. — (441) KAMMERER. Ber. Chem. Gesell. 8-507-1875. — (442) HAAGEN. B. Soc. Ch. (1)-10-353-1868. — (442 a) BLENKRODE. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-3-179-1878. — (443) SCHLUNDT. J. of ph. Chem. (5)-50-3. — (444) WALDEN. Z. ph. Chem. 43-385-1905; Chem. Centr. Bl. (5)-13-1208-1905. — (445) ANSCHÜTZ ET EVANS. An. Chem. Pharm. Lieb. 239-288-1887. — (446) GRAMP. Ber. Chem. Gesell. 7-1721-1874; B. Soc. Ch. (2)-24-60-1875. — (447) ENGEL. C. R. 106-1797-1888. — (448) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-1-1858. — (448 a) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 125-86-1865. — (449) DAUBRAWA. An. Chem. Pharm. Lieb. 186-118-1877. — (450) KOSMANN. Chem. Centr. Bl. 1219-1887; Chem. Zeit. 11-1058-1896. — (451) CLOCZ. An. Ch. Ph. (5)-30-574-1850. — (452) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-165-1852. — (453) PERSOZ.

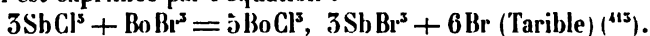
Avec l'iodure de phosphonium il se produit la réaction ci-dessous :



(Ernestine et Peter Fireman)⁽⁴⁵¹⁾.

L'hydrogène silicié le réduit, il se forme du trichlorure d'antimoine et du tétrachlorure de silicium (Mahn)⁽⁴⁶⁷⁾].

Le pentachlorure d'antimoine s'unit à quelques chlorures métalloïdiques et fournit des composés doubles. L'oxychlorure de sélénium donne le corps $\text{SbCl}^5\text{SeOCl}^3$ (Weber)⁽⁴⁵²⁾. Le pentachlorure de phosphore fournit le composé $\text{SbCl}^5\text{PCl}^3$, l'oxychlorure, le corps $\text{SbCl}^5\text{POCl}^3$ [Weber⁽⁴⁵⁶⁾, Köhler⁽⁴⁵⁷⁾, Cronander⁽⁴⁵⁸⁾]. Avec le bromure de bore, la réaction est exprimée par l'équation :



Le bioxyde et le peroxyde d'azote donnent naissance respectivement aux composés $2\text{SbCl}^5\text{AzO}$ et $3\text{SbCl}^5 2\text{AzO}^2$ (Besson)⁽⁴⁶⁸⁾. Il se combine également au chlorure de nitrosyle [Weber⁽⁴⁵⁹⁾, Sudborough⁽⁴⁶⁰⁾, Van Heteren⁽⁴⁶¹⁾]. Le sulfure de carbone réagit sur le pentachlorure d'antimoine. Il se forme du trichlorure d'antimoine, du tétrachlorure de carbone et du soufre (Hofmann)⁽⁴⁶²⁾. Cette réaction est précédée de la formation d'un sulfochlorure selon Bertrand et Finot⁽⁴⁶³⁾. Il se produit aussi du chlorure de soufre [Hüsemann⁽⁴⁶⁴⁾, H. Lecture⁽⁴⁶⁵⁾]. Il se combine à l'acide cyanhydrique et au chlorure de cyanogène (Klein)⁽⁴⁶⁶⁾.

Le pentachlorure d'antimoine est susceptible de fournir des composés doubles avec les chlorures métalliques (Weinland et Schlegemilch)⁽⁴⁶⁷⁾. Le chlorure d'or s'y dissout sous forme de combinaisons (Lindet)^(467 a).

Un certain nombre de composés organiques réagissent sur le pentachlorure d'antimoine et fournissent des combinaisons ; tels sont divers alcools, l'éther (C. Williams)⁽⁴⁶⁸⁾, les acides organiques à fonction simple ou complexes^(445-460 à 471). Il agit parfois comme chlorurant [Hofmann⁽⁴⁷²⁾, Müller⁽⁴⁷³⁾]. Il peut être utilisé comme réactif pour les alcoïdes (Schulze)⁽⁴⁷⁴⁾.

TRIBROMURE D'ANTIMOINE Sb Br^3 559,88 (Sb : 55,54 ; Br : 66,65)

Préparation. — Le tribromure d'antimoine se produit dans l'action

An. Ch. Ph. (2)-**44**-522-1850. — ⁽⁴⁵⁴⁾ E. et P. FIREMAN. Chem. Centr. Bl. **703**-1905. — ⁽⁴⁵⁵⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **125**-528-1865 ; J. prakt. Chem. **95**-145-1865 ; B. Soc. Ch. (1)-**5**-46-1866. — ⁽⁴⁵⁶⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **125**-78-1865. — ⁽⁴⁵⁷⁾ KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. 875-1880. — ⁽⁴⁵⁸⁾ CRONANDER. B. Soc. Ch. **19**-499-1875. — ⁽⁴⁵⁹⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **123**-547-1864. — ⁽⁴⁶⁰⁾ SUDBOROUGH. J. Chem. Soc. **59**-661-1891. — ⁽⁴⁶¹⁾ VAN HETEREN. Z. anorg. Chem. **22**-277-1899 ; J. Chem. Soc. **78**-157-1900. — ⁽⁴⁶²⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-264-1860. — ⁽⁴⁶³⁾ A. BERTRAND et FINOT. B. Soc. Ch. (2)-**34**-201-1880. — ⁽⁴⁶⁴⁾ HÜSEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **117**-229-1861. — ⁽⁴⁶⁵⁾ H. LECTURE. J. Chem. Soc. **69**-700-1896. — ⁽⁴⁶⁶⁾ KLEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-85-1850. — ⁽⁴⁶⁷⁾ WEINLAND et SCHLEGEMILCH. Ber. Chem. Gesell. **34**-2655-1901 ; B. Soc. Chim. (5)-**28**-114. — ^(467 a) LINDET. C. R. **101**-1494-1885. — ⁽⁴⁶⁸⁾ C. WILLIAMS. J. Chem. Soc. **30**-465-1876 ; B. Soc. Ch. (2)-**27**-177-1877. — ⁽⁴⁶⁹⁾ A. BERTRAND. B. Soc. Ch. (2)-**33**-255-1880. — ⁽⁴⁷⁰⁾ W. LESSNER. J. prakt. Chem. (2)-**13**-418-1876 ; B. Soc. Ch. (2)-**27**-115-1877. — ⁽⁴⁷¹⁾ ROSENHEIM et LEWENSTAMN. J. Chem. Soc. **82**-68-558-1902 ; Ber. Chem. Gesell. **36**-1855-1905. — ⁽⁴⁷²⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. (5)-**61**-222-1861. — ⁽⁴⁷³⁾ MÜLLER. J. Chem. Soc. **15**-41-1862. — ⁽⁴⁷⁴⁾ SCHULZE.

directe du brome sur l'antimoine (Sérullas)⁽⁴⁷⁵⁾. On peut modérer l'action en opérant en présence de sulfure de carbone jouant le rôle de dissolvant [Nicklès⁽⁴⁷⁶⁾, Cooke⁽⁴⁷⁷⁾]. On le prépare encore en distillant un mélange de bromure de potassium bien sec et de sulfate d'antimoine (Mac Ivor)⁽⁴⁷⁸⁾.

Propriétés physiques. — Le tribromure d'antimoine est un solide incolore; cristallisant en octaèdres rhomboïdaux et en prismes [Nicklès⁽⁴⁷⁶⁾, Cooke⁽⁴⁷⁷⁾]. PF : 94° (Sérullas)⁽⁴⁷⁵⁾; 90° [Mac Ivor⁽⁴⁷⁸⁾, Kopp⁽⁴⁷⁹⁾]; 95° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾. PE : 270° (Sérullas)⁽⁴⁷⁵⁾; 275° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾; 285° (Mac Ivor)⁽⁴⁷⁸⁾; 275°,4 (Kopp)⁽⁴⁷⁹⁾; 275° pour H = 760 et 145° pour H = 11^{mm}. (Anschütz et Weger)⁽⁴⁸⁰⁾. $D_{230} = 4,148$ (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾. $D_{900} = 3,641$ (Kopp)⁽⁴⁷⁹⁾. Densité de vapeur : 12,57. Densité calculée : 12,45. Worcester⁽⁴⁸¹⁾. Chaleur de fusion : 9750 calories (Tolloczko)⁽³⁷⁹⁾. Constante cryoscopique : 267 [Tolloczko⁽⁴⁸²⁾, Garelli et Bassani⁽⁴⁸³⁾]. Il se dissout dans l'éther, le sulfure de carbone et le tribromure d'arsenic (Retgers)⁽⁴⁸⁴⁾.

Propriétés chimiques. — Le tribromure d'antimoine est très hygroscopique; sous l'action de l'eau, il fournit un oxybromure.

Le phosphore réagit sur une solution sulfocarbonique de tribromure en donnant une poudre rouge foncée que Ramsay et Mac Ivor⁽⁴⁸⁵⁾ considèrent comme du phosphure d'antimoine.

Le bioxyde d'azote pur ne l'attaque pas en solution chloroformique. En présence d'un peu de peroxyde, il se comporte comme le trichlorure (Thomas)⁽⁴⁹⁰⁾. Il est facilement attaqué par les acides azotique et sulfurique (Löwig)⁽⁴⁸⁶⁾.

Les combinaisons du tribromure d'antimoine avec les composés halogènes des métalloïdes ont été peu étudiés. Le bromure de bore le dissout sans le décomposer (Tarible)⁽⁴⁴²⁾. Il s'unit facilement à un certain nombre de chlorures, et d'autres halogénés métalliques (Atkinson)⁽⁴⁸⁷⁾. Le chlorure d'or ne s'y combine pas (Lindet)^(467 a).

Le tribromure d'antimoine forme des combinaisons avec l'alcool⁽⁴⁷⁶⁾, l'éther⁽⁴⁷⁶⁾, la pyridine⁽⁴⁸⁸⁾ et quelques autres bases⁽⁴⁸⁹⁾.

Chaleur de formation : $Sb + Br^3 \text{ liq.} = Sb Br^3 \text{ crist.} + 61 \text{ 400}^{\text{cal.}}$. (Güntz)^(489 a)

Pentabromure d'antimoine $SbBr^5 = 519,80$. — Dans le cours de leurs recherches thermochimiques sur l'hydrogène antimonié (Berthelot et Petit)⁽⁴⁹⁰⁾ ont été conduit à admettre la formation du

An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-177-1859; B. Soc. Ch. (1)-**4**-314-1858. — ⁽⁴⁷⁵⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. (2)-**38**-322-1828. — ⁽⁴⁷⁶⁾ NICKLÈS. An. Ch. Ph. (5)-**62**-250-1861. — ⁽⁴⁷⁷⁾ COOKE. Proc. Am. Akad. **13**-52-75-1877. — ⁽⁴⁷⁸⁾ MAC IVOR. Chem. N. **29**-179-1874. — ⁽⁴⁷⁹⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. **95**-352-1855. — ⁽⁴⁸⁰⁾ ANSCHÜTZ et WEGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **261**-297-1891. — ⁽⁴⁸¹⁾ WORCESTER. Proc. Am. Akad. (2)-**10**-61-1883. — ⁽⁴⁸²⁾ TOLLOCZKO. Chem. Centr. Bl. 989-1901. — ⁽⁴⁸³⁾ GARELLI et BASSANI. J. Chem. Soc. 375-1901. — ⁽⁴⁸⁴⁾ RETGERS. Z. ph. Chem. **11**-359-1893. — ⁽⁴⁸⁵⁾ RAMSAY et MAC IVOR. Ber. Chem. Gesell. 1562-1875. — ⁽⁴⁸⁶⁾ LÖWIG. Rep. für Pharm. **29**-266-1828. — ⁽⁴⁸⁷⁾ ATKINSON. J. Chem. Soc. **43**-299-1885. — ⁽⁴⁸⁸⁾ HAYES. J. Chem. Soc. 492-1902; J. Am. Chem. Soc. **24**-560-1902. — ⁽⁴⁸⁹⁾ ROSENHEIM et STELLMANN. J. Chem. Soc. 68-1902. — ^(489 a) GÜNTZ. C. R. **101**-161-1885. — ⁽⁴⁹⁰⁾ BERTHELOT

pentabromure d'antimoine dans l'action du brome sur cet hydrure. $SbH^3 + 8Br = SbBr^5 + 5HBr$. Rosenheim et Stellmann⁽⁴⁸⁹⁾ ont réussi à préparer ses combinaisons avec la diméthylaniline, la pyridine et la quinoléine.

TRIODURE D'ANTIMOINE $Sb I^3 = 500,55$ (Sb : 23,97 ; I : 76,02)

Préparation. — L'iode se combine à froid à l'antimoine avec dégagement de chaleur, ce qui permet d'obtenir directement ce triiodure [Brandes⁽⁴⁹¹⁾, Sérullas⁽⁴⁹²⁾, Berthemont^(492 a)]. Mais il est préférable, à cause de la violence de la réaction, d'ajouter de l'antimoine pulvérisé, par petites portions à une solution d'iode dans le sulfure de carbone [Nicklès⁽⁴⁹³⁾, Cooke⁽⁴⁷⁷⁾].

Perrier et Lebrument⁽⁴⁹⁴⁾ triturent dans un mortier une partie d'iode et 2 parties d'antimoine avec un peu d'alcool. Le produit desséché est ensuite soumis à la sublimation. On l'obtient encore par calcination du sulfate antimonieux avec l'iodure de potassium (Mac Ivor)^(494 a).

Propriétés physiques. — Le triiodure d'antimoine est un corps trimorphe. Ses diverses modifications se produisent dans les conditions suivantes :

1° *Iodure hexagonal.* — Cristallisation de la solution sulfocarbonique.

2° *Iodure orthorhombique.* — Par sublimation.

3° *Iodure monoclinique.* — Action de la lumière sur la solution sulfocarbonique du premier.

IODURE HEXAGONAL. — Prismes hexagonaux d'un rouge rubis. La coloration varie un peu suivant les auteurs. Il peut être brun rouge selon Mac Ivor⁽⁴⁹⁵⁾, PF : 165°,5 (Mac Ivor)^(494 a) ; 164° (Mac Ivor)⁽⁴⁹⁶⁾ ; 167° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾ ; PE : 400°,4 et 400°,9 sous 758^{mm},5 (Cooke et Bennett)⁽⁴⁹⁷⁾ ; $D = 4,676$ (Schroder), 4,848 à 24° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾ et 5,01 (Bödeker).

La vapeur est rouge orange. La densité de vapeur est de 17,59 ; la densité calculée étant 17,29 (Worcester)⁽⁴⁸¹⁾.

Ce triiodure d'antimoine est soluble dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, le toluène, le xylène, le sulfure de carbone, l'iodure de méthylène⁽⁴⁹⁸⁾, le bromure de bore⁽⁴¹²⁾, le tribromure d'arsenic⁽⁴⁸⁴⁾. Il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone.

IODURE RHOMBIQUE. — Cristaux jaunâtres isomorphes avec les cristaux de tribromure et trichlorure d'antimoine. La modification hexagonale se transforme complètement en cette variété à 114°. La solution dans le sulfure de carbone est jaunâtre (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾.

et PETIT. *Ann. Ch. Ph.* (6)-**18**-75-1889. — ⁽⁴⁹¹⁾ BRANDES. *Ar. der Pharm.* (2)-**14**-155-1858 ; **17**-285-1859 et **21**-519-1840. — ⁽⁴⁹²⁾ SÉRULLAS. *J. Pharm. Ch.* (2)-**14**-19-1828. — ^(492 a) BERTHEMONT. *J. Pharm. Ch.* (2)-**14**-615-1828. — ⁽⁴⁹³⁾ NICKLÈS. *J. Pharm. Ch.* (3)-**41**-147-1862 ; *C. R.* **48**-837 ; *C. R.* **50**-872 et **51**-1097-1860. — ⁽⁴⁹⁴⁾ PERRIER et LEBRUMENT. *B. Chim. appliquée* **4**-254-1862. — ^(494 a) MAC IVOR. *Chem. N.* **29**-255-1874 ; *B. Soc. Ch.* (1)-**22**-266-1874. — ⁽⁴⁹⁵⁾ MAC IVOR. *Chem. N.* **29**-255-1874. — ⁽⁴⁹⁶⁾ MAC IVOR. *Chem. N.* **32**-252-1876. — ⁽⁴⁹⁷⁾ COOKE et BENNETT. *Chem. N.* **44**-255-1881. — ⁽⁴⁹⁸⁾ RETGERS. *Z. anorg. Chem.* **3**-344-

IODURE MONOCLINIQUE. — Cristaux prismatiques ou tables d'un jaune verdâtre, parfois jaune citron. $D_{220} = 4,768$ (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾.

Propriétés chimiques. — Le triiodure d'antimoine ne se décompose pas à l'air ou dans l'oxygène sec. L'eau le détruit avec formation d'oxyiodure. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, l'acide iodhydrique et l'acide tartrique.

On peut le distiller dans l'hydrogène sans décomposition. Le fluor, le chlore et le brome en déplacent l'iode facilement.

Cet iodure forme aisément des combinaisons doubles avec les halogènes métalliques^(493 et 499 à 502).

Chaleur de formation : $Sb + Br^3 \text{ gaz} = Sb Br^3 + 49\,200^{\text{cal}}$ (Güntz)^(489 a).

Pentaiodure d'antimoine $SbI^5 = 754,25$. — Ce composé a été préparé par Pendleton⁽⁵⁰³⁾ en fondant l'antimoine pur, en tube scellé, et dans un gaz inerte avec un excès d'iode. On élimine ensuite l'iode en excès en chauffant à 150° . Le produit est une masse homogène cristalline d'un brun foncé, fusible à $78-79^\circ$, décomposable par l'eau et par une faible élévation de température. Van der Espt⁽⁵⁰⁴⁾ obtient un pentaiodure en distillant une partie d'antimoine avec cinq parties d'iode, et aussi par l'action de l'hydrogène antimonié sur une solution alcoolique d'iode. Mac Ivor⁽⁵⁰⁵⁾ n'a pu le préparer par le premier procédé donné par Van der Espt.

Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène. — Les combinaisons binaires d'antimoine et d'oxygène dont l'existence est nettement établie sont au nombre de trois :

- 1° L'anhydride antimonieux Sb^4O^6 ;
- 2° Le peroxyde d'antimoine ou antimoniate d'antimoine Sb^2O^6 ;
- 3° L'anhydride antimonique Sb^2O^5 .

Un sous-oxyde Sb^3O^4 avait été signalé par Berzélius⁽⁵⁰⁶⁾, comme résultant de l'oxydation de l'antimoine à l'air humide. Ce composé se formerait en plus grande quantité en plaçant de l'antimoine pulvérisé au fond d'un récipient rempli d'eau. Un fil de platine, en contact avec cet antimoine, permet le passage du courant électrique et en fait le pôle positif de cette cuve électrolytique. On voit se former des flocons gris bleuâtres que l'on isole. Proust⁽⁵⁰⁷⁾ avait également fait cette expérience et considéré la substance ainsi produite comme un mélange d'oxyde et de métal. D'après Marchand⁽⁵⁰⁸⁾, on obtiendrait un sous-oxyde dans l'électrolyse d'une solution d'émétique, mais les résultats de Böttger⁽⁵⁰⁹⁾ sont

1892. — ⁽⁴⁹⁹⁾ SCHAEFFER. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-611-1860; B. Soc. Ch. (2)-**2**-282-1860. — ⁽⁵⁰⁰⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-609-1860. — ⁽⁵⁰¹⁾ MOSNIER. An. Ch. Ph. **2**-574-1897. — ⁽⁵⁰²⁾ WELKOW. Ber. Chem. Gesell. **804**-1874. — ⁽⁵⁰³⁾ PENDLETON. Chem. N. **48**-97-1883; J. Pharm. Ch. (5)-**9**-414-1884. — ⁽⁵⁰⁴⁾ VAN DER ESPT. J. Pharm. Ch. (3)-**45**-554-1864. — ⁽⁵⁰⁵⁾ MAC IVOR. B. Soc. Ch. (3)-**30**-483-1903; Chem. N. **86**-223-1902. — ⁽⁵⁰⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (1)-**86**-225-1815. — ⁽⁵⁰⁷⁾ PROUST. An. Ph. Gilbert **25**-186-1807. — ⁽⁵⁰⁸⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. **34**-581-1845. — ⁽⁵⁰⁹⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. **68**-372-1856. —

contradictaires. Enfin Jones⁽⁵¹⁰⁾ aurait obtenu un oxyde de composition voisine de Sb^2O_3 dans l'action de l'hydrogène antimonié sur les alcalis.

ANHYDRIDE ANTIMONIEUX $Sb^2O_3 = 288$ (Sb : 83,33; O : 16,66)

État naturel. — Nous rappellerons que l'anhydride antimonieux se rencontre dans la nature sous deux états cristallins différents. Ces deux variétés dimorphes constituent la valentinite et la sénarmontite.

Préparation. — Les procédés de préparation de l'oxyde d'antimoine sont nombreux. Nous décrirons un procédé permettant de l'obtenir pur et nous grouperons ensuite les principaux modes de préparation qui ont été donnés :

L'anhydride antimonieux pur s'obtient aisément en partant du chlorure ou de l'oxychlorure pur. Ces composés sont soumis à une ébullition prolongée avec une solution étendue d'ammoniaque. On décante le liquide et on le renouvelle jusqu'à ce que la liqueur n'enlève plus de chlore. On lave ensuite avec de l'eau distillée.

On termine le lavage lorsque les eaux ne sont plus alcalines. Le produit est recueilli et séché. Il est préférable d'utiliser l'ammoniaque plutôt que la potasse et la soude qui sont toujours retenues par l'anhydride antimonieux (Güntz)⁽⁵¹¹⁾.

Formation. — 1° Oxydation directe de l'antimoine par l'air ou l'oxygène, ou la vapeur d'eau [Debray^(511 a), Regnault^(511 b)];

2° Oxydation de l'antimoine par l'acide azotique dilué. Le produit n'est jamais pur, il est toujours mélangé d'oxydes supérieurs^(512 et 513);

3° Oxydation de l'antimoine par fusion avec les nitrates et bisulfates alcalins⁽⁵¹³⁾;

4° Décomposition de l'oxychlorure d'antimoine sous l'action de la chaleur;

5° Action des solutions d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins sur les solutions d'antimoine^(516 et 518 a);

6° Réduction des oxydes supérieurs [par l'acide sulfureux⁽⁵¹⁶⁾, l'acide iodhydrique].

7° Grillage du sulfure d'antimoine ou, encore, attaque du sulfure par un acide et traitement de la solution du composé d'antimoine obtenu par les solutions alcalines [Linder⁽⁵¹⁷⁾, Horming⁽⁵¹⁸⁾, Durand⁽⁵¹⁹⁾].

Cristallisation. — 1° ANHYDRIDE PRISMATIQUE (Valentinite). — Cette variété se produit par la combustion de l'antimoine dans un creuset, ou encore par sublimation de l'anhydride dans un tube de porcelaine tra-

(510) JONES. J. Chem. Soc. 29-642-1876. — (511) GÜNTZ. Encyclopédie Chim. de Frémy. 22-330-1884. — (511 a) DEBRAY. C. R. 59-1200-1864. — (511 b) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-362-1836. — (512) BRANDES. Ar. der Pharm. (2)-24-156-1840. — (513) PREUSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 34-197-1839. — (514) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 53-161-1841. — (515) LONG. J. Am. Chem. Soc. 17-87-1895. — (516 a) MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (2)-73-393-1840. — (516) KNORRE. Z. angew. Chem. 155-1888. — (517) LINDER. Z. Chem. 5-442-1869; B. Soc. Ch. (1)-42-455-1869. — (518) HORMING. J. Pharm. Ch. (5)-13-355-1848. — (519) DURAND. J. Pharm.

versé par un lent courant d'air. Mitscherlich^(515 a) l'a préparé en ajoutant, à une dissolution bouillante de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, une dissolution de carbonate de soude. Debray^(511 a) décompose l'oxychlorure d'antimoine par l'eau à 150°. Il se produit aussi dans le grillage du sulfure d'antimoine (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

2° **ANHYDRIDE OCTAÉDRIQUE.** — Cette variété est la moins stable dans les conditions ordinaires. On observe sa formation dans la sublimation de l'anhydride prismatique. Elle se condense dans les parties froides⁽⁵²⁰⁻⁵²¹⁾.

L'oxyde dissous dans une solution bouillante de soude, que l'on abandonne au refroidissement à l'abri du contact de l'air, laisse déposer l'anhydride octaédrique. Il se produit aussi en cristaux octaédriques très petits lorsqu'on décompose une solution d'émétique ou de protochlorure d'antimoine, par les lessives alcalines ou les carbonates alcalins (Mitscherlich)^(515 a). Pasteur⁽⁵²²⁾ a observé la production de cristaux octaédriques dans la décomposition de l'oxychlorure d'antimoine humide.

Propriétés physiques. — 1° **Anhydride prismatique.** — La forme cristalline a été étudiée par Laspeyres⁽⁵²³⁾ et Groth⁽⁵²⁴⁾. La densité est 5,72 pour les cristaux artificiels et 5,70 pour les cristaux naturels (Exitèle d'Algérie) (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

2° **Anhydride octaédrique.** — La densité de cette seconde variété est beaucoup plus élevée. $D = 5,22$ à $5,50$ (de Sénarmont)⁽⁵²⁵⁾; $5,566$ (Mohs)⁽⁵²⁶⁾; $5,778$ (Boullay)⁽⁵²⁷⁾; $6,6952$ (Karsten)⁽⁵²⁸⁾; $5,251$ (Playfair et Joule)⁽⁵²⁹⁾; $5,11$ (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

Dureté : 2 à 2,5. Dilatation : $\alpha_{\frac{1}{4}}^{\text{cub.}} = 0,0000589 \frac{\Delta x}{\Delta \theta} = 1,71$ (Fizeau)⁽⁵³⁰⁾.

La chaleur de transformation de l'anhydride octaédrique en anhydride prismatique est 1200^{cal} (Güntz)⁽⁵³¹⁾.

La densité de vapeur de l'anhydride antimonieux est, à 1560°, de 19,6 à 19,98. La densité calculée pour Sb^4O^6 est 19,90 (V. et C. Meyer)⁽⁵³²⁾.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques des deux variétés d'anhydride antimonieux sont sensiblement les mêmes. Toutefois l'anhydride prismatique paraît dans quelques cas plus facilement attaquant que l'anhydride octaédrique. Le sulfhydrate d'ammoniaque, par exemple, colore immédiatement le premier, tandis que les cristaux octaédriques restent blancs dans ce réactif, mais il perd cette propriété lorsqu'il est pulvérisé. L'anhydride prismatique se dissout plus facilement dans les acides et les lessives alcalines (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

Ch. (5)-2-364-1842. — (520) TERREIL. An. Ch. Ph. (4)-7-550-1866. — (521) FISCHER. Jahresb. 1151-1873. — (522) PASTEUR. An. Ch. Ph. (3)-24-442-1848; 28-56-1850; 31-67-1851. — (523) LASPEYRES. Z. Krist. 9-162-1884. — (524) GROTH. An. Ph. Chem. Pogg. 137-429-1869. — (525) DE SÉNARMONT. J. Pharm. Ch. (5)-19-444-1851; An. Ch. Ph. (5)-31-504; 32-129-1851. — (526) MOHS. Tabel. d. specif. Gewicht. d. Körper. Böttger Francfort, 1857. — (527) BOULLAY. An. Ch. Ph. (2)-43-266-1850. — (528) KARSTEN. J. Chem. Ph. Schweig. 65-394-1852. — (529) PLAYFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. 3-83-1846. — (530) FIZEAU. An. Ch. Ph. (4)-8-560-1866. — (531) GÜNTZ. C. R. 98-505-1884. — (532) V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell.

L'anhydride antimonieux est réduit au rouge par l'hydrogène.

Dans un courant de chlore, l'anhydride antimonieux donne un mélange des deux chlorures et du peroxyde Sb^2O^4 qui est lui-même décomposé par le chlore si l'on élève la température [Weber⁽⁵⁵⁵⁾, Willgerodt⁽⁵⁵⁴⁾].

Chauffé dans l'oxygène de l'air, cet anhydride tend à se transformer en peroxyde Sb^2O^4 . Cette fixation d'oxygène est complète de 590° à 775° (Carnelley et Walker)⁽⁵⁵⁸⁾. A plus haute température, ce dernier perd de l'oxygène et il se reforme de l'anhydride antimonieux (Baubigny)⁽⁵⁵⁵⁾.

Le soufre fournit du sulfure d'antimoine et de l'anhydride sulfureux. Avec peu de soufre, on obtient du verre d'antimoine.

L'anhydride antimonieux est facilement réduit par le carbone et par l'oxyde de carbone^(557 b), et aussi par fusion avec quelques sels réducteurs, cyanure de potassium, formiate de potassium⁽⁵⁵⁶⁾. Il est réduit par les métaux alcalins, par le magnésium et aussi par l'aluminium⁽⁵⁵⁷⁾. L'azoture de bore le réduit également^(557 a).

L'anhydride antimonieux est à peu près insoluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante. Il est légèrement soluble dans l'alcool et dans la glycérine (Köhler)⁽⁵⁵⁸⁾.

L'hydrogène sulfuré le colore en jaune, déjà à froid. A chaud, il se produit un oxysulfure et de l'eau (Schumann)⁽⁵⁵⁹⁾.

Le trichlorure de phosphore est décomposé avec production de phosphore amorphe, d'anhydride et de trichlorure d'antimoine (Michaëlis)⁽⁵⁶⁰⁾. Le tétrachlorure de silicium à 570° donne de la silice et du trichlorure d'antimoine (G. Rauter)⁽⁵⁶¹⁾. Le chlorure de soufre réagit selon l'équation, $6S^2Cl^2 + 2Sb^2O^3 = 4SbCl^3 + 5SO^2 + 9S$ (Prinz)⁽⁵⁶²⁾.

L'anhydride antimonieux est soluble dans l'acide chlorhydrique, et insoluble dans les acides azotique et sulfurique étendus (Terreil)⁽⁵⁶³⁾. L'acide azotique concentré l'oxyde en donnant un mélange de peroxyde et d'anhydride antimonique⁽⁵⁶⁴⁾. L'acide sulfurique donne un sulfate d'antimoine⁽⁵⁶⁵⁾. Les lessives alcalines le dissolvent également en produisant des antimonites [Mitscherlich⁽⁵⁶⁶⁾, Corminbœuf⁽⁵⁶⁷⁾].

L'anhydride antimonieux est, en outre, soluble dans l'acide tartrique⁽⁵⁶⁸⁾, l'acide lactique⁽⁵⁶⁹⁻⁵⁷⁰⁾ et quelques autres composés organiques^(561 à 565). Quelques phénols donnent des réactions colorées (L. Levy)⁽⁵⁶⁶⁾.

Chaleur de formation : $Sb^2 + O^3 = Sb^2O^3$ prismat. + 166 900^{cal.} (Thomson)^(556 a).

1282-1870, B. Soc. Chim. (2)-35-114-1880. — ⁽⁵⁵⁵⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **412**-625-1861. — ⁽⁵⁵⁴⁾ WILLGERODT. J. prakt. Chem. (2)-**34**-559-1885. — ⁽⁵⁵⁸⁾ CARNELLEY et WALKER. J. Chem. Soc. **53**-86-1888. — ⁽⁵⁵⁶⁾ NELISEN. B. Ac. Belg. (5)-**13**-258-1887. — ⁽⁵⁵⁷⁾ GUILLET. Thèse Doct. ès sciences, Paris, 1902. — ^(557 a) MÆSER et EIDMANN. Ber. Chem. Gesell. **35**-555-1902; B. Soc. Ch. (5)-**28**-878-1902. — ^(557 b) GMELIN. An. Ph. Gilbert. (1)-**8**-519-1801. — ⁽⁵⁵⁸⁾ KÖHLER. Polyt. J. Dingler **258**-520-1885. — ⁽⁵⁵⁹⁾ SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-512-1877. — ⁽⁵⁶⁰⁾ MICHAËLIS. J. prakt. Chem. (2)-**4**-449-1871; B. Soc. Ch. (1)-**17**-205-1872. — ⁽⁵⁶¹⁾ RAUTER. An. Chem. Pharm. Lieb. **270**-251-1892. — ⁽⁵⁶²⁾ PRINZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **223**-556-1884. — ⁽⁵⁶³⁾ TERREIL. An. Ch. Ph. (4)-**7**-380-1866. — ⁽⁵⁶⁴⁾ PELIGOT. C. R. **23**-709-1846. — ⁽⁵⁶⁵⁾ SCHULZ-SELLAC. Ber. Chem. Gesell. **4**-15-1871. — ⁽⁵⁶⁶⁾ MITSCHERLICH. J. prakt. Ch. **19**-455-1840. — ⁽⁵⁶⁷⁾ CORMINBŒUF. C. R. **115**-1505-1892. — ⁽⁵⁶⁸⁾ SCHULZE. J. prakt. Chem. (2)-**27**-522-1885. — ⁽⁵⁶⁹⁾ KRETZSCHMAR. Chem. Zeit. 945-1888. — ⁽⁵⁷⁰⁾ WAITE.

Hydrates antimonieux. — Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, l'anhydride antimonieux ne s'hydrate pas directement, cependant on peut obtenir des hydrates par voie indirecte. On a signalé les composés suivants : SbO^3H^2 , acide ortho-antimonieux ; $Sb^3O^3H^4$, acide pyro-antimonieux ; SbO^2H , acide méta-antimonieux.

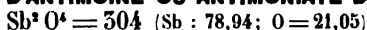
Acide ortho-antimonieux. — Cet hydrate a été préparé par Clarke et Stallo⁽⁵³⁷⁾, en décomposant un tartrate double d'antimoine et de baryum par la quantité rigoureusement équivalente d'acide sulfurique étendu et froid ; après filtration, on obtient une liqueur claire qui, peu à peu, se trouble et laisse déposer une poudre blanche qu'on lave avec soin et dessèche à 110°. Cet hydrate conserve son eau jusqu'à 150°.

Selon Güntz⁽⁵³⁸⁾, l'addition d'un acide ou d'un alcali à la solution du tartrate double d'antimoine et de potassium ne donne pas cet hydrate, mais un précipité dont la composition varie avec la température et la dilution. Il en est de même pour l'ammoniaque (Carnelley et Walker)⁽⁵³⁹⁾.

Acide pyro-antimonieux. — Schaffner⁽⁵⁴⁰⁾ dissout le sulfure d'antimoine dans la potasse et ajoute ensuite à la solution du sulfate de cuivre en solution aqueuse jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée donne, avec un acide, un précipité franchement blanc. On filtre alors toute la liqueur et l'on précipite par un acide, l'acide acétique, par exemple. L'existence de cet hydrate est mise en doute par Serono⁽⁵⁴¹⁾.

Acide méta-antimonieux. — Ce dernier hydrate se produirait dans la décomposition du tartrate double d'antimoine et de potasse par un acétate ou un carbonate alcalin (Long)⁽⁵⁴²⁾. L'existence de ces différents hydrates ne semble pas établie d'une façon indiscutable. L'anhydride antimonieux, qui peut être envisagé comme tel par suite de l'existence certaine d'antimonites correspondant aux acides signalés, se comporte d'ailleurs comme un oxyde basique, dans un grand nombre de cas.

PEROXYDE D'ANTIMOINE OU ANTIMONIATE D'ANTIMOINE



Préparation. — Cet oxyde correspond à la variété naturelle désignée sous le nom de *cervantite*. Ce composé se forme par la calcination à l'air des autres composés oxygénés de l'antimoine. Pour l'obtenir, on prépare l'anhydride antimonique par l'une des méthodes que nous signalons plus loin et on le soumet à la calcination au rouge vif.

Propriétés. — Le peroxyde d'antimoine est une poudre blanche,

Jahresb. Techn. 1161-1887. — ⁽⁵⁴¹⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. 38-1885. — ⁽⁵³⁸⁾ HENDERSON et PRENTICE. J. Chem. Soc. 1050-1895. — ⁽⁵³⁵⁾ ROSENHEIM et BIERBRAUER. J. Chem. Soc. 570-1899 ; Z. anorg. Chem. 20-281-1899. — ⁽⁵³⁴⁾ HENDERSON et PRENTICE. J. Chem. Soc. 81-658-1902 ; B. Soc. Ch. (5)-28-975-1902. — ⁽⁵³⁶⁾ JORDIS. J. Chem. Soc. 740-1902 ; Z. angew. Chem. 15-906-1902. — ⁽⁵³⁶⁾ L. LÉVY. C. R. 103-1195-1886. — ^(536 a) THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-329. — ⁽⁵³⁷⁾ CLARKE et STALLO. Ber. Chem. Gesell. 1787-1880. — ⁽⁵³⁸⁾ GÜNTZ. C. R. 102-1472-1886. — ⁽⁵³⁹⁾ CARNELLEY et WALKER. J. Chem. Soc. 53-60-1888. — ⁽⁵⁴⁰⁾ SCHAFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 51-168-1844. — ⁽⁵⁴¹⁾ SERONO. Ber. Chem. Gesell. 27-850-1894. Gozz et Ch. ITOI. 24-274-1894. — ⁽⁵⁴²⁾ LONG. J. Am. Chem. Soc. 17-87-1895. — ⁽⁵⁴³⁾ PLAYFAIR et

teintée de jaune, devenant franchement jaune à chaud et reprenant sa couleur primitive après le refroidissement. Densité : 4,07 (Playfair et Joule)⁽⁵⁶⁵⁾. La cervantite a pour densité : 4,08 (Dana). Dureté : 4 à 5. Chaleur spécifique : 0,0951 (Regnault)⁽⁵⁶⁶⁾. Le peroxyde d'antimoine est peu soluble dans l'eau.

Cet oxyde se décompose sous l'action de la chaleur, bien avant le point de fusion de l'or, ainsi que l'a démontré Baubigny⁽⁵⁶⁵⁾. Antérieurement, la plupart des auteurs le considéraient comme stable vers cette température⁽⁵⁶⁶⁾.

Les réducteurs réagissent sur ce composé sensiblement de la même façon que sur l'anhydride antimonieux. Comme ce dernier, il est facilement réduit par le charbon, les métaux alcalins, le cyanure de potassium, etc.... Avec le soufre, on obtient du sulfure d'antimoine et de l'anhydride sulfureux : $\text{Sb}^2\text{O}^4 + 5\text{S} = \text{Sb}^2\text{S}^5 + 2\text{SO}^2$. Par fusion avec l'antimoine, on produit une réduction partielle $\text{Sb}^2\text{O}^4 + 2\text{Sb} = 4\text{Sb}^2\text{O}^3$: également avec le sulfure d'antimoine : $9\text{Sb}^2\text{O}^4 + \text{Sb}^2\text{S}^5 = 10\text{Sb}^2\text{O}^3 + 5\text{SO}^2$.

Ce composé a été, tout d'abord, regardé comme un anhydride particulier, par suite de son action sur les bases avec lesquelles il fournit des sels. L'étude de ces derniers a montré que l'on devait les envisager comme des mélanges d'antimonites et d'antimoniates, ce qui justifie la constitution admise pour Sb^2O^4 qui serait un oxyde salin (Mitscherlich)⁽⁵⁶⁶⁾.

L'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ a été préparé par Berzélius⁽⁵⁶⁶⁾ en traitant par un acide le produit de sa dissolution dans la potasse ou la soude.

ANHYDRIDE ANTIMONIQUE $\text{Sb}^2\text{O}^5 = 520$ (Sb : 75 ; O : 25)

Préparation. — On prépare l'anhydride antimonique en oxydant l'antimoine pulvérisé par l'acide azotique. On reprend plusieurs fois le résidu par cet acide. On lave ensuite l'eau et l'on dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 275°^(566 et 572 et 573).

On peut encore l'obtenir dans les réactions suivantes :

1° Action de l'antimoine pulvérisé sur l'oxyde de mercure⁽⁵⁶⁶⁾.

2° Action de l'eau oxygénée, ou du peroxyde de sodium sur l'antimoine ou son sulfure^(574 à 576).

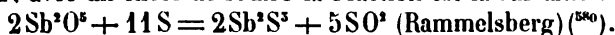
3° Action des oxydants, nitrate de potassium, permanganate, sur les oxydes inférieurs ou le sulfure.

Propriétés. — L'anhydride antimonique est une poudre d'un jaune citron, qui prend une coloration plus foncée sous l'action de la chaleur.

JOLE. J. Chem. Soc. (2)-401-1845. — (564) REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-1-129-1841. — (565) BAUBIGNY. C. R. 124-499 et 560-1897. — (566) DEXTER. An. Ph. Chem. Pogg. 100-565-1857. — (567) BRUNCK. Z. anal. Chem. 34-171-1895. — (568) BENSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 192-513-1878. — (569) GENTZ. C. R. 101-161-1885. — (570) READ. J. Chem. Soc. 65-313-1894. — (571) CARSELLEY et WALKER. J. Chem. Soc. 53-86-1888. — (572) GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-3-458-1871. — (573 a) BOURSON. An. Ch. Ph. (2)-70-109-1859. — (573) DAUBRAWA. An. Chem. Pharm. Lieb. 186-110-1877. — (573 a) CONRAD. Chem. N. 40-197-1879. — (573 b) BOSEK. J. Chem. Soc. 67-515-1895. — (574) CLARKE. Chem. N. 67-240-1895. — (575) ZAMBELLI et LUZZATTO. An. Ch. Farm. (4)-3-229-1886. — (576) HAMPE. Chem. Zeit. 18-1899-1895. — (577) BOULLAY.

$D = 3,78$ (Playfair et Joule) ⁽⁵⁶⁵⁾. Boullay ⁽⁵⁷⁷⁾ a donné un nombre très différent, 6,25. Il se dissocie un peu au-dessous de 300° ^(578 et 579). Avec le chlore, il fournit du trichlorure et de l'oxygène (Weber) ^(579 a).

Le soufre réduit l'anhydride antimonique : si la quantité de soufre est insuffisante, on obtient de l'anhydride antimonieux et de l'anhydride sulfureux ; avec un excès de soufre la réaction est la suivante :



Le charbon le réduit. L'acide iodhydrique le décompose partiellement avec mise en liberté d'iode (Bunsen) ⁽⁵⁸¹⁾. Cette réaction a reçu quelques applications en analyse ^(582 à 586).

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, l'anhydride antimonique fournit l'oxysulfure $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{O}$ (Schumann) ⁽⁵⁸⁰⁾. Le trichlorure de phosphore réagit sur ce composé selon l'équation : $\text{Sb}^2\text{O}^5 + 2\text{PCl}^3 = 2\text{SbCl}^3 + \text{P}^2\text{O}^5$ (Michaëlis) ⁽⁵⁹⁰⁾. Le chlorure de soufre fournit de l'anhydride sulfureux et du trichlorure d'antimoine : $6\text{S}^2\text{Cl}^2 + 2\text{Sb}^2\text{O}^5 = 4\text{SbCl}^3 + 5\text{SO}^2 + 7\text{S}$ (Prinz) ⁽⁵⁴²⁾. Le tétrachlorure de silicium donne à $260\text{-}270^{\circ}$ en tube scellé du trichlorure d'antimoine et de la silice, et du chlore libre (Rauter) ⁽⁵⁴¹⁾. Le sulfure de carbone le réduit (Müller) ⁽⁵⁶⁷⁾. Parmi les composés minéraux dont l'action a été étudiée, nous mentionnerons les halogénés alcalins [Schülze ⁽⁵⁸⁸⁾, Schönbein ⁽⁵⁸⁹⁾], les sulfures de cuivre, d'argent et de plomb (Rammelsberg) ⁽⁵⁸⁰⁾, le chlorure d'étain [Schiff ⁽⁵⁹⁰⁾, Mengin ⁽⁵⁹¹⁾], les acides molybdique et tungstique (Gibbs) ⁽⁵⁹²⁾.

L'anhydride antimonique, fondu avec un hydrate ou un carbonate alcalin, donne des antimoniates. Dans les solutions alcalines, il ne se dissout que très peu, même après une longue digestion. Il est insoluble dans l'ammoniaque. Le sulfhydrate d'ammoniaque le dissout lentement. L'acide azotique ne l'attaque point. L'acide sulfurique, concentré ou étendu, ne le dissout que fort peu, tandis que l'acide chlorhydrique réagit assez rapidement à chaud.

Hydrates antimoniques. — Ces hydrates ne se forment pas directement. Berzélius ⁽⁵⁹⁶⁾, en traitant par l'eau le produit résultant de l'action d'une eau régale fortement nitrique sur l'antimoine, avait obtenu un hydrate répondant à la formule SbO^3H . Plus tard, Fremy ⁽⁵⁹³⁾, en faisant bouillir l'antimoniate de potasse avec de l'acide nitrique, obtint un produit qui, séché à l'air, répondait à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^5\text{H}^6$. Geuther ⁽⁵⁷⁸⁾ assigna ensuite à ce composé la formule SbO^4H^3 . Ce corps présente cette com-

An. Ch. Ph. (2)-**43**-266-1850. — ⁽⁵⁷⁸⁾ GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-**4**-438-1871. — ⁽⁵⁷⁹⁾ DAUBRAWA. An. Chem. Pharm. Lieb. **186**-118-1877. — ^(579 a) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-625-1861. — ⁽⁵⁸⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-241-1841. — ⁽⁵⁸¹⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-1-1858. — ⁽⁵⁸²⁾ KLEIN. Ar. Pharm. (3)-**27**-922-1889. — ⁽⁵⁸³⁾ WELLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **213**-364-1882. — ⁽⁵⁸⁴⁾ HERROUN. Chem. N. **45**-101-1882. — ⁽⁵⁸⁵⁾ GOOCH et GRÜNER. Z. anal. Chem. **32**-471-1895. — ⁽⁵⁸⁶⁾ RÖMNER. Ber. Chem. Gesell. **34**-1565-1901; B. Soc. Ch. (5)-**26**-1057-1901. — ⁽⁵⁸⁷⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-404-1866; B. Soc. Ch. (1)-**6**-446-1866. — ⁽⁵⁸⁸⁾ SCHÜLZE. J. prakt. Chem. (2)-**21**-437-1880. — ⁽⁵⁸⁹⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-513-1849. — ⁽⁵⁹⁰⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **120**-55-1861. — ⁽⁵⁹¹⁾ MENGIN. C. R. **119**-224-1804. — ⁽⁵⁹²⁾ GIBBS. Chem. N. **48**-155-1885. — ⁽⁵⁹³⁾ FREMY. An. Ph. Ch. (5)-**23**-385-1848. — ⁽⁵⁹⁴⁾ SENDERENS. B. Soc. Ch.

position après 6 mois de dessiccation à l'air. A 175° il perd de l'eau et la composition correspond à $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}$. A 275° la déshydratation est complète. Cette étude des hydrates antimoniques a été reprise récemment par Senderens⁽⁵⁹⁴⁾, puis par Delacroix⁽⁵⁹⁵⁾.

Le premier de ces auteurs est arrivé aux conclusions suivantes :

En précipitant par l'eau le liquide rouge provenant de l'action de l'acide azotique sur le trichlorure d'antimoine, on obtient :

1° Un acide antimonique de formule $\text{Sb}^2\text{O}^3n\text{H}^2\text{O}$, soluble dans l'eau;

2° Un hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^36\text{H}^2\text{O}$ qui provient de la dessiccation à l'air libre de l'acide précédent ;

3° L'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^33\text{H}^2\text{O}$ qui résulte de la dessiccation de ce dernier en présence de l'acide sulfurique ;

4° Enfin l'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^35\text{H}^2\text{O}$ devient $\text{Sb}^2\text{O}^32\text{H}^2\text{O}$ au voisinage de 200°, $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ vers 300°, Sb^2O^3 à 400°, lequel se transforme finalement en Sb^2O^4 au rouge sombre.

A l'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^36\text{H}^2\text{O}$ se rattachent un grand nombre d'antimoniates préparés par le même auteur : $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{M}5\text{H}^2\text{O}$. D'autres antimoniates ont une teneur en eau plus élevée et se rapprocheraient des hydrates $\text{Sb}^2\text{O}^3n\text{H}^2\text{O}$ où n est plus grand que 6. Tous, après dessiccation sur l'acide sulfurique, se ramènent à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{M} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ qui correspond à l'hydrate antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^33\text{H}^2\text{O}$ cité plus haut.

Delacroix a, de son côté, démontré qu'il existe deux acides antimoniques solubles, l'un ayant pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^34\text{H}^2\text{O}$ qu'il désigne sous le nom d'acide tétra-antimonique, l'autre ayant pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^35\text{H}^2\text{O}$ qu'il appelle acide triantimonique. Le premier s'obtient cristallisé en congelant une solution de l'acide. Les cristaux forment des paillettes très minces agissant sur la lumière polarisée. Le second s'obtient par l'évaporation de la solution au bain-marie. Il est également cristallisé. A ces acides correspondent les tétra et triantimoniates.

Oxyfluorure d'antimoine. — Par l'action de l'humidité sur le trifluorure d'antimoine, Flückiger⁽⁵⁹⁶⁾ a observé la formation d'une combinaison ternaire dont la composition correspondait à la formule brute $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{F}^{10}$.

Oxychlorures d'antimoine. — Suivant que l'on traite le trichlorure d'antimoine, en solutions acides plus ou moins concentrées par des quantités variables d'eau froide ou d'eau bouillante, on peut produire toute une série de corps dans lesquels la présence du chlore est constante, mais dont la composition totale est essentiellement variable. Les composés suivants ont été signalés :

SbOCl .

$\text{Sb}^4\text{OCl}^{12}$ ou $\text{SOCl} + 7\text{SbCl}^5$ [Schneider⁽⁵⁹⁷⁾, Sabanejew⁽⁵⁹⁸⁾].

$\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$ ou $2\text{SbOCl} + \text{Sb}^2\text{O}^3$, ou poudre d'Algaroth.

(594)-21-47-1899. — (595) DELACROIX. J. Pharm. Ch. (6)-6-357 et 533-1897; B. Soc. Ch. (5)-21-1040-1899; 25-288-1901. — (596) FLÜCKIGER. An. Ph. Chem. Pogg. 87-254-1852. — (597) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 108-407-1859. — (598) SABANEJEW. Z. Chem. (2)-7-

SbOCl³.

Sb⁵OCl¹⁵ ou SbOCl³ 2SbCl³ (Williams) ⁽⁵⁹⁹⁾.

Sb⁵O¹Cl¹ ou 2SbOCl³ + SbO³Cl (Williams) ⁽⁵⁹⁹⁾.

Sb⁵O¹¹Cl¹ [Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾, Sabanejew ⁽⁵⁹⁸⁾, Frenzel ⁽⁶⁰¹⁾].

10Sb⁴O⁵Cl³SbCl³ (Williams) ⁽⁵⁹⁹⁾.

Parmi ces composés les mieux étudiés sont les oxychlorures SbOCl, Sb⁴O⁵Cl³ et SbOCl³. Nous les décrirons rapidement.

— SbOCl. — On l'obtient en décomposant en tubes scellés le trichlorure d'antimoine par l'alcool à 160° (Schäffer) ⁽⁶⁰²⁾ et aussi par l'action de l'eau sur le trichlorure d'antimoine à froid et dans des conditions de dilution déterminées ^(598 et 603).

Ce composé est blanc amorphe ou en petits cristaux rhombodriques [Sabanejew ⁽⁵⁹⁸⁾, Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾]. Il est insoluble dans l'éther et l'alcool, mais se dissout dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Chaleur de formation :



— Sb⁴O⁵Cl³. — Ce composé, qui est la *poudre d'Algaroth*, se prépare en traitant le trichlorure d'antimoine par l'eau froide en ayant soin d'utiliser toujours plus de 5 parties d'eau pour une partie de chlorure, ou encore en traitant une partie de chlorure d'antimoine par 3 parties d'eau bouillante. Les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir un composé cristallisé ont été décrites par divers auteurs ^(598, 603, 600, 599-605 à 609).

Cet oxychlorure est une poudre blanche parfois nettement cristallisée en prismes du système monoclinique. La forme cristalline diffère avec la préparation suivie; il est parfois tabulaire [Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾, Rammelsberg], $D = 5,014$. Ce composé peut être fondu sans se décomposer. Il ne s'altère que vers 320°. L'eau froide est sans action, mais l'eau chaude lui enlève peu à peu du chlore [Duflos ⁽⁶¹¹⁾, Henry ⁽⁶¹²⁾]. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans les solutions d'acide tartrique. L'acide oxalique le décompose (Behrens).

— SbOCl³. — Ce composé résulte de l'action de l'eau sur le pentachlorure d'antimoine (Daubrawa). Produit de couleur jaune, cristallin, très déliquescent, soluble dans l'alcool. Sous l'action de la chaleur, il fond et se décompose en donnant vraisemblablement SbOCl et Cl³.

Oxybromures d'antimoine. — On ne connaît que l'oxybromure SbOBr (Cooke) ⁽⁶⁰⁰⁾ et le composé correspondant à la poudre d'Algaroth Sb⁴O⁵Br³ [Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾, Serullas ⁽⁴⁷⁵⁾, Mac-Yvor ⁽⁴⁷⁸⁾].

204-1871. — ⁽⁶⁰⁰⁾ WILLIAMS. Chem. N. **24**-224-1871. — ⁽⁶⁰⁰⁾ COOKE. Proc. Am. Ac. **13**-65 et 105-1877. — ⁽⁶⁰¹⁾ FRENZEL. Jahrb. **1286**-1877. — ⁽⁶⁰²⁾ SCHÄFFER. An. Chem. Pharm. Lieb. **152**-314-1869. — ⁽⁶⁰³⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (3)-**20**-285-1847. — ⁽⁶⁰⁴⁾ GÜNTZ. An. Ch. Ph. (6)-**3**-56-1884. — ⁽⁶⁰⁵⁾ MALAGUTTI. An. Ch. Ph. (2)-**59**-220-1835. — ⁽⁶⁰⁶⁾ JOHNSTON. J. prakt. Chem. (1)-**6**-55-1835. — ⁽⁶⁰⁷⁾ MAC IVOR. Chem. N. **32**-229-1875. — ⁽⁶⁰⁸⁾ MERTZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. 210-1880. — ⁽⁶⁰⁹⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **108**-411-1859. — ⁽⁶¹¹⁾ DUFLOS. J. Chem. Ph. Schweig. **67**-268-1835. — ⁽⁶¹²⁾ HENRY. J. Pharm. Ch. (2)-**12**-79-1826. — ⁽⁶¹³⁾ BEHRENS. Z. anal. Chem. **30**-163-1891. — ⁽⁶¹⁴⁾ DAUBRAWA. An. Chem. Pharm.

Oxyiodures d'antimoine. — Les oxyiodures connus sont de formules analogues : SbOI et $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{I}$. Leurs propriétés et leurs modes de formation sont comparables à ceux des oxychlorures [Cooke⁽⁶⁰⁰⁾, Mac Yvor⁽⁴⁷⁸⁾, Serullas⁽⁴⁷⁸⁾, Böttger et Brandes⁽⁶¹⁵⁾, Preuss⁽⁶¹⁶⁾].

Combinaisons de l'antimoine et du soufre. — Il existe deux sulfures d'antimoine Sb^3S^5 et Sb^3S^3 correspondant aux anhydrides antimonieux et antimoniques. En outre, un composé Sb^3S^4 , comparable à l'oxyde Sb^3O^4 , a été également signalé par divers auteurs. Les deux premiers ont nettement un caractère acide et fournissent deux séries de sulfofels, les sulfoantimonites et les sulfoantimoniates.

TRISULFURE D'ANTIMOINE $\text{Sb}^3\text{S}^3 = 556,18$ (Sb : 71,40; S : 28,60)

Ce trisulfure d'antimoine correspond au minéral désigné sous le nom de *stibine*. Nous avons indiqué à propos de l'état naturel de l'antimoine quels étaient ses caractères et ses principaux gisements et, plus loin, nous avons montré comment ce sulfure naturel était purifié en vue de la fabrication de l'antimoine.

Dans le laboratoire, on a pu l'obtenir sous des formes différentes, présentant quelques particularités dans leurs modes de formation et leurs propriétés. Nous les décrirons successivement.

Trisulfure d'antimoine cristallisé. — **Préparation.** — Le trisulfure d'antimoine étant relativement fusible, on peut le faire cristalliser par voie de fusion. On fond les deux éléments dans les proportions déterminées. Spring^(441 b) l'a préparé par compression. Ce composé peut être obtenu cristallisé dans un grand nombre de réactions :

1° Réduction, par le soufre en excès, de l'oxyde d'antimoine (Jannash et Remmler)⁽⁶¹⁷⁾ ou d'un antimoniate (Unger)⁽⁶¹⁸⁾.

2° Action de l'hydrogène sulfuré sur la vapeur de trichlorure (Durocher)⁽⁶¹⁹⁾ (Arcowsky)⁽⁶²⁰⁾ ou tout autre composé de l'antimoine (Carnot)^(620 a).

3° Action d'une solution aqueuse d'anhydride sulfureux sur l'antimoine en tubes scellés (Geitner)^(441 a).

4° Réaction du chlorure de sulfuryle sur l'antimoine (Heumann et Köchlin)⁽¹⁸⁴⁾.

5° Réduction de l'oxyde d'antimoine par le sulfocyanure de potassium à haute température (Warren)⁽⁶²¹⁾. En chauffant en tube scellé de 250° à 250° de l'émétique avec une solution aqueuse de sulfocyanure d'ammonium, Weinschenk⁽⁶²²⁾ a également obtenu du sulfure d'antimoine cristallisé.

Lieb. 184-118-1877. — (615) BÖTTGER et BRANDES. *Ar. der Pharm.* (2)-17-285-1839. — (616) PREUSS. *Pharm. Centr. Bl.* 511-1859. — (617) JANNASH et REMMLER. *Ber. Chem. Gesell.* 1425-1895. — (618) UNGER. *Ar. Pharm.* 2-447-195-1871. — (619) DUROCHER. *C. R.* 32-825-1851. — (620) ARCOWSKY. *Z. anorg. Chem.* 3-220-1895. — (620 a) CARNOT. *C. R.* 89-169-1879. — (621) WARREN. *Chem. N.* 66-287-1892. — (622) WEINSCHENK. *Z. Kryst.* 17-499-1890. — (623) ROSE. *Anal. Quant.*

6° Décomposition du pentasulfure d'antimoine au moyen de la chaleur. Le pentasulfure est chauffé à 200°-250° dans un courant d'anhydride carbonique [Rose⁽⁶²⁵⁾, Paul⁽⁶²⁴⁾] ou encore, dans des réactions réductrices par voie humide^(625 à 627).

7° Cristallisation du sulfure amorphe sous l'action de la chaleur, dans un courant de gaz inerte ou d'hydrogène sulfuré^(628, 629 et 630 a) ou par fusion [Mourlot⁽⁶³⁰⁾, Mitchell^(630 a)] ou bien encore par l'action de la vapeur d'eau en tube scellé à 200° [Schumann⁽⁶³¹⁾, De Sénarmont⁽⁶²⁷⁾] ou par contact prolongé avec des acides étendus [Rose⁽⁶²⁵⁾, Lange⁽⁶³²⁾, Ditte⁽⁶³³⁾].

Propriétés physiques. — Le sulfure d'antimoine est rhombique. Son étude cristallographique a été faite par divers auteurs^(634 à 638 a). Dureté 2 à 2,5.

La densité varie dans d'assez grandes limites suivant l'origine du sulfure.

D = 4,605 (Neumann) ⁽⁶⁴⁰⁾	} Sulfure naturel.
4,624 (Schröder) ⁽⁶⁴¹⁾	
D ₁₆ = 4,89 (Ditte) ⁽⁶³³⁾	} Sulfure préparé par fusion des éléments.
4,614 à 4,641 (Rose) ⁽⁶²⁵⁾	
D = 4,752 (Karsten) ⁽⁶³⁹⁾	} Sulfure préparé par fusion du sulfure amorphe.
D ₁₆ = 4,756 à 4,806 (Rose) ⁽⁶²⁸⁾	
D ₂₇ = 4,29 (Cooke) ⁽⁶²⁹⁾	
D ₁₆ = 4,640 (Rose) ⁽⁶²⁸⁾	} Transformation du sulfure amorphe par les acides étendus.
D = 5,01 (Ditte) ⁽⁶³³⁾	
D = 4,57 (Rose) ⁽⁶²⁸⁾	} Réduction du pentasulfure.

Le sulfure d'antimoine fond sans décomposition. Il est conducteur de l'électricité.

Chaleur spécifique : 0,0907 (Neumann)⁽⁶⁴²⁾ ; 0,0840 (Regnault)⁽⁶⁴³⁾.

La composition du sulfure d'antimoine cristallisé a été établie par divers auteurs au moyen d'analyses d'échantillons naturels et artificiels^(644 à 648 et 625 et 629 à 632). Le sulfure d'antimoine fondu n'est pas nuisible à l'antimoine fondu (Pelabon)^(632 a).

Trisulfure d'antimoine amorphe. — Le trisulfure d'antimoine amorphe présente, suivant les modes de préparations utilisés, des

6° édit. 2-295. — ⁽⁶²⁴⁾ PAUL. Z. anal. Chem. 34-539-1892. — ⁽⁶²⁵⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. 67-527-1895. — ⁽⁶²⁶⁾ BOSECK. J. Chem. Soc. 67-524-1895. — ⁽⁶²⁷⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (3)-32-129-1851. — ⁽⁶²⁸⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 89-131-1853. — ⁽⁶²⁹⁾ COOKE. Proc. Am. Ac. 12-127-1877. — ⁽⁶³⁰⁾ MOURLOT. C. R. 123-54-1896. — ^(630 a) MITCHELL. Chem. N. 97-291-1895. — ⁽⁶³¹⁾ SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 249-339-1888. — ^(631 a) THOMSON. An. Ph. Ch. (1)-93-158-1815. — ⁽⁶³²⁾ LANGE. Ber. Chem. Gesell. 2-516-1885. — ^(632 a) PELABON. C. R. 138-277-1904. — ⁽⁶³³⁾ DITTE. C. R. 102-212-1886. — ⁽⁶³⁴⁾ DANA. Z. Kryst. 9-29-1884. — ⁽⁶³⁵⁾ KRENNER. Ber. Akad. Wien. 54-436-1865 ; Z. Kryst. 10-90-1885. — ^(635 a) FARADAY. An. Ch. Ph. (2)-16-429-1821. — ⁽⁶³⁶⁾ SELIGMANN. Z. Kryst. 6-102-1882 ; Jahrb. Min. 1-155-1880. — ⁽⁶³⁷⁾ HINTZE. Z. Kryst. 6-410-1882. — ⁽⁶³⁸⁾ BANA. Syst. of miner. 38-1892. — ^(638 a) RINNE. Z. Geol. Gesell. 42-62-1890. — ⁽⁶³⁹⁾ KARSTEN. J. Chem. Ph. Schweig. 65-595-1832. — ⁽⁶⁴⁰⁾ NEUMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 23-1-1851. — ⁽⁶⁴¹⁾ SCHRÖDER. Jahrb. 54-1879. — ⁽⁶⁴²⁾ NEUMANN. Jahrb. 50-1864. — ⁽⁶⁴³⁾ REGNAULT. An. Ph. Chem. Pogg. 53-75-1844. — ⁽⁶⁴⁴⁾ REICHARDT. Ar. Pharm. (2)-91-145-1857. — ⁽⁶⁴⁵⁾ WITTING. Jahrb. 844-1852. — ⁽⁶⁴⁶⁾ MUIR. Ph. Mag. (4)-42-256-1871. — ⁽⁶⁴⁷⁾ WAITE. Jahrb. Techn. 125-1881. — ⁽⁶⁴⁸⁾ V. J. LOCZKA. Chem. Centr. Bl. 1-986-1891. — ⁽⁶⁴⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg.

aspects différents. Il peut être d'un noir plus ou moins foncé ou de couleur rouge. Ditte⁽⁶⁵²⁾ n'a pu obtenir de variété rouge exempte d'eau. On doit donc considérer les variétés noires comme du sulfure anhydre et les variétés rouges comme du sulfure hydraté. D'après ce même auteur, la teneur en eau correspondrait sensiblement à la formule $Sb^2S^3 \cdot 2H^2O$. Cependant Rose⁽⁶⁴⁹⁾, puis Fuchs⁽⁶⁵⁰⁾ ont indiqué une variété rouge qui prendrait naissance dans le refroidissement brusque du sulfure fondu, de densité 4,15. Ditte⁽⁶⁵³⁾ n'avait pu reproduire cette variété et avait seulement constaté une diminution dans la densité du sulfure qui était de 4,494 à 4,593 peu de temps après la trempe et qui descendait à 4,217 à 4,505 après 18 mois. Récemment Guinchant et Chrétien⁽⁶⁵¹⁾ ont obtenu, en refroidissant brusquement les vapeurs de trisulfure, un sulfure lilas qu'ils considèrent comme identique aux sulfures de Rose et Fuchs.

A côté du sulfure rouge amorphe obtenu par voie humide, il paraît donc bien exister une variété rouge anhydre produite par voie sèche dans le refroidissement brusque du sulfure noir. A 100° le sulfure rouge précipité se transforme en sulfure noir (Ditte)⁽⁶⁵³⁾.

SULFURE AMORPHE ROUGE PAR VOIE SÈCHE. — Ce sulfure, signalé par Rose, puis par Fuchs, peut être obtenu d'après Guinchant et Chrétien de la façon suivante : une nacelle pleine de sulfure d'antimoine de synthèse est chauffée dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'azote. Dans le voisinage de la nacelle, le tube de porcelaine renferme un réfrigérant parcouru par un courant d'eau et sur lequel se dépose le sulfure. On chauffe la nacelle vers 850°. Le produit renferme un peu de soufre que l'on élimine par des lavages au sulfure de carbone. Le sulfure, examiné au microscope, est formé de petits globules transparents d'un rouge grenat. $D_0 = 4,278$.

SULFURE ROUGE PRÉCIPITÉ. — On obtient du sulfure d'antimoine d'un rouge orange par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions des sels d'antimoine ou d'émetique^(652 663).

L'hyposulfite de sodium donne, à chaud, avec les solutions d'antimoine, un sulfure impur ou mélangé d'oxysulfure, d'une belle teinte rouge, susceptible d'être utilisé comme matière colorante minérale et dont la préparation a fait l'objet d'un très grand nombre de recherches. Nous ne pouvons résumer ici tous les mémoires publiés sur ce sujet, nous nous bornerons à donner les indications bibliographiques des principaux d'entre eux^(653 à 665). L'application de cette réaction à l'analyse a été étudiée par divers auteurs^(666 à 670 et 665).

89-122-1855; J. Pharm. Ch. (5)-25-250-1854. — ⁽⁶⁵⁰⁾ FUCHS. An. Ph. Chem. Pogg. 31-578-1854. — ⁽⁶⁵¹⁾ GUINCHANT et CHRÉTIEN. C. R. 139-51-1904. — ⁽⁶⁵²⁾ SCHMIDT. Mag. Pharm. 13-56. — ⁽⁶⁵³⁾ SCHAFFLER. Chem. N. 22-190-1870. — ⁽⁶⁵⁴⁾ HILLY. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-150-1842. — ⁽⁶⁵⁵⁾ STROHL. J. Pharm. Ch. (5)-16-11-1849. — ^(656 a) PETTENKOPF et UNGER. Polyt. J. Dingler 113-215-1840. — ⁽⁶⁵⁷⁾ MATHIEU-PLESSY. B. Soc. Ind. Mülhouse 150-1855. — ^(657 a) RECKHER. N. Jahrb. Pharm. 6-260-1856. — ⁽⁶⁵⁸⁾ BÜTTGER. B. Soc. Ch. (1) A. 104-50-1858. — ⁽⁶⁵⁹⁾ KOPP. B. Soc. Ch. (1) A. 256-1858-59. — ⁽⁶⁶⁰⁾ WAGNER. Jahrb. Techn.

Propriétés physiques. — Le sulfure d'antimoine amorphe n'est pas toujours doué des mêmes propriétés, ainsi que nous l'avons déjà indiqué plus haut. Sa couleur varie du rouge orangé au noir. Sa composition n'est pas toujours rigoureusement établie et nous avons vu qu'il pouvait contenir parfois assez d'eau pour correspondre à un véritable hydrate (Ditte)⁽⁶⁵⁵⁾. Wittstein⁽⁶⁷¹⁾ a trouvé dans un sulfure séché par un courant d'air sec 1,33 pour 100 d'eau. Pour Rose^(671 a), Fresenius⁽⁶⁷³⁾, Dexter⁽⁶⁷³⁾, il retient encore une petite quantité d'eau lorsqu'on le sèche à 100° ou sur l'acide sulfurique. Nilson⁽⁶⁷⁴⁾ et Cooke⁽⁶⁵⁹⁾ admettent qu'il est parfaitement sec à 100°. A ces divergences de la nature chimique, correspondent de semblables divergences dans les propriétés physiques. La densité présente les variations suivantes :

- D = 4,15 Sulfure de Fuchs.
- D₁₀₀ = 4,421 Sulfure sec (Rose)^(671 a).
- D₁₂₀ = 4,225 Sulfure séché à 180° (Cooke)⁽⁶⁵⁹⁾.
- D₀ = 4,278 Sulfure par voie sèche (Guinchant, Chrétien)⁽⁶⁵¹⁾.
- D₀ = 4,120 Sulfure précipité rouge — —

La chaleur de transformation du sulfure rouge en sulfure noir serait très faible d'après les expériences de Berthelot⁽⁶⁷⁵⁾; on a, en effet, pour les deux formations : $Sb^3 + S^3_{oct.} = Sb^2S^3$ orangé et $Sb^3 + S^3_{oct.} = Sb^2S^3$ noir, cristallise sensiblement la même valeur, soit 54 400^{cal}.

Guinchant et Chrétien⁽⁶⁵¹⁾ ont trouvé les résultats suivants :

- $Sb^3 + S^3_{oct.} = Sb^2S^3$ précipité sec + 52 600^{cal},
- $Sb^3 + S^3_{oct.} = Sb^2S^3$ lilas (voie sèche) + 33 900^{cal},
- $Sb^3 + S^3_{oct.} = Sb^2S^3$ noir + 58 000^{cal}.

Berthelot⁽⁶⁷⁵⁾ explique les divergences entre ses résultats et ceux de ces auteurs par l'influence notable de la dilution sur les réactions observées.

Propriétés chimiques. — Le trisulfure d'antimoine peut être complètement dissocié à haute température. Mourlot⁽⁶⁷⁷⁾ a pu obtenir, à la température du four électrique Moissan, de l'antimoine exempt de soufre. Selon Guinchant et Chrétien⁽⁶⁵¹⁾, cette dissociation serait déjà très sensible à 600°.

L'hydrogène réduit le trisulfure d'antimoine (Berthier, Schneider, Rose). Les équilibres chimiques, qui résultent de l'action de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine seul ou en présence de sulfure d'arsenic, ont été étudiés par Pelabon⁽⁶⁷⁸⁾.

255-1858; 351-1862. — (661) AKERMANN. J. prakt. Chem. **86**-57-1862. — (662) TÉLU. Polyt. J. Dingler **236**-536-1880. — (663) CARNOT. C. R. **103**-258-1888. — (664) BAUBIGNY. C. R. **419**-687-1894. — (665) LONG. J. Am. Chem. Soc. **18**-542-1896. — (666) VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. **96**-240-1855. — (667) LENSSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **114**-118-1860. — (668) LOSSER. Inaug. Dissert. Berlin, 1880. — (669) ORLOWSKI. Z. anal. Chem. **22**-558-1885. — (670) VORTMANN. Monatsh. Chem. **421**-1886. — (671) WITTSTEIN. Z. anal. Chem. **9**-264-1870. — (671 a) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **89**-157-1855. — (672) FRESENIUS. An. Quant., 6^e édit. **2**-812. — (673) DEXTER. Am. J. Sc. (2)-**45**-78. — (674) NILSON. Z. anal. Chem. **16**-418-1877. — (675) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-**10**-155-1887. — (676) BERTHELOT. C. R. **139**-97-1904. — (677) MOURLOT. C. R. **123**-54-1896. — (678) PELABON. An. Ch. Ph. (7)-**25**-419-1902; C. R. **130**-911-1900; C. R. **136**-

Le fluor décompose le trisulfure d'antimoine à froid avec production d'une flamme bleue et de fluorure d'antimoine (H. Moissan) ⁽⁶⁷⁹⁾.

Le chlore ne réagit pas à froid sur le sulfure cristallisé; à chaud, il fournit du trichlorure d'antimoine et du chlorure de soufre (H. Rose).

Le brome l'attaque aussi à chaud (Jannash et Remmler) ⁽⁶⁸⁰⁾. Avec l'iode, il se forme un iodosulfure et du triiodure d'antimoine (Schneider) ⁽⁶⁸¹⁾. En présence de l'eau, ces métalloïdes oxydent le sulfure [Bartley ⁽⁶⁸²⁾, Bolton ⁽⁶⁸³⁾].

L'air ou l'oxygène oxyde facilement ce sulfure à chaud. Büchner ⁽⁶⁸⁴⁾ admet que le sulfure très finement pulvérisé fixe l'oxygène déjà à la température ordinaire. Cette oxydation lente interviendrait dans la production naturelle de la valentinite et autres minéraux oxydés d'antimoine ^(685 à 687).

L'ozone donne du sulfate d'antimoine (Mailfert) ⁽⁶⁸⁸⁾.

Beaucoup de métaux sont susceptibles de réduire le sulfure d'antimoine. Tels sont les métaux alcalins, le zinc, le cuivre, le fer. Nous avons vu ce dernier utilisé à la production industrielle de l'antimoine.

Le sulfure d'antimoine est attaqué par le gaz chlorhydrique avec formation d'hydrogène sulfuré et de trichlorure d'antimoine ⁽⁶⁸⁹⁻⁶⁹⁰⁾. Avec la solution, on observe la dissolution du sulfure dans les solutions concentrées ^(691 à 703), alors que, dans les solutions chlorhydriques étendues, l'hydrogène sulfuré produit un précipité de sulfure. Les équilibres, résultant de ces deux réactions inverses, ont été très étudiés par Berthelot ⁽⁶⁷³⁾ et par Ditte ⁽⁶³⁵⁾.

L'eau, maintenue à l'ébullition en présence de sulfure d'antimoine, l'oxyde lentement ^(694 et 703 à 705). Selon De Clermont et Frommel ⁽⁷⁰⁴⁾, il se produit déjà de l'hydrogène sulfuré à 89°. Si le sulfure est très divisé, l'oxydation peut se produire à la température ordinaire ^(700 et 707). Avec la vapeur d'eau, l'oxydation se produit rapidement (Regnault) ⁽⁷⁰⁶⁾. Le sulfure précipité, complètement lavé, fournit une solution colloïdale. Le sulfure colloïdal a été étudié surtout par Schulze ^(703 a), par Pichon ^(703 b) et

454 et 812-1905. — ⁽⁶⁷⁹⁾ MOISSAN. *An. Ch. Ph.* (6)-**24**-262-1891. — ⁽⁶⁸⁰⁾ JANNASH et REMMLER. *Ber. Chem. Gesell.* **1422**-1895. — ⁽⁶⁸¹⁾ SCHNEIDER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **99**-470-1856; **109**-610-1860; **110**-150-1860. — ⁽⁶⁸²⁾ BARTLEY. *Am. Chem. J.* **5**-456; *Jahresb.* **940**-1875. — ⁽⁶⁸³⁾ BOLTON. *Chem. N.* **38**-168-1878. — ⁽⁶⁸⁴⁾ BÜCHNER. *Repert.* **13**-202-1822. — ⁽⁶⁸⁵⁾ HEIDENGER. *Am. Ph. Chem. Pogg.* **11**-178-1827. — ⁽⁶⁸⁶⁾ EARLE. *Z. Kryst.* **24**-586-1895. — ⁽⁶⁸⁷⁾ LASPEYRES. *Z. Kryst.* **9**-186-1884. — ⁽⁶⁸⁸⁾ ABBÉ MAILFERT. *C. R.* **94**-1186-1882. — ⁽⁶⁸⁹⁾ TOKEY. *J. Chem. Soc.* **15**-462-1862. — ⁽⁶⁹⁰⁾ DE KONINCK et LECREMIER. *Z. anal. Chem.* **27**-462-1888. — ⁽⁶⁹¹⁾ WARREN. *Chem. N.* **65**-232-1892. — ⁽⁶⁹²⁾ ROSE. *An. Chem.*, 6^e édit. **21** et **425**. — ⁽⁶⁹³⁾ FIELD. *Chem. N.* **3**-114-1861. — ⁽⁶⁹⁴⁾ LESSER. *Inaug. Dissert.* Berlin, 1886. — ⁽⁶⁹⁵⁾ STRAUVEYER. *Z. anal. Chem.* **9**-264-1870. — ⁽⁶⁹⁶⁾ KÖHLER. *Z. anal. Chem.* **29**-192-1890. — ⁽⁶⁹⁷⁾ NEHER. *Z. anal. Chem.* **32**-50-1895. — ⁽⁶⁹⁸⁾ LORITON. *J. Pharm. Ch.* (5)-**17**-561-1688. — ⁽⁶⁹⁹⁾ SCHLEIER. *Inaug. Dissert.* Erlanger, 1892. — ⁽⁷⁰⁰⁾ LANG. *Ber. Chem. Gesell.* **27**14-1885. — ⁽⁷⁰¹⁾ OSTWALD. *Grundl. An. Chem.* **15**4-1894. — ⁽⁷⁰²⁾ KELLEY et SMITH. *J. Am. Chem. Soc.* **18**-1006-1897. — ⁽⁷⁰³⁾ GEIGER et HESSE. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **7**-19-1855. — ^(703 a) ROUSSEAU. *C. R.* **17**-1173-1845. — ⁽⁷⁰⁴⁾ ELSBERS. *Chem. Zeit.* **12**-555-1888. — ⁽⁷⁰⁵⁾ VOGEL. *J. Pharm. Ch.* (2)-**8**-148-1822. — ⁽⁷⁰⁶⁾ DE CLERMONT et FROMMEL. *An. Ch. Ph.* (5)-**18**-198-1879. — ⁽⁷⁰⁷⁾ DÜLTER. *Monatsh. Chem.* **11**-149-1890. — ⁽⁷⁰⁸⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**62**-385-1856. — ^(708 a) SCHULZE. *J. prakt. Chem.* **27**-520-1883; *B. Soc. Ch.* (2)-**41**-627-1884. — ^(708 b) PICHON. *J. Chem. Soc.* **61**-157-1892. — ^(708 c) HARDY. *Z. Ph. Chem.* **33**-585-1900; *B. Soc. Ch.* (5)-**26**-859-1901. — ⁽⁷⁰⁹⁾ THENARD. *Traité de chimie.*

Hardy^(708 c). L'eau oxygénée fournit, d'après Thenard⁽⁷⁰²⁾, du sulfate d'antimoine. Si l'eau est en excès, il se produit de l'acide antimonique (Zambelli et Luzzato)⁽⁷¹⁰⁾; en présence d'un alcali, il se produit des antimoniates [Hampe⁽⁷¹¹⁾, Raschig⁽⁷¹²⁾].

L'hydrogène sulfuré ne donne pas de combinaisons avec le sulfure d'antimoine, mais on connaît un très grand nombre de sels, les sulfoantimonites, que l'on peut considérer comme dérivant de nombreux acides sulfoantimoniés formés par la réunion de une ou plusieurs molécules d'hydrogène sulfuré à une ou plusieurs molécules de sulfure d'antimoine.

L'hydrogène phosphoré fournit de l'hydrogène sulfuré et du phosphore d'antimoine (H. Rose).

Le sulfure d'antimoine est attaqué par les chlorures de phosphore; on obtient du chlorure d'antimoine et du sulfure de phosphore, et en outre un sulfophosphore d'antimoine (Baudrimont)⁽⁷¹³⁾. Avec le chlorure de thionyle, il se forme du trichlorure d'antimoine, du soufre et de l'anhydride sulfureux (Prinz)⁽⁷¹⁴⁾; en présence de chlorure d'aluminium, il se forme une combinaison de trichlorure d'antimoine et de chlorure de soufre (Ruff)⁽⁷¹⁵⁾.

La solution de gaz sulfureux serait sans action sur le sulfure d'antimoine, d'après Berthier⁽⁷¹⁶⁾. Selon Gueraut⁽⁷¹⁷⁾, au contraire, une petite quantité de sulfure d'antimoine est attaquée, il se forme de l'hydrogène sulfuré et du soufre. D'autre part, Bunsen⁽⁷¹⁸⁾ admet que le sulfure n'est pas sensiblement attaqué par le bisulfite et la solution d'acide sulfureux; enfin, pour Nilson⁽⁷¹⁹⁾, l'attaque ne serait pas négligeable.

Les solutions étendues d'acide sulfurique n'ont aucune action sur le sulfure d'antimoine cristallisé et attaquent lentement le sulfure amorphe et peuvent fournir du sulfure cristallisé⁽⁷²⁰⁾. L'acide sulfurique concentré dégage de l'anhydride sulfureux, dépose du soufre et forme des sulfates d'antimoine [Rose⁽⁷²⁰⁾, Websky⁽⁷²¹⁾, Hensgen⁽⁷²²⁾].

L'acide nitrique fumant (D. 1,52) oxyde complètement le sulfure d'antimoine en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide antimonique. Avec l'acide concentré ordinaire, on obtient du nitrate et du sulfate d'antimoine et du soufre (Bunsen)⁽⁷¹⁸⁾. Le sulfure d'antimoine est également attaqué par l'eau régale et le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium. On le décompose aussi très facilement, et quelquefois avec explosion, par les oxydants, chlorate et azotate de potassium, par un mélange de chlorure et de nitrate d'ammonium (Fresenius)⁽⁷²³⁾. Il est

1-506, 6^e éd. 1854. — ⁽⁷¹⁰⁾ ZAMBELLI et LUZZATO. An. Ch. Farm. (4)-3-220-1886. — ⁽⁷¹¹⁾ HAMPE. Chem. Zeit. 18-1899-1895. — ⁽⁷¹²⁾ RASCHIG. Ber. Chem. Gesell. 18-2745-1885; B. Soc. Ch. (2)-46-316-1886. — ⁽⁷¹³⁾ BAUDRIMONT. An. Ch. Ph. (4)-2-12-1864. — ⁽⁷¹⁴⁾ PRINZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 223-364-1884. — ⁽⁷¹⁵⁾ RUFF. Ber. Chem. Gesell. 34-1749-1901; B. Soc. Ch. (3)-26-884-1901. — ⁽⁷¹⁶⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-22-259-1825. — ⁽⁷¹⁷⁾ GUERAUT. C. R. 75-1276-1872. — ⁽⁷¹⁸⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-5, 8; 192 et 305-1858. — ⁽⁷¹⁹⁾ NILSON. Z. anal. Chem. 16-419-1877; 18-166 et 171-1879. — ⁽⁷²⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 89-152 et 138-1859. — ⁽⁷²¹⁾ WEBSKY. Z. anal. Chem. 11-124-1872. — ⁽⁷²²⁾ HENSGEN. Rec. Pays-Bas 4-401-1885. — ⁽⁷²³⁾ FRESERIUS. Z. anal. Chem. 25-200-1886. — ⁽⁷²⁴⁾ DE CLERMONT. C. R. 88-972-

attaqué par une solution de chlorure d'ammonium avec formation de trichlorure d'antimoine (Ph. de Clermont) ⁽⁷²⁴⁾.

Les solutions alcalines maintenues à l'ébullition avec le sulfure d'antimoine donnent de l'oxyde d'antimoine et un sulfure alcalin; par réaction secondaire, il se produit des antimonites et des sulfoantimonites. Par voie de fusion, les résultats sont identiques. Les proportions d'alcalis employées et leur plus ou moins grande dilution influent sur la composition chimique des solutions ainsi produites [Liebig ⁽⁷²⁵⁾, Unger ⁽⁷²⁶⁾].

Avec les sulfures alcalins, on obtient, par voie sèche ou par voie humide, les sulfosels ou sulfoantimonites dont on connaît de nombreux représentants.

Les solutions de carbonates alcalins se comportent comme les solutions des hydrates alcalins; il y a formation d'oxyde d'antimoine et de sulfure alcalin, et en outre dégagement d'acide carbonique. Ici encore, par suite de réactions secondaires, il tend à se former des sulfoantimonites, des antimonites et du sulfure d'antimoine. La dissolution du sulfure d'antimoine n'est complète qu'à chaud, et, d'après Terreil ⁽⁷²⁷⁾, elle ne peut se produire avec le carbonate de potassium. Ce résultat, contesté par Weppen ⁽⁷²⁸⁾, fut affirmé de nouveau par Terreil. Pendant le refroidissement de ces dissolutions de sulfure d'antimoine dans les solutions de carbonate de sodium, il se dépose des produits plus ou moins complexes dans lesquels on a constaté la présence de sulfure d'antimoine, d'antimonites neutres et acide de sodium, de l'oxyde antimonieux et dont les proportions relatives sont soumises à des variations considérables avec la concentration des solutions, la durée de l'ébullition, et aussi celle du refroidissement. Ces produits ont été depuis longtemps désignés sous le nom de « kermès minéral ».

Kermès. — Le produit connu sous le nom de kermès officinal correspond au produit obtenu par le procédé de Cluzel. On prend :

Sulfure d'antimoine pur	60 grammes.
Carbonate de soude cristallisé	1 280 —
Eau distillée	12 800 —

On dissout le carbonate de soude dans l'eau et l'on porte à l'ébullition dans une marmite de fonte, on ajoute ensuite le sulfure d'antimoine finement pulvérisé, et l'on agite constamment avec une spatule de bois. — On maintient à l'ébullition pendant une heure environ. On filtre bouillant. Le liquide est recueilli dans des terrines plongeant dans de l'eau chaude. On laisse refroidir lentement. Le kermès se dépose et on le recueille sur un filtre. On lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit absolument limpide. On sèche à 100° et l'on conserve dans des flacons secs, à l'abri de la lumière (Codex). Les produits ne sont identiques que si l'on se place rigoureusement dans les mêmes conditions.

1879. — ⁽⁷²⁵⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 7-1-1855; 19-24-1856; 22-58-1857. — ⁽⁷²⁶⁾ UNGER. Ar. der. Pharm. (2)-114-147; 7-193. — ⁽⁷²⁷⁾ TERREIL. B. Soc. C. (1)-4-2-1865; J. Pharm. Ch. (4)-19-131-1874; B. Soc. Ch. (2)-25-98-1876. — ⁽⁷²⁸⁾ WEPPEM. Ber. Chem.

Le kermès officinal contient les divers éléments que nous avons mentionnés plus haut, le sulfure d'antimoine y prédominant. C'est une poudre d'un rouge brun, d'aspect velouté, insoluble dans l'eau.

D'après Feist ^(728 a), puis Bougault ⁽⁷²⁹⁾, le kermès officinal ne renfermerait pas d'oxyde antimonieux, mais du sulfure d'antimoine et du pyroantimoniate de sodium. La composition du kermès du Codex serait ainsi :

Sulfure d'antimoine.	70,20
Pyroantimoniate de sodium.	17,62
Eau.	11,50
Total.	99,32 (Bougault) ⁽⁷²⁹⁾ .

Nous ne pouvons parler ici des nombreux mémoires auxquels a donné lieu l'étude du kermès. Nous nous contenterons de signaler les principaux dans notre bibliographie, par ordre chronologique ^(730 à 763).

TÉTRASULFURE D'ANTIMOINE $Sb^3S^4 = 568,24$ (Sb: 65,17; S: 54,82)

Ce sulfure prendrait naissance, d'après Berzélius ⁽⁷⁶⁹⁾, dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de peroxyde d'antimoine Sb^3O^4 . Rose ⁽⁷⁷⁰⁾ le produit en décomposant, par l'acide tartrique, la solution aqueuse résultant de la fusion du trisulfure d'antimoine avec le bisulfate de potassium. Bosc ⁽⁷⁷¹⁾ a également obtenu un précipité jaunâtre répondant à cette formule en précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution du sel double $2SbCl^4 3KCl$. Brauner ⁽⁷⁷²⁾ précipite par l'hydrogène sulfuré, en quantité insuffisante et en présence de chlorure d'ammonium, une solution de métaantimoniate de potassium. Ce composé se pro-

Gesell. 8-523-1875; J. Pharm. Ch. (4)-24-229-1876. — ^(728 a) FEIST. Ar. der Pharm. 240-241-1902. — ⁽⁷²⁹⁾ BOUGAULT. J. Pharm. Ch. (6)-18-509-547-1903. — ⁽⁷³⁰⁾ GEOFFROY. Mém. Ac. Paris 52-1734 et 68-1754. — ⁽⁷³¹⁾ FOURCROY. An. Crell. 1-423-1788. — ⁽⁷³²⁾ BRENSER. An. Ch. Ph. (1)-23-79-1797. — ⁽⁷³³⁾ GÖTTLING. An. Ch. Ph. (1)-23-79-1797. — ⁽⁷³⁴⁾ THÉNARD. An. Ch. Ph. (1)-32-257-1799. — ⁽⁷³⁵⁾ TROMMSDORFF. An. Ch. Ph. (1)-34-132-1800. — ⁽⁷³⁶⁾ CAVEZZALI. An. Ch. Ph. (1)-42-77-1802. — ⁽⁷³⁷⁾ CLUZEL. An. Ch. Ph. (1)-63-122-1807. — ⁽⁷³⁸⁾ SCHRADER. J. Chem. Ph. Gehlen 3-159-1807. — ⁽⁷³⁹⁾ WARREN. J. Pharm. Ch. (B.) (1)-1-127-1809. — ⁽⁷⁴⁰⁾ ROBIQUET. An. Ch. Ph. (1)-84-317-1812. — ⁽⁷⁴¹⁾ BERGÈS. J. Pharm. Ch. (2)-7-195-1821. — ⁽⁷⁴²⁾ BÜCHOLZ. Berlinisch. Jahrb. Pharm. 29-1-26-1822. — ⁽⁷⁴³⁾ VOGEL. J. Pharm. Ch. (2)-8-148-1822. — ⁽⁷⁴⁴⁾ HENSMANN. Taschenb. 184-1822. — ⁽⁷⁴⁵⁾ ROBIQUET. J. Pharm. Ch. (2)-9-326-1825. — ⁽⁷⁴⁶⁾ FABRONI. J. Pharm. Ch. (2)-10-451-1824. — ⁽⁷⁴⁷⁾ PHILIPPS. An. of Philos. 25-378-1825. — ⁽⁷⁴⁸⁾ HENRY. J. Pharm. Ch. (2)-14-545-1828. — ⁽⁷⁴⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 17-324-1829; 28-481-1833; 47-323-1839. — ⁽⁷⁵⁰⁾ GEIGER. Répert. 9-251-1829. — ⁽⁷⁵¹⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-42-87-1829. — ⁽⁷⁵²⁾ BÜCHNER. J. Pharm. Ch. (2)-16-51-1850. — ⁽⁷⁵³⁾ BRANDES. J. Pharm. Ch. (2)-17-416-1831. — ⁽⁷⁵⁴⁾ LIEBIG. J. Pharm. Ch. (2)-20-168-1834. — ⁽⁷⁵⁵⁾ MUSCULUS. J. Pharm. Ch. (2)-22-241-1836. — ⁽⁷⁵⁶⁾ OTTO. An. Chem. Pharm. Lieb. 26-88-1838. — ⁽⁷⁵⁷⁾ LIEBIG. J. Pharm. Ch. (2)-25-654-1839. — ⁽⁷⁵⁸⁾ ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. (2)-75-244-1869. — ⁽⁷⁵⁹⁾ MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. 19-455-1840. — ⁽⁷⁶⁰⁾ SOUBEIRAN. J. Pharm. Ch. (2)-27-294-1841. — ⁽⁷⁶¹⁾ DEROUEN. J. Pharm. Ch. (3)-15-5 et 17-1849. — ⁽⁷⁶²⁾ THOREL. J. Pharm. Ch. (5)-17-185 et 191-1850. — ⁽⁷⁶³⁾ KOSMANN. J. Pharm. Ch. (3)-18-321-1850. — ⁽⁷⁶⁴⁾ MEHU. J. Pharm. Ch. (4)-8-99-1868. — ⁽⁷⁶⁵⁾ UNGER. Ar. Pharm. (2)-145-15-1871. — ⁽⁷⁶⁶⁾ JOSSART. J. Pharm. Ch. (5)-2-47-1880. — ⁽⁷⁶⁷⁾ ROUSSEL. J. Pharm. Ch. (5)-14-557-1886. — ⁽⁷⁶⁸⁾ FEIST. B. Soc. Ch. (3)-30-396-1903; Ar. der Pharm. 240-244-1902. — ⁽⁷⁶⁹⁾ BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 34-58-1822; An. Ph. Chem. Pogg. 20-565-1850; 37-163-1856. — ⁽⁷⁷⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 3-441-1825. — ⁽⁷⁷¹⁾ BOSEK. J. Chem. Soc. 67-516-1895. — ⁽⁷⁷²⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. 67-540-1895. — ⁽⁷⁷³⁾ TH. WILM.

duit encore dans l'action du sulfure de carbone sur le pentasulfure d'antimoine (Th. Wilm) ⁽⁷⁷⁵⁾.

Le sulfure d'antimoine Sb^2S^4 est une poudre jaune rougeâtre, dont les propriétés sont insuffisamment connues.

PENTASULFURE D'ANTIMOINE $Sb^2S^5 = 400,3$ (Sb : 59,95; S : 40,04)

Préparation. — Le pentasulfure d'antimoine s'obtient par la décomposition de ses sulfofels sous l'action des acides. On l'a désigné souvent sous le nom de *soufre doré d'antimoine*.

On prépare généralement le *sel de Schlippe*, qui est un sulfoantimoniate de sodium $Sb^2S^5 \cdot 5Na^2S + 18H^2O$. L. Prunier ⁽⁷⁷⁴⁾ conseille, pour l'obtenir pur, de préparer ce sulfure par fusion du trisulfure avec du soufre. Le produit de la fusion est mis à bouillir avec une solution de monosulfure de sodium. Après filtration, on concentre la liqueur et l'on fait cristalliser. On dissout ensuite ce sel, et la solution est versée dans un excès d'acide; le pentasulfure se précipite.

La dessiccation a lieu à 100° (Rose) ⁽⁷⁷⁵⁾, 110° (Bunsen) ⁽⁷⁷⁶⁾, 105° à 107° (Bosek) ⁽⁷⁷¹⁾. Selon Wittstein ⁽⁷⁷⁷⁾ le précipité séché à 100°, contient encore 10 pour 100 d'eau.

La préparation du pentasulfure d'antimoine, en partant des sulfoantimoniates, a été également étudiée par Wilm ⁽⁷⁷⁸⁾ et par Ludwig ⁽⁷⁷⁹⁾. Ce composé prend encore naissance dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les composés antimoniques ^(771, 775 à 778 et 780 à 783).

Propriétés. — Ce sulfure d'antimoine est une poudre qui se décompose facilement sous l'action de la chaleur. Il perd déjà du soufre à 120°, et ne tarde pas à donner du sulfure noir si l'on élève la température ^(775, 784, 780 et 786).

L'hydrogène le réduit au rouge (Höffter) ⁽⁷⁸⁵⁾. Il s'oxyde avec flamme quand on le chauffe à l'air. Il s'altère à l'air humide (Otto ⁽⁷⁸⁷⁾ et Jahn ⁽⁷⁸⁸⁾).

Le sulfure de carbone lui enlève du soufre. Mais la quantité éliminée est très faible. L'élimination du soufre se produit lentement sous l'action de ce dissolvant, comme cela peut avoir lieu si l'on admet que ce sulfure possède une faible tension de dissociation au sein de ce liquide ^(789-778, 786 et 789).

En présence d'ammoniaque, l'eau oxygénée l'oxyde incomplètement (Classen et Bauer) ⁽⁷⁹⁰⁾. L'eau de chlore (Pagenstecher) ⁽⁷⁹¹⁾ et l'acide chlorhydrique concentré le décomposent ^(777, 790 et 792 et 793).

Z. anal. Chem. **30**-458-1891. — ⁽⁷⁷⁴⁾ L. PRUNIER. J. Pharm. Ch. **6**-3-280-1896. — ⁽⁷⁷⁵⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **89**-141-1854. — ⁽⁷⁷⁶⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **192**-317-1878. — ⁽⁷⁷⁷⁾ WITTSTEIN. Vierteljahr. für prakt. Pharm. **18**-551-1869. — ⁽⁷⁷⁸⁾ WILM. B. Soc. Ch. **5**-10-84-1895. — ⁽⁷⁷⁹⁾ LUDWIG. Ar. der Pharm. (2)-**144**-107-1870. — ⁽⁷⁸⁰⁾ CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. 1067-1883. — ⁽⁷⁸¹⁾ NEMER. Z. anal. Chem. **32**-50-1895. — ⁽⁷⁸²⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. **263**-371-1891. — ⁽⁷⁸³⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. **67**-527-1895. — ⁽⁷⁸⁴⁾ PAUL. Z. anal. Chem. **31**-555-1892. — ⁽⁷⁸⁵⁾ HÖFFTER. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-425-1852. — ⁽⁷⁸⁶⁾ UNGER. Ar. der Pharm. (2)-**147**-196-1871 et J. Chem. Soc. **10**-41-1872. — ⁽⁷⁸⁷⁾ OTTO. An. Chem. Pharm. Lieb. **26**-88-1858. — ⁽⁷⁸⁸⁾ JAHN. Ar. der Pharm. (2)-**22**-40-1840. — ⁽⁷⁸⁹⁾ BRAUN. Anorg. Chem. Graham-Otto **2**-598 Ed. 1881. — ⁽⁷⁹⁰⁾ CLASSEN et BAUER. Ber. Chem. Gesell. 1067-1883. — ⁽⁷⁹¹⁾ PAGENSTECHER. N. J. der Pharm. **3**-589-1810. — ⁽⁷⁹²⁾ SCHE-

L'ammoniaque le dissout en donnant une liqueur jaune ⁽⁷⁹³⁻⁷⁹⁴⁻⁷⁹⁵⁾ ; la solution de carbonate d'ammoniaque ne le dissout pas.

Les solutions alcalines donnent un mélange de sulfoantimoniate et d'antimoniate ^(759, 794 et 796). Les sulfures alcalins fournissent des sulfosels.

Chlorosulfures d'antimoine. — SbSCl . — Ce chlorosulfure a été préparé par Ouvrard ⁽⁷⁹⁷⁾, en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sec sur le trichlorure d'antimoine en excès, maintenu près de son point de fusion. Ce corps forme des aiguilles prismatiques rouge brun, facilement fusibles, agissant sur la lumière polarisée.

— $\text{SbSCl} + 7\text{SbCl}^3$. — Obtenu par Schneider ⁽⁷⁹⁸⁾, dans l'action du trichlorure d'antimoine bouillant sur le sulfure d'antimoine pulvérisé.

— $\text{Sb}^3\text{S}^2\text{Cl}^3$. — Préparé par Ouvrard ⁽⁷⁹⁷⁾, en faisant arriver l'hydrogène sulfuré sur du trichlorure jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. Petits cristaux prismatiques très attaquables par les acides.

— SbSCl^3 . — Ce corps s'obtient en traitant le pentachlorure d'antimoine par l'hydrogène sulfuré à froid (Cloëz) ⁽⁷⁹⁹⁾ et aussi par l'action du sulfure de carbone sur ce même chlorure (Bertrand et Finot) ⁽⁸⁰⁰⁾. Il se présente en petits cristaux blancs brillants facilement fusibles.

— $\text{Sb}^3\text{S}^{11}\text{Cl}^3$. — Signalé par Schneider ⁽⁷⁹⁸⁾, comme résultant de l'action de l'alcool absolu sur le composé $\text{SbCl} \cdot 7\text{SbCl}^3$.

— $\text{SbCl}^5 \cdot \text{SbCl}^4$. — Ce corps se produit dans l'action du chlore sur le sulfure d'antimoine (Rose) ⁽⁸⁰¹⁾.

Bromosulfure d'antimoine SbSBr . — Ce bromosulfure est le seul qui ait été signalé jusqu'ici. Ouvrard ⁽⁷⁹⁷⁾ l'a préparé en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sec sur le tribromure d'antimoine fondu. Il se présente en petits cristaux, presque opaques, insolubles dans le sulfure de carbone.

Iodosulfures d'antimoine. — SbSI . — Ce composé a été tout d'abord préparé par Schneider ⁽⁸⁰²⁾ en faisant agir l'iode sur le sulfure d'antimoine. Ouvrard a pu le reproduire par cette même réaction et en outre dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iode. Il se forme aussi par l'action du sulfure Sb^3S^3 sur l'iode de potassium fondu ⁽⁸⁰³⁾ et de l'iode de potassium sur le chlorure d'antimoine (Van der Corput) ⁽⁸⁰⁴⁾.

— $\text{Sb}^3\text{S}^2\text{I}^3$. — Ce composé signalé par Henry et Garot ⁽⁸⁰⁵⁾ fut reproduit par Ouvrard ⁽⁷⁹⁷⁾. On obtient encore un sulfo-iodure dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iode dissous dans l'acide chlorhydrique concentré (Johnston) ⁽⁸⁰⁶⁾.

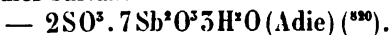
BER. Z. anal. Chem. 3-206-1864. — ⁽⁷⁹³⁾ GEIGER. Mag. Pharm. 29-241. — ⁽⁷⁹⁴⁾ RANNELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-195-1841. — ⁽⁷⁹⁵⁾ CAPITAINE. J. Pharm. (2)-25-516-1859. — ⁽⁷⁹⁶⁾ FEIT et KUBIERSCHY. Ber. Chem. Gesell. 1660-1888. — ⁽⁷⁹⁷⁾ OUVRARD. An. Ph. Ch. (7)-2-212-1894. — ⁽⁷⁹⁸⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 108-407-1859. — ⁽⁷⁹⁹⁾ CLOËZ. An. Ch. Ph. (5)-30-374-1850. — ⁽⁸⁰⁰⁾ BERTRAND et FINOT. B. Soc. Ch. (2)-34-201-1880. — ⁽⁸⁰¹⁾ ROSE. An. Ch. Ph. (2)-70-278-1859; An. Ph. Chem. Pogg. 42-552-1857; An. Ch. Ph. (2)-25-241-1829. — ⁽⁸⁰²⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 109-600-1860; 110-147-1860. — ⁽⁸⁰³⁾ HENRY et GAROT. J. Pharm. Ch. (5)-10-511-1824. — ⁽⁸⁰⁴⁾ VAN DER CORPUT. J. Pharm. (5)-41-527-1862. — ⁽⁸⁰⁵⁾ JOHNSTON. N. Edimb. Phil. J. 18-45. — ⁽⁸⁰⁶⁾ SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb.

Oxysulfures d'antimoine. — On a signalé un certain nombre d'oxysulfures d'antimoine, parmi lesquels un composé naturel, produit d'altération de la stibine : la *kermesite* $\text{Sb}^4\text{S}^2\text{O}^3$, et en outre quelques produits artificiels dont la composition n'a pas été nettement établie. L'action de l'hydrogène sulfuré sec sur l'anhydride antimonique donnerait, selon Schumann⁽⁸⁰⁶⁾, l'oxysulfure $\text{Sb}^4\text{S}^2\text{O}$.

On range aussi dans les oxysulfures les produits industriels désignés sous le nom de verre d'antimoine, de foie d'antimoine, de rubine d'antimoine, de safran des métaux et de vermillon d'antimoine^(807 à 818).

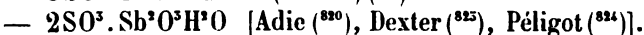
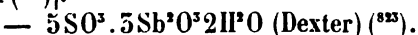
Le sulfoantimoniate d'antimonyle $\text{Sb}^4(\text{SbO})^3$ a été préparé par Rammeisberg⁽⁸¹⁹⁾ par l'action du sulfoantimoniate de sodium sur une solution d'émetique.

Sulfates d'antimoine. — 1° **Sulfates basiques.** — On a décrit 5 sulfates basiques d'antimoine, que l'on peut représenter par les formules suivantes :



— $\text{SO}^3 \cdot 2\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot n\text{H}^2\text{O}$ [Adie⁽⁸²⁰⁾, Brandes⁽⁸²¹⁾, Hensgen⁽⁸²²⁾, Dexter⁽⁸²³⁾, Péligot⁽⁸²⁴⁾].

— $\text{SO}^3 \cdot \text{Sb}^2\text{O}^3$ ou $\text{SO}^3(\text{SbO})^2$, sulfate d'antimonyle [Brandes⁽⁸²¹⁾, Dexter⁽⁸²³⁾].



2° **Sulfate neutre** $(\text{SO}^4)^3\text{Sb}^2$. — C'est le composé qui prend naissance quand on chauffe l'oxyde d'antimoine avec l'acide sulfurique concentré. Il cristallise par refroidissement [Dexter⁽⁸²³⁾, Adie⁽⁸²⁵⁾, Schultz-Sellack⁽⁸²⁶⁾, Brandes⁽⁸²¹⁾, Hensgen⁽⁸²²⁾, Arfvedson⁽⁸²⁷⁾].

3° **Sulfates acides.** — On connaît deux sulfates acides :

— $(\text{SO}^4)^2\text{Sb}^2 \cdot \text{SO}^3$ ou $\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{SO}^3$, résultant de l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'oxyde d'antimoine [Schultz-Sellack⁽⁸²⁶⁾, Adie⁽⁸²⁵⁾, Péligot⁽⁸²⁴⁾].

— $(\text{SO}^4)^2\text{Sb}^2 \cdot 5\text{SO}^3$ ou $\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot 8\text{SO}^3$, provenant de la combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'oxyde d'antimoine [Adie⁽⁸²⁵⁾, Dexter⁽⁸²³⁾].

Ces nombreux composés que nous ne faisons qu'indiquer sont plutôt des combinaisons de deux anhydrides que de véritables sels.

187-512-1877. — (807) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-383-1836. — (808) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 110-151-1860. — (809) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 3-452-1825; 89-318-1855. — (810) BAUBIGNY. C. R. 119-737-1894. — (811) BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 335-1857. — (812) WAGNER. Jahresb. Techn. 255-1858. — (813) KOPP. Chem. Centr. Bl. 945-1859. — (814) PROUST. An. Gehlen 5-545; An. Ph. Gilbert 25-186-1807. — (815) SOUBEIRAN. J. Pharm. Ch. (2)-10-528-1824. — (816) WERNER. J. prakt. Chem. 12-33-1875. — (817) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 20-565-1850; 37-165-1856; J. Chem. Ph. Schweig. 34-58-1822. — (818) UNGER. Ar. der Pharm. (2)-147-108-1871. — (819) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-236-1841. — (820) ADIE. J. Chem. Soc. 57-540-1890; B. Soc. Ch. (3)-4-671-1890. — (821) BRANDES. Ar. der Pharm. (2)-21-156-1840. — (822) HENSGEN. Rec. Pays-Bas 4-401-1885. — (823) DEXTER. J. prakt. Chem. 106-174-1869. — (824) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (3)-20-283-1847. — (825) ADIE. J. Chem. Soc. 155-1899. — (826) SCHULTZ-SELLACK. Ber. Chem. Gesell. 6-12 et 115-1871; B. Soc. Ch. (1)-15-45-1871. — (827) ARFVEDSON. An. Ph. Chem.

Triséléniure d'antimoine Sb^3Se^3 . — Le triséléniure d'antimoine s'obtient par l'union directe des éléments, ou encore par l'action de l'hydrogène sélénié sur l'émétique. Dans le premier cas, on obtient un produit fondu gris de plomb, et, dans le second, une poudre noire soyeuse. Il fond au rouge [Berzélius⁽⁸²⁸⁾, Hofacker⁽⁸²⁹⁾]. Il serait complètement réduit par l'hydrogène au rouge (Uelsmann)⁽⁸³⁰⁾.

Pentaséléniure d'antimoine Sb^5Se^5 . — Ce séléniure se prépare en décomposant un sélénioantimoniote alcalin par l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air. C'est une poudre brune qui se transforme facilement sous l'action de la chaleur en triséléniure. Il forme, avec les séléniures métalliques, des séléniantimoniates (Hofacker)⁽⁸²⁹⁾.

Sulfoséléniures d'antimoine — On connaît le composé $Sb^3S^3Se^3$, résultant de la décomposition d'un sulfoséléniantimoniote alcalin par un acide (Hofacker)⁽⁸²⁹⁾; Gerichten a signalé le composé Sb^3SeS^3 .

Sélénites d'antimoine. — On connaît un sélénite basique $2SeO^2Sb^3O^3\frac{1}{2}2H^2O$ et un sélénite acide $4SeO^2Sb^3O^3$ (Nilson)⁽⁸³¹⁾.

Séléniote d'antimoine. — Composé cristallin résultant de l'action de l'antimoine sur une solution chaude d'acide sélénié (Cameron et Macallan)⁽⁸³²⁾.

Le tellure et l'antimoine s'unissent directement pour former des composés ayant l'aspect d'alliages métalliques. Ils ont été étudiés par Fay et Ashley⁽⁸³³⁾.

Combinaisons de l'antimoine avec l'azote et l'oxygène.

— Une combinaison instable, décomposable par l'eau, correspondant à la formule $2Sb^3O^3.Az^2O^5$, se forme dans l'action de l'acide azotique sur l'antimoine ou son oxyde [Berzélius⁽⁸³⁴⁾, Bücholz⁽⁸³⁵⁾, Péligot⁽⁸³⁶⁾]. En outre, Thomas⁽⁸³⁸⁾ a isolé un composé analogue de l'anhydride antimonique $2Sb^3O^3.Az^2O^5$, en soumettant à l'action du bioxyde d'azote une solution chloroformique de tribromure d'antimoine ou une solution étherée d'iodure.

Phosphure d'antimoine. — Pelletier⁽⁸³⁶⁾ a signalé la production d'une combinaison de phosphore et d'antimoine par union directe et aussi dans la réduction par le charbon de l'acide métaphosphorique en présence d'antimoine. Landgrøbe⁽⁸³⁷⁾ combine aussi directement les deux éléments. Ramsay et Mac Ivor⁽⁸³⁸⁾ ont obtenu un phosphure auquel ils attribuent la formule PSb en faisant réagir le phosphore sur le tribro-

Pogg. 4-74-1824. — (828) BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-9-240-1818. — (829) HOFACKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-6-1858. — (830) UELSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-124-1860. — (831) NILSON. B. Soc. Ch. (1)-23-409-1875. — (832) CAMERON et MACALLAN. Proc. Roy. Soc. 46-57. — (833) FAY et ASHLEY. B. Soc. Ch. (5)-30-106-1905; Am. Chem. J. 27-95-1902. — (834) BÜCHOLZ. Berlinisch. Jahrb. Pharm. 89-1806. — (835) THOMAS. C. R. 120-116-1895. — (836) PELLETIER. An. Ch. (1)-13-132-1792. — (837) LANDGRØBE. J. Chem. Ph. Schweig. 53-469-1828. — (838) RAMSAY et MAC IVOR. Ber. Chem. Gesell. 13-62-1875. — (839) RAGG. Chem. Centr. Bl. 170-1898. — (840) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 9-45-1827. — (841) GRÜTZNER.

mure d'antimoine dissous dans le sulfure de carbone. Ragg⁽⁸³⁹⁾ n'a pu reproduire ce corps par le procédé décrit par ces auteurs.

Phosphite d'antimoine. — Rose⁽⁸⁴⁰⁾ a préparé un phosphite d'antimoine en précipitant, par l'acide chlorhydrique, la solution aqueuse de trichlorure d'antimoine additionnée d'émétique. Par action d'une solution d'acide phosphoreux sur l'anhydride antimonieux, Grützner⁽⁸⁴¹⁾ a isolé le phosphate acide d'antimonyle $\text{HPO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O. (OSb)} \end{matrix}$.

Phosphate d'antimoine. — L'acide phosphorique dissout l'oxyde d'antimoine, et la solution abandonne de petits cristaux prismatiques qui perdent de l'acide phosphorique sous l'action de l'eau (Brandes)⁽⁸⁴²⁾. Un pyrophosphate a été préparé par Schwarzenberg⁽⁸⁴³⁾.

Sulfophosphate PS^1Sb . — Ce corps prend naissance dans l'action du trichlorure d'antimoine sur le sulfure de phosphore P^2S^5 (Glatzel)⁽⁸⁴⁴⁾.

Combinaisons de l'arsenic avec l'antimoine. — On rencontre, dans la nature, un arséniure SbAs^2 ou *allemontite*. — On peut, obtenir par union directe ce composé d'arsenic et d'antimoine. Descamps⁽⁸⁴⁵⁾ a ainsi préparé un arséniure Sb^2As par cette voie.

Arsénites et arséniates d'antimoine. — Berzélius a décrit sous ces noms des précipités obtenus par double décomposition qui n'ont pas été analysés.

P. LEBEAU,

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie.

An. Ph. Chem. Pogg. **235-693-1886**. — ⁽⁸⁴²⁾ BRANDES. J. Chem. Ph. Schweig. **62-201-1851**. — ⁽⁸⁴³⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **65-35-1848**. — ⁽⁸⁴⁴⁾ GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. **24-5886-1891**; B. Soc. Ch. (3)-**8-430-1892**. — ⁽⁸⁴⁵⁾ DESCAMPS. C. D. **86-1066** et **1022-1878**

BISMUTH $\text{Bi} = 208,5$

État naturel. — Le bismuth est un élément peu abondant dans la nature. Si on le rencontre sous des formes multiples (*bismuth natif*, *bismuth oxydé*, *oxychlorure*, *sulfure*, *séléniure*, *tellurure*, *bismuthure*, *carbonates*, *silicates plus ou moins complexes*, etc.), quelques-unes seulement peuvent être considérées comme de véritables minerais⁽¹⁾.

Le minerai qui fournit la plus grande quantité du bismuth du commerce est le bismuth natif. On le rencontre dans l'Erzgebirge de Saxe, en Bohême, en Carinthie, en Styrie, dans le pays de Salzbourg, en Suède, en Norvège, dans la Cornouaille, le Cumberland et aussi en Écosse. On le trouve encore dans les États-Unis de l'Amérique du Nord (Utah), au Pérou, au Chili, en Australie et surtout en Bolivie^(2 à 5).

On utilise encore pour l'extraction du bismuth, le bismuth oxydé et la bismuthine.

Le bismuth oxydé (*bismuth ocre*), souvent mélangé avec du fer, du cuivre et de l'arsenic, se rencontre en Bohême, en Sibérie, dans la Cornouaille, en France (Meymac) et en Bolivie^(6 à 9). Kerforne l'a trouvé à Villeray (Ille-et-Vilaine), à côté du bismuth natif et de la bismuthine^(9 a).

Le sulfure de bismuth ou *bismuthine* se trouve en Suède, en Bohême, en Cornouaille. La proportion de soufre et de bismuth paraît du reste variable, et cette variation s'accroît bien davantage, lorsqu'au lieu du sulfure de bismuth, on considère les multiples combinaisons que ce composé forme, dans la nature, avec les sulfures de plomb, de cuivre et même de nickel^(5, 8-9 et 11 à 13). Parmi ces combinaisons complexes, nous devons mentionner la *saynite* de Westphalie (nickelwismuthglanz), la *tannemite*, l'*empletite*, qu'on rencontre à Tannenbaum (Saxe) et à Copiapo (Chili); le sulfure double de bismuth et de cuivre (kupferwismuthglanz) de Wittichen, dans le duché de Bade⁽¹⁰⁾; le *nadelertz*, sulfure triple de plomb, de cuivre et de bismuth, de Beserow, en Sibérie⁽¹⁰⁾; la *chiaviatite* de Chi-

(1) PATERA. Chem. Centr. Bl. (1)-550-1865. — (2) BURKART. Jahrb. für Min. 20 et 310-1874. — (3) DAVID-FORBES. Ph. Mag. (4)-29-1-1865. — (4) ULRICH. Chem. Centr. Bl. 101-1877. — (5) CARNOT. B. Soc. Ch. (2)-20-487-1875; 21-115-1874; C. R. 78-171-1874. — (6) LAMPADICUS. Handbuch für chemische Analysen 286. — (7) LUCKOW. Die Verwitterung der mineral Reiche 14. — (8) CARNOT. C. R. 78-171-1874; 79-302 et 477-1874. — (9) DOMEYKO. C. R. 85-977-1877. — (9 a) KERFORNE. Communication particulière. — (10) DOMEYKO. C. R. 82-922-1876. — (11) GENTH. Am. J. Sc. (3)-43-184-1892. — (12) WEISBACH. An. Ph. Chem. Pogg. 128-455-1866. — (13) KERSTEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 27-81-1835. — (14) TOBLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 96-207-1855. — (15) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 93-305-1854. — (17) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 127-302-1866. — (18) HILGER. An. Ph. Chem. Pogg.

viato (Pérou), sulfure de plomb et de bismuth⁽²⁰⁾ tout à fait analogue à la cosalithe de Cosala (Mexique), $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}^2\text{S}^3$ ⁽²¹⁾. La *kobellite* de Hvena, en Suède, est encore plus complexe et correspond, d'après Keller, à la formule $(\text{Bi} \cdot \text{Sb})^2\text{S}^3$, $2(\text{Pb} \cdot \text{Cu}^2 \cdot \text{Ag}^2)\text{S}$ ^(22 et 23 a).

La *daubréite* de Bolivie est constituée par un oxychlorure⁽¹⁰⁾.

Les séléniures, tellurures, ainsi que les combinaisons mixtes renfermant à la fois du soufre, du sélénium et du tellure sont assez fréquents. Mentionnons, entre autres, la *guanajuatite* ou *frenzelite* $(\text{Bi}^2\text{S}^3) + 2\text{Bi}^2\text{Se}^3$ ^(24-26 et 28) et la *tétradymite* $2\text{Bi}^2\text{Te}^3 + \text{Bi}^2\text{S}^3$ ^(25 à 32 et 21).

Carnot a trouvé à Meymac du bismuth antimonial⁽⁶⁾ et Domeyko⁽⁹⁾ a rencontré des échantillons très abondants de chloroarséniate et de chloroantimoniate de bismuth à Tazna et à Chorolque (Bolivie); le rapport entre le bismuth et l'antimoine (ou l'arsenic) est en général très simple: Bi^2O^3 pour Sb^2O^5 ou As^2O^5 .

Les carbonates de bismuth sont assez répandus^(34 à 36). Le carbonate $(3\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}) + n\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ constitue l'espèce minérale la plus importante de Meymac. La *bismuthosphérite* signalée par Winkler⁽³⁴⁾ est un carbonate de formule $\text{CO}(\text{OBiO})^2$ dans un état de pureté très grand.

Parmi les minerais silicatés^(37 à 39 et 13), l'*eulytine* $(\text{SiO}^2)^3\text{Bi}^4$ est le plus fréquent. Consultez aussi sur l'état naturel, Bücholz et Brandes, Uslar, etc.^(40 à 44).

Historique^(52 à 77). — Il est possible que le bismuth fût connu des

125-144-1865. — (19) PETERSEN. An. Ph. Chem Pogg. 134-64-1868. — (20) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 88-320-1853. — (21) GENTH. Am. J. Sc. (2)-45-305-1868. — (22) KELLER. Z. Kryst. Ch. 17-67-1889. — (22 a) SJÖGREN. Ber. Chem. Gesell. 12-1723-1870. — (23) GENTH. Am. J. Sc. (3)-41-401-1891. — (24) DE GRAMMONT. C. R. 120-778-1895. — (25) COLEMAN FISHER. Am. J. Sc. (2)-7-282-1849. — (26) GENTH. Am. J. Sc. (2)-16-81-1853; 19-15-1855. — (27) JACKSON. Am. J. Sc. (2)-10-78-1850. — (28) SHEPARD. Am. J. Sc. (2)-27-59-1839. — (29) JACKSON. Am. J. Sc. (2)-27-566-1859. — (30) BALCH. Am. J. Sc. (2)-35-99-1863. — (31) STOLBA. Chem. Zeit. Repert. 8-61-1893. — (32) DAMOUR. C. R. 19-1020-1844; An. Ch. Ph. (3)-13-372-1845. — (33) MALLET. Am. J. Sc. (5)-15-294-1878. — (34) WINKLER. J. prakt. Chem. (2)-16-91-1877. — (35) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 76-564-1849. — (36) ARZUNI, THADEEF et DANNENBERG. Z. Kryst. 31-220-1890. — (37) BREITHAUP. An. Ph. Chem. Pogg. 9-275-1827. — (38) BRÖGGER et BÄCKSTRÖM. Z. Kryst. 18-209-1890. — (39) LANBERG. Z. Deuts. Geolog. Gesellsch. Berlin 44-224-1892. — (40) BÜCHOLZ et BRANDES. J. Ch. Ph. Schweiz. 22-27-1818. — (41) USLAR. Berg. Hütt. Man. Zeit. 34-61-1875. — (42) COSSA. C. R. 94-457-1882. — (43) POLECK. Ber. Chem. Gesell. 12-1902-1879. — (44) RAMSAY. Chem. N. 32-278-1875. — (45) PLATTNER. Hüttenkunde 23. — (46) VALENCIENNES. B. Soc. Ch. 2-21-426-1874. — (47) Voyer Pruss. Zeit. 18-195; Berg. Hütt. Zeit. 70-1876. — (48) MRAZEK. Oesterreich. Zeit. N^o 34 et 35-1874. — (49) DE LYNES. Polyt. J. Dingler 167-289-1865; B. Soc. Enc. 64-649-1862. — (50) BORCHERS. Traité d'électrométallurgie. Paris, 1896. — (51) BALARD. J. Chim. Méd. (4)-9-706-1863. — (52) BASILE VALENTIN. Offenbarung der verborgenen Handgriffe. Erfurth. 29-1624. — (53) AGRICOLA. Bismuthum metalli species differens a plumbo candido et nigro (se trouve dans le mémoire intitulé: Bermannus de re metallica dialogus lib. I-439-1558); Mine de Bismuth (se trouve dans le mémoire intitulé: De natura fossilium lib. VIII-537); De ortu et causis Subterraneorum. Bale 1558. — (54) EYMÜLLER. Etmüller's Chemistry 321-1690. — (55) LEMERY. Mém. Ac. 529-1707. — (56) POLI. Mém. Ac. 40-1713. — (57) DU FAY. Mém. Ac. 51-1727. — (58) HELLOT. Mém. Ac. 231-1757. — (59) POTT. Exercitationes chemicæ de Wismutho, 1769. — (60) GEOFFROY. Mém. Ac. 296-1755. — (61) LEWISS. Philosophical commerce of the arts, 509 et 575-1754. — (62) LEMERY. Cours de chimie 106-1736. — (63) D'ARCEY. J. de médecine, juin 1775. — (64) SAGE. Mém. Ac. 1780. — (65) PELLETIER. An. Ch. (1)-13-121-1792. — (66) BERGMANN. Opuscules 1785. — (67) GUYTON. An. Ch. (1)-30-185-1797. — (68) HAÛY. J. Min. 582-1797. — (69) POUCHET. An. Ch. (1)-27-

anciens, mais, dans ce cas, il est bien certain qu'il était confondu par eux avec le plomb et l'étain. Les premiers traités dans lesquels on le trouve signalé remontent au commencement du xv^e siècle. Basile Valentin, en 1413, le signale en ces termes : « L'antimoine est le bâtard du plomb, de même que le bismuth, ou marcassite, est le bâtard de l'étain ». Dès le début du xvi^e siècle, il est décrit par Agricola comme bien connu en Allemagne; mais à cette époque son identité chimique est loin d'être déterminée. Agricola le regarde, il est vrai, comme un « métal particulier », mais c'est là une opinion tout à fait personnelle qui ne repose sur aucun fait expérimental démontré. Aussi jusque vers le milieu du xviii^e siècle, les hypothèses se succèdent-elles, mettant en relief, d'une façon frappante, la vie chimique si primitive de cette époque si voisine encore de la nôtre. Etmüller, en 1690, distingue trois espèces de plomb : le plomb proprement dit, l'étain et le bismuth, ce dernier étant celui qui approchait le plus de l'argent. Quoique pour Lémery (1707) le bismuth soit un métal particulier, il semble que pour ses contemporains le bismuth soit un corps complexe, car, en 1713, Poli nous apprend que c'est une espèce d'étain qui paraît composé « d'un sel minéral, d'un soufre grossier, de mercure, d'un peu d'arsenic et de beaucoup de terre ».

Déjà à cette époque on connaissait l'emploi pharmaceutique du sous-nitrate signalé par Lemery, et dans la pharmacopée se trouvent différentes recettes pour la préparation de cette substance, « qui renfermait de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre ».

Hellot, en 1737, s'élève contre ces données et rapporte que les fondeurs de minerais d'étain de la province de Cornouaille se servent du véritable bismuth pour rendre leur étain brillant, dur et sonore, et non de l'arsenic et des sels. Les travaux de Pott, de Geoffroy, très remarquables pour l'époque, firent quelque lumière sur le métal. L'étude de ses composés est encore plus récente et leur histoire ne fut esquissée qu'au début du xix^e siècle par les travaux de John Davy, de Lagerhjelm et de Sérullas. Les recherches plus récentes sont dues surtout à Schneider, Stromeyer, Jacquelin, Nicklès, Pattinson, Muir, Ditte, Carnot, V. Thomas et Rutten.

Préparation (⁴⁶ à ⁵¹). — L'extraction du bismuth de ses minerais est une opération qui n'offre aucune difficulté. Des matières plus ou moins complexes où le bismuth se trouve à l'état natif, on peut l'extraire par simple fusion. Les minerais oxydés sont réduits avec une très grande facilité par le charbon. Les minerais sulfurés peuvent être traités directement par le fer comme les minerais d'antimoine, ou être au préalable oxydés par un grillage à l'air et réduits ensuite par du charbon.

99-1798. — ⁽⁷⁰⁾ CLOUET. An. Ch. (1)-34-208-1800. — ⁽⁷¹⁾ HATCHETT. Ph. T. Roy. Soc. 26-1805. — ⁽⁷²⁾ LAMPADIUS. Méthode pratique pour analyser les minéraux in-8° 1805. — ⁽⁷³⁾ CADET. J. Pharm. Ch. 1-46-1809. — ⁽⁷⁴⁾ JOHN DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 102-169-1812. — ⁽⁷⁵⁾ LAGERHJELM. An. Ch. (1)-94-161-1815. — ⁽⁷⁶⁾ CHAUGET. An. Ch. Ph. (2)-5-142-1817; 8-113-1818; 9-597-1818. — ⁽⁷⁷⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-38-518-1828. — ⁽⁷⁸⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-20-418-1879; 23-75-1881. — ⁽⁷⁹⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-44-25-1891. —

Le procédé d'extraction par simple fusion (*ressuage* ou *liqation*) a été employé autrefois en Saxe sur une grande échelle. Aujourd'hui il est à peu près abandonné. La séparation du bismuth est toujours incomplète, et on ne saurait extraire, par cette méthode, le bismuth des sulfures et des oxydes, qui accompagnent presque toujours le bismuth natif.

Aujourd'hui, on opère la fusion totale du minerai mélangé avec des fondants appropriés; suivant les matières étrangères mélangées au bismuth natif (oxyde, sulfure, etc....), on ajoute à la masse un peu de charbon, du fer, ou même des scories provenant d'opérations antérieures.

Le bismuth oxydé ne se rencontre qu'exceptionnellement en quantités telles qu'on puisse les traiter isolément pour en retirer le bismuth. En général, il accompagne le bismuth natif et est traité en même temps que ce dernier. Quant aux minerais sulfurés, et principalement ceux provenant de Bolivie, on les grille le plus souvent pour les réduire ensuite. Le grillage s'effectue dans des fours à réverbère et dure à peu près 24 heures. Le produit du grillage est ensuite fondu avec 3 pour 100 de charbon environ et un mélange de chaux, de sel de soude et de spath fluor. Pour faciliter la réduction, on fond au rouge, avec une flamme réductrice, pendant les deux premières heures et on élève ensuite la température jusqu'au rouge blanc. La réduction est terminée quand toute la masse est parfaitement liquide (Valenciennes).

Indépendamment du bismuth métallique, on obtient dans cette opération une matte bismuthifère et une scorie. La matte, qui renferme la majeure partie des impuretés, retient encore de 5 à 8 pour 100 de bismuth qu'on en peut retirer par grillage et réduction successives.

La valeur assez élevée du bismuth a suscité de nombreux travaux pour la récupération de ce métal des produits métallurgiques qui en renferment de petites quantités. L'extraction peut se faire par voie sèche, et souvent, plus avantageusement, par voie humide. La méthode la plus employée consiste à transformer ces produits en nitrates ou chlorures (traitement par l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'eau régale). De ces solutions, on précipite le bismuth à l'état métallique au moyen du fer, ou simplement par dilution à l'état de sel basique. La séparation électrolytique du bismuth, proposée par Borchers, ne semble pas jusqu'ici avoir été appliquée industriellement.

Purification du bismuth. — Le bismuth produit comme nous l'avons dit n'est pas pur. Il renferme ou peut renfermer du plomb, de l'argent, du cuivre, de l'arsenic, du soufre, de petites quantités de fer, de l'antimoine, du tellure et, parfois, de l'étain, de l'or et même du thallium (^{78 à 87}).

La purification peut se faire soit par voie sèche, soit par voie humide

(⁸⁰) SILL. Berg. Hütt. Zeit. 325-1864. — (⁸¹) TRÜRCH. J. prakt. Chem. (2)-14-309-1876. — (^{81 a}) EKIN. Pharm. J. (5)-3-381-1872-75; 6-381 et 501-(1875-76). — (⁸²) COAD. Pharm. J. (3)-6-384-(1875-1876). — (⁸³) GENTH. Am. J. Sc. (2)-27-247-1859. — (⁸⁴) FORBES. Ph. Mag. (4)-29-1-1885. — (⁸⁵) CLASSEN. J. prakt. Chem. (2)-44-411-1891. — (⁸⁶) BROWNEN. Ar. der Pharm. (5)-10-265-1877. — (⁸⁷) MATTHEY. Chem. N. 55-71-1887; 63-50-1891; 67-65-1895.

(⁸⁹ à ¹⁰¹ et ⁸¹). Par voie sèche, on a proposé l'emploi d'un mélange de carbonate et de chlorate de potasse, de carbonate de soude et de soufre, etc.; plus simplement encore, on utilise l'azotate de soude ou de potasse seul ou mélangé de chlorure de sodium ou de bichlorure de soude. On peut aussi purifier le métal par des cristallisations fractionnées, en le laissant refroidir lentement après l'avoir fondu. Par voie humide, les méthodes sont très variables et consistent le plus souvent à précipiter le bismuth sous une forme insoluble, quelquefois aussi à le séparer à l'état métallique.

Dans chaque cas, il faut choisir la méthode la plus convenable. C'est ainsi que la fusion avec 5 p. de CO_3Na^2 , 2 p. de NaCl , 2 p. de S , 1 p. de C convient très bien en présence de quantités notables de cuivre (séparation du cuivre à l'état de sulfure); il en est de même de la fusion du bismuth avec du sulfure de sodium, ou avec un mélange de 8 p. de KCy et de 3 p. de S .

La fusion avec du nitre élimine la majeure partie du soufre et de l'arsenic. On arrive aussi très facilement à éliminer le soufre par simple fusion avec du fer ou du charbon. L'élimination de l'arsenic se fait très bien en traitant le bismuth par un excès d'acide azotique, à chaud, et séparant l'arséniate du bismuth formé insoluble.

On arrive au même résultat en évitant au contraire un excès d'acide, en diluant avec de l'eau jusqu'à apparition d'un louche, en ajoutant de la soude et laissant digérer liqueur et précipité avec un excès de glycérine. La partie insoluble est séparée et la liqueur claire est additionnée à froid de glucose, filtrée et portée à l'ébullition. Celle-ci détermine la précipitation du bismuth à l'état métallique. A froid ou à température peu élevée, l'argent et le cuivre sont précipités, le premier à l'état métallique, le second à l'état d'oxydure. Quant à l'étain, il reste en solution.

La précipitation à l'état d'oxalate de bismuth convient pour la séparation du fer.

La cristallisation fractionnée du bismuth fondu permet de séparer rapidement la plus grande partie du plomb et de l'argent, ceux-ci passant dans les produits de queue.

Propriétés physiques. — Le bismuth natif n'est pas nettement cristallisé, mais par fusion et refroidissement, il se prend en gros cristaux rhomboédriques de $87^{\circ}40'$ (Rose) (¹⁰³). Les cristaux sont d'un blanc brillant avec des reflets rougeâtres très caractéristiques. Ils sont durs (¹⁰⁴),

— (⁸⁹) THURACH. *J. prakt. Chem.* (2)-**14**-309-1876. — (⁹¹) BERZÉLIUS et LAGERHJELM. *J. Chem. Ph. Schweiz.* **17**-416-1816. — (⁹²) QUESNEVILLE. *J. Pharm. Ch.* **16**-554-1830. — (⁹⁵) WERTHER. *J. prakt. Chem.* **55**-227-1852. — (⁹⁴) SCHNEIDER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **96**-494-1855. — (⁹⁶) TAMM. *Chem. N.* **25**-85-1872. — (⁹⁸) BÖTTGER. *Chem. Centr. Bl.* **371**-1874. — (⁹⁷) SMITH. *B. Soc. Ch.* **27**-329-1877. — (⁹⁸) MÉHU. *Polyt. J. Dingler* **241**-187-1874. — (⁹⁹) LÖWE. *Z. anal. Chem.* **22**-498-1885. — (¹⁰⁰) WINCKLER. *J. prakt. Chem.* (2)-**23**-298-1881. — (¹⁰⁰ e) RUPP. *Ar. der Pharm.* **241**-435-1905. — (¹⁰¹) SPRING. *An. Ch. Ph.* (5)-**7**-194-1876. — (¹⁰²) Voyez aussi BACHERS. *Electrométallurgie*. Paris. 1896. — (¹⁰³) ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* **77**-145-1840; *J. prakt. Chem.* **49**-162-1850. — (¹⁰⁴) RYDBERG. *Z. ph. Chem.* **33**-355. — (¹⁰⁵) DANIELL.

mais cassants. En prenant quelques précautions, on peut obtenir de très belles cristallisations ^(92 et 105).

Chauffé, le métal fond au voisinage de 270° ^(106 à 110 et 85). Le bismuth liquide reste très longtemps en surfusion; la solidification ne se produit qu'au voisinage de 260-261° ⁽¹¹²⁾. A haute température, il se volatilise, mais moins facilement que le cadmium ⁽¹¹⁶⁾. Cette volatilité est très nette au rouge clair ^(109 et 111); dans le vide, elle se produit déjà à 292° (Demarcay ⁽¹¹³⁾). Le produit distillé se présente sous forme d'une masse compacte d'un blanc rougeâtre ⁽¹¹⁴⁾; sa vapeur incandescente est d'un bleu légèrement verdâtre ⁽¹¹⁵⁾. La température d'ébullition du métal est très élevée. Carnelley et William donnent 1090-1600 ⁽¹¹⁷⁾, chiffres qu'il faut vraisemblablement rectifier (1490 ou 1590-1600), puisque Biltz et Meyer ont constaté que l'ébullition ne se produisait pas encore à 1450 ⁽¹¹⁸⁾, [voyez aussi Krafft ^(118 a)]. Pour la volatilisation sous l'influence des décharges électriques, voyez Wright ⁽¹²⁰⁾.

Le bismuth est un métal lourd; $D = 9,823$ ^(119 et 121-122). Au moment de sa fusion, il se contracte d'une façon notable: si, dans un long tube de verre, on aspire du bismuth fondu, il arrive fréquemment qu'au moment de la prise en masse, le tube soit brisé ⁽¹²⁴⁾. Le phénomène n'est pas dû à la présence d'impuretés dans le métal, comme le croyaient certains auteurs ⁽¹²⁵⁾. D'après Chandler, Roberts et Wrighton la densité du métal fondu est de 10,055 (pour Bi solide 9,82). [Comparer Playfair et Joule ⁽¹²⁵⁾]. Si l'on refroidit très rapidement le métal en fusion, la densité, observée après refroidissement, est plus faible que celle du métal cristallisé. Deville ⁽¹²⁶⁾ a trouvé ainsi 9,677 au lieu de 9,955 (densité observée pour le bismuth cristallisé) Le métal fondu présente du reste une densité anormale: cette densité est maxima au voisinage de 270 (Lüdeking) ^(127 et 129 à 133).

La densité de vapeur du bismuth entre 1600 et 1700° est de 11,985 (calculée pour Bi, 7,2; pour Bi², 14,4) ⁽¹¹⁸⁾. La densité du métal distillé est de 9,78145 entre 4 et 20° ⁽¹¹⁴⁾.

D'après Spring ^(134 et 135), en soumettant à une pression de 6000 atmosphères du bismuth en poudre, on obtient un bloc identique à ceux obtenus par fusion et qui montre, lorsqu'on le casse, la cassure cristalline

An. Ch. Ph. (2)-2-291-1816. — ⁽¹⁰⁷⁾ RUDBERG. Jahresb. 1847-1848. — ⁽¹⁰⁸⁾ ERMAN. An. Ph. Chem. Pogg. 20-283-1850. — ⁽¹⁰⁹⁾ RIEMSDYK. Chem. N. 20-52-1869. — ⁽¹¹¹⁾ SCHÜLLER. Jahresb. 1550-1884. — ⁽¹¹²⁾ LÜDEKING. N. Rd. 4-244. — ⁽¹¹³⁾ DEMARÇAY. C. R. 95-185-1882. — ⁽¹¹⁴⁾ KARLBAUM, ROTH et SIEDLER. Z. anorg. Chem. 29-292-1902. — ⁽¹¹⁵⁾ DUDLEY. Am. Chem. J. 14-185-1892. — ⁽¹¹⁶⁾ CHAUDET. An. Ch. Ph. (2)-9-597-1818. — ⁽¹¹⁷⁾ CARNELLEY et WILLIAM. J. Chem. Soc. 35-563-1879. — ⁽¹¹⁸⁾ BILTZ et MEYER. Ber. Chem. Gesell. 22-725-1889. — ^(118 a) KRAFFT. Ber. Chem. Gesell. 36-1690-1903. — ⁽¹¹⁹⁾ POUCHET. An. Ch. 27-99-1798. — ⁽¹²⁰⁾ WRIGHT. Am. J. Sc. (5)-13-49-1877. — ⁽¹²¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 110-425-1860. — ⁽¹²²⁾ CHANDLER, ROBERTS et WRIGHTON. An. Ch. Ph. (5)-30-275-1885. — ⁽¹²³⁾ PLAYFAIR et JOULE. Mém. Chem. Soc. 3-57-1846. — ⁽¹²⁴⁾ BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 522-1874. — ⁽¹²⁵⁾ ROSE. J. prakt. Chem. 66-189-1855. — ⁽¹²⁶⁾ DEVILLE. C. R. 40-769-1855. — ⁽¹²⁷⁾ LÜDEKING. An. Ph. Chem. Wiedm. 34-21-1888. — ⁽¹²⁸⁾ VINCENFINI. An. Ph. Chem. Wiedm. B. 11-230-1887. — ⁽¹²⁹⁾ MARX. Chem. Centr. Bl. 451-1878. — ⁽¹³⁰⁾ TRIBE. J. Chem. Soc. 21-71-1868. — ⁽¹³²⁾ KAYSER. Ber. Chem. Gesell. 2-509-1869. — ⁽¹³³⁾ TOEPLER. An. Ph. Chem. Wiedm. 53-345. — ⁽¹³⁴⁾ SPRING. An. Ch. Ph. (5)-22-184-1881. — ⁽¹³⁵⁾ JANNEZAZ. B. Soc. Ch. 41-113-

du métal fondu. Quoique ces expériences aient été discutées par Jannetaz ⁽¹³⁵⁾ [comparer Friedel ⁽¹³⁷⁾], le bismuth ainsi obtenu paraît avoir une densité d'autant plus faible que la pression à laquelle il a été soumis est plus considérable.

Voici les chiffres rapportés par Scheerer et Marchand ⁽¹³⁶⁾ :

Pression ordinaire.	50 000 kilogrammes.	75 000 kilogrammes,	100 000 kilogrammes.
D = 9,783	9,779	9,675	9,556

Le coefficient de dilatation au voisinage de 40° est de 0,00001621 suivant l'axe et de 0,00001208 perpendiculairement à l'axe (Fizeau) ⁽¹³⁷⁾ et ⁽¹³⁸⁾ et ⁽¹³⁹⁻¹⁴⁰⁾. La chaleur spécifique entre 20 et 48° est, d'après Regnault, 0,05084 ⁽¹⁰⁸⁾ et ^(141 à 143); d'après Kopp, 0,0505 : les déterminations de Kahlbaum, Roth et Siedler sur le bismuth distillé ont donné le même nombre 0,05055 ⁽¹¹⁴⁾.

La conductibilité du bismuth pour la chaleur et l'électricité est faible. En supposant la conductibilité de l'argent égale à 100, la conductibilité calorifique est de 1,8, la conductibilité électrique de 1,19 ^(144 à 147). D'après Jannetaz ⁽¹⁴⁸⁾, la conductibilité pour la chaleur est plus grande dans la direction normale à l'axe que dans la direction parallèle à l'axe. Matteucci ⁽¹⁴⁹⁾, bien avant ce savant, avait signalé le phénomène, non seulement pour la conductibilité calorifique, mais aussi pour la conductibilité électrique. [Comparer Perrot ^(147 a)].

Le bismuth est diamagnétique (Becquerel) ⁽¹⁵⁰⁾. Voyez aussi pour les propriétés magnétiques du bismuth et pour le phénomène de Hall ^(151 à 159); pour le spectre du bismuth ^(160 à 165 a).

Verneuil ^(166 a) a reconnu que la présence de quelques dix-millièmes de bismuth dans le sulfure de calcium coïncidait avec un maximum de phosphorescence de ce corps.

Propriétés chimiques. — Le bismuth ne se combine pas à

1884. — ⁽¹³⁶⁾ MARCHAND et SCHEERER. *J. prakt. Chem.* **27**-195-1842. — ⁽¹³⁷⁾ FRIEDEL. *B. Soc. Ch.* **40**-526-1885. — ⁽¹³⁸⁾ SPRING. *B. Soc. Ch.* **40**-525-1885. — ⁽¹³⁹⁾ KOPP. *An. Ch. Ph.* (5)-**34**-539-1852. — ⁽¹⁴⁰⁾ FIZEAU. *C. R.* **68**-1125-1869. — ⁽¹⁴¹⁾ KOPP. *An. Chem. Pharm. Lieb. suppl.* **3**-290-(1864-65). — ⁽¹⁴²⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**73**-5-1840. — ⁽¹⁴³⁾ BRËE. *Acad. Bruxelles. Mém. couronné.* **27**-1-1856. — ⁽¹⁴⁴⁾ WIEDEWANN et FRANZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* **89**-1-1853. — ⁽¹⁴⁵⁾ LENZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* **44**-346-1858. — ⁽¹⁴⁶⁾ MATHIESSEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **103**-428-1858. — ⁽¹⁴⁷⁾ MATHIESSEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **115**-381-1862. — ^(147 a) PERROT. *C. R.* **136**-1246-1905. — ⁽¹⁴⁸⁾ JANNETAZ. *An. Ch. Ph.* (4)-**29**-39-1875. — ⁽¹⁴⁹⁾ MATTEUCCI. *An. Ch. Ph.* (5)-**43**-467-1855; *C. R.* **40**-541 et 913-1855; **42**-1155-1856. — ⁽¹⁵⁰⁾ BECQUEREL. *An. Ch. Ph.* (5)-**12**-41-1877. — ⁽¹⁵¹⁾ FARADAY. *Ph. Mag.* (3)-**35**-75-1849. — ⁽¹⁵²⁾ FARADAY. *An. Ph. Chem.* [Pogg. **70**-37-1847. — ⁽¹⁵³⁾ BECQUEREL. *An. Ch. Ph.* (5)-**44**-925-1855. — ⁽¹⁵⁴⁾ HURION. *C. R.* **98**-1257-1884. — ⁽¹⁵⁵⁾ LEDUC. *J. Phys.* (2)-**3**-133-1884. — ⁽¹⁵⁶⁾ RIGHI. *J. Phys.* (2)-**2**-512-1885 et **3**-127-1884. — ⁽¹⁵⁷⁾ CHRISTIE. *An. Ph. Chem. Pogg.* **103**-577-1858. — ⁽¹⁵⁸⁾ ST. MEYER. *An. Ph. Chem. Wiedm.* **68**-324-1890. — ⁽¹⁵⁹⁾ MATTEUCCI. *An. Ch. Ph.* (5)-**56**-190-1859. — ⁽¹⁶⁰⁾ THALEN. *An. Ch. Ph.* (4)-**18**-255-1869. — ⁽¹⁶¹⁾ MASCART. *An. Scient. de l'École normale* **1**-219-1864. — ⁽¹⁶²⁾ GOUY. *An. Ch. Ph.* (5)-**18**-100-1879. — ⁽¹⁶³⁾ HARTLEY. *Chem. N.* **67**-279-1893. — ⁽¹⁶⁴⁾ BECQUEREL. *C. R.* **99**-374-1884. — ⁽¹⁶⁵⁾ VAN AUBEL. *Z. ph. Chem.* **30**-565-1899. — ^(165 a) L. LOWNDS. *An. Ph. Chem.* (4)-**6**-146-1901. — ⁽¹⁶⁶⁾ MEURER. *Ar. der Pharm.* (2)-**36**-33-1831. — ^(166 a) VERNEUIL. *C. R.* **103**-600-

l'hydrogène. Même l'hydrogène naissant n'est pas susceptible de fournir d'hydrure, comme il le fait avec l'antimoine et l'arsenic ⁽¹⁶⁶⁻¹⁶⁷⁾.

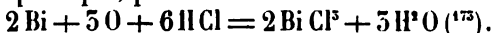
Les halogènes se combinent facilement au bismuth; le fluor ne l'attaque que superficiellement (Moissan); le chlore, lorsqu'il est bien sec, ne ternit le métal qu'après un contact prolongé ⁽¹⁶⁸⁾. Avec le chlore imparfaitement desséché, la combinaison a lieu le plus souvent avec dégagement de lumière. Il se combine au brome plus difficilement que ne le fait l'antimoine. Fondu avec l'iode, il se transforme en iodure.

Chauffé au contact de l'air, le bismuth se recouvre rapidement d'une couche grise de sous-oxyde (Thomson) ⁽¹⁶⁹⁾. A la température ordinaire, l'oxydation ne se produit que d'une façon très lente ⁽¹⁷⁰⁾ et donne naissance à une couche superficielle d'oxyde présentant souvent des irisations remarquables. En présence de l'eau, l'oxydation est plus facile; le métal se recouvre d'une couche d'oxyde hydraté bien cristallisé ⁽¹⁷¹⁾.

L'ozone, suivant Schönbein, fournit de l'acide bismuthique ⁽¹⁷¹⁾.

Avec le soufre, le sélénium ⁽¹⁷²⁾ et aussi le tellure, la combinaison se produit aisément par fusion des deux constituants. D'après Spring, la combinaison prend naissance avec le soufre par simple compression du mélange. Ni le phosphore, ni l'azote ne se combinent au bismuth [Pelletier ⁽¹⁷³⁾, Vigier ⁽¹⁷⁴⁾]. Le bismuth ne dissout pas le carbone (Moissan) ^(174 a). Vigouroux, en opérant entre des limites de température très étendues, n'a pu réaliser directement la combinaison avec le silicium ⁽¹⁷⁵⁾.

L'acide chlorhydrique liquéfié ne le dissout pas [comparer Heintz ⁽¹⁷⁷⁾]: après un contact de 3 jours le métal a conservé tout son brillant (Gore) ⁽¹⁷⁶⁾. Avec l'hydracide dissous, la dissolution ne s'effectue qu'en présence de l'oxygène atmosphérique, par suite de la réaction



La vapeur d'eau est décomposée au rouge blanc (Regnault) ⁽¹⁸⁰⁾.

L'acide sulfureux en solution n'attaque que difficilement le bismuth avec formation de trace de sulfure ⁽¹⁷⁹⁾. L'acide sulfurique concentré et froid le dissout à peine, mais à chaud l'attaque est assez facile et donne du sulfate de bismuth et de l'anhydride sulfureux.

L'ammoniaque liquide, de même que l'ammoniaque dissous ou gazeux, est sans action. [Voyez entre autres : Gore ⁽¹⁸¹⁾].

Le bismuth est passif dans l'acide azotique de densité 1,54. Cette passivité paraît être due au peu de solubilité du nitrate, formé au début, dans l'acide azotique concentré. Avec l'acide de densité 1,40, l'attaque se

1886. — ⁽¹⁶⁷⁾ SCHLOSSBERGER et FRESenius. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **54**-414-1844. — ⁽¹⁶⁸⁾ COWPER. *Chem. N.* **47**-70-1885; *J. Chem. Soc.* **63**-154-1805. — ⁽¹⁶⁹⁾ THOMSON. *Proc. Glasgow. Ph. Soc.* **4**(1841-42). — ⁽¹⁷⁰⁾ PATERA. *Polyt. J. Dingler* **153**-425-1859. — ⁽¹⁷¹⁾ SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* **93**-50-1864. — ⁽¹⁷²⁾ SHERPENBERG. *Chem. Centr. Bl.* **643**-1889. — ⁽¹⁷³⁾ PELLETIER. *An. Ch.* (1)-**13**-130-1792. — ⁽¹⁷⁴⁾ VIGIER. *B. Soc. Chim.* **5**-1861. — ^(174 a) MOISSAN. *C. R.* **122**-1462-1896. — ⁽¹⁷⁵⁾ VIGOUROUX. *An. Ch. Ph.* (7)-**12**-155-1897. — ⁽¹⁷⁶⁾ GORE. *Ph. Mag.* (4)-**29**-546-1885. — ⁽¹⁷⁷⁾ HEINTZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* **63**-39-1844. — ⁽¹⁷⁸⁾ DITTE et METZNER. *An. Ch. Ph.* (6)-**29**-589-1893; *C. R.* **115**-1505-1892. — ⁽¹⁷⁹⁾ GEITNER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **129**-350-1864. — ⁽¹⁸⁰⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**62**-349-1856. — ⁽¹⁸¹⁾ GORE. *Proc. T. Roy.*

produit déjà très bien, en même temps que le métal se recouvre d'une pellicule noirâtre qui ne serait autre, d'après certains auteurs, que du carbone non oxydé (impuretés du bismuth) ⁽¹⁸²⁾. Si la dilution devient trop grande, l'attaque ne se produit plus (densité minima 1,108) ⁽¹⁸³⁻¹⁸⁴⁾. Avec un acide de concentration moyenne, la dissolution se fait avec une extrême violence.

Le sodammonium fournit du bismuthure de sodium BiNa^3 ⁽¹⁸⁵⁾. La combinaison prend du reste naissance directement en chauffant ensemble le mélange des constituants ⁽¹⁸⁶⁾. Les chlorures métalliques au maximum attaquent aussi dans des conditions convenables le bismuth métallique ⁽¹⁸⁸⁻¹⁸⁹⁾. Dès 1715, Poli avait observé la formation d'un beurre de bismuth en chauffant une partie de bismuth avec deux parties de bichlorure de mercure.

Modifications allotropiques. — Bismuth amorphe. — En chauffant du bismuth pur, cristallisé au rouge vif, dans un courant d'azote, on obtient des vapeurs verdâtres qui se condensent dans les parties froides, sous forme d'une poussière grisâtre amorphe dont le point de fusion est de 410° . Cette poudre amorphe renferme 0,4 d'oxygène pour 100 et est extrêmement sensible à l'action de tous les réactifs : $D = 9,485$. Nous devons faire remarquer ici que ces données paraissent sujettes à caution, car le bismuth cristallisé employé, supposé pur, fondait à 247° au lieu de 270° ⁽¹⁹⁰⁾.

Bismuth colloïdal. — Le bismuth colloïdal paraît prendre naissance dans l'action du chlorure stanneux sur les sels de bismuth, en liqueur alcaline, dans des conditions déterminées. Toutefois, comme les travaux à ce sujet sont fort nombreux et que la plupart d'entre eux ont pour but principal des discussions sans cesse renouvelées sur l'existence ou la non-existence du protoxyde de bismuth, Bi^2O^3 , et même d'une façon générale des composés halogènes du type Bi^2X^4 , nous renverrons, pour la bibliographie, au sous-oxyde (voyez aussi ci-dessous). D'après Vanino, le bismuth colloïdal s'obtient en décomposant 2 grammes de tartrate de bismuth dissous dans 600 cc. d'une solution de tartrate de potasse renfermant un excès d'acide tartrique et ajoutant 1 gr. 5 de chlorure d'étain (SnCl^2) dissous dans la potasse ^(191 et 191 b).

Bismuth pyrophorique. — Thibault a obtenu du bismuth pyrophorique en décomposant, dans le vide, en tube scellé, vers 550° , du melate de bismuth; on prépare ainsi une poudre noire formée de carbone et de bismuth très divisée, qui, traitée dans le tube même où elle a été préparée, n'est attaquée que très lentement par l'acide chlorhydrique et très vivement par l'acide azotique. Projetée dans l'air, elle s'enflamme spon-

Soc. 24-140-1875. — ⁽¹⁸²⁾ HELDT. J. prakt. Chem. 90-261-1865. — ⁽¹⁸³⁾ MONTEMARTINI. Gazzet. ch. ital. (1)-22-384-1892. — ⁽¹⁸⁴⁾ MILLON. C. R. 14-905-1842. — ⁽¹⁸⁵⁾ JOANNIS. C. R. 14-585-1892. — ⁽¹⁸⁶⁾ LEBEAU. C. R. 130-504-1900. — ⁽¹⁸⁷⁾ SPRING. B. Soc. Ch. 39-644-1883. — ⁽¹⁸⁸⁾ POLI. Mém. Ac. 40-1713. — ⁽¹⁸⁹⁾ SCHELD. Chem. Centr. Bl. 1166-1888. — ⁽¹⁹⁰⁾ HERARD. C. R. 108-293-1889. — ⁽¹⁹¹⁾ VANINO. Pharm. Centr. Halle 40-276-1899. — ^(191 a) THIBAUT. B. Soc. Chim. (3)-34-136-1904. — ^(191 b) Pharmaz. Zeit. 48-594-1905. —

[V. THOMAS.]

tanément en donnant d'épaisses fumées jaunes dues à la formation d'oxyde de bismuth^(191 a).

Caractères et analyses. — Le bismuth semble former deux séries de sels distincts, correspondant aux deux oxydes, Bi^2O^2 et Bi^2O^3 (sels de protoxyde et de sesquioxyde).

Les seuls composés que l'on connaisse correspondant au protoxyde Bi^2O^2 , sont le bichlorure, le bibromure, le biiodure et le sulfure Bi^2S^2 . Que ces composés représentent des composés bien définis, ou seulement des dissolutions de bismuth dans les composés du type Bi X^3 , leur histoire analytique peut se résumer en quelques mots : ils ne sont pas stables et, en toutes circonstances, action de l'eau, des acides, des alcalis, action de la chaleur, ils tendent à se dédoubler en bismuth métallique et composé appartenant à la série Bi X^3 . Au point de vue analytique, ils sont complètement assimilables à des mélanges.

Les sels correspondant à l'oxyde Bi^2O^3 sont stables et caractérisés par leur facile dissociation au contact de l'eau. Cette facile dissociation a pour résultat la mise en liberté d'acide et la formation de sels basiques définis. Le produit brut de décomposition d'un sel par l'eau est, dans la plupart des cas, un mélange de plusieurs composés définis par suite de ce seul fait que la dissociation se trouve entravée par l'acide produit dès le début de la décomposition. Aussi ne doit-on pas s'étonner que l'analyse de tels précipités ait conduit à des compositions extrêmement variées.

Contrairement à ce qui se produit avec les sels d'antimoine, l'acide tartrique n'empêche pas la dissociation des sels de bismuth.

La méthode la plus sensible pour la recherche du bismuth est basée sur la formation de sous-oxyde (ou de bismuth colloïdal) qu'on observe en traitant les solutions de bismuth par un sel stanneux. Le mieux est de préparer une solution alcaline (KOH) renfermant 12 grammes d'acide tartrique et 4 grammes de SnCl^2 hydraté. A la liqueur dans laquelle on doit rechercher le bismuth, on ajoute successivement de l'acide tartrique en excès, de la potasse et de la liqueur de chlorure stanneux. Le précipité ou la coloration noire ainsi obtenue permet de retrouver 1 partie de bismuth dans 20 000 parties d'eau⁽¹⁹²⁻¹⁹³⁾.

La transformation en iodure par voie sèche est d'une bonne sensibilité : on chauffe la substance en poudre avec de l'iodure de potassium et du soufre sur le charbon. Il se produit un enduit d'iodure de bismuth d'un rouge écarlate⁽¹⁹⁴⁻¹⁹⁵⁾. Un grand nombre de réducteurs permettent de séparer le bismuth à l'état métallique de ses solutions acides ou alcalines. En solutions acides, on peut employer certains métaux tels que le magnésium^(195 a-196), le zinc, le cadmium, le fer, l'étain, le cuivre^(205 et 197) ou certains corps tels que l'acide hypophosphoreux^(200-201 et 198).

⁽¹⁹²⁾ VITALI. *Boll. Chim. Farm.* **38**-665-1899. — ⁽¹⁹³⁾ *Muir. Chem. N.* **35**-176-1877; *J. Soc. Chem.* **32**-45-1877. — ⁽¹⁹⁴⁾ KOBELL. *Z. anal. Chem.* **11**-511-1872. — ⁽¹⁹⁵⁾ WARWINSKY. *Jahrb. Chem. Ph. Schweig.* **N. 40**-158-1875. — ^(195 a) COMMAILLE. *C. R.* **63**-356-1866. — ⁽¹⁹⁶⁾ SEBERT et SCHMIDT. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **267**-218-1892. — ⁽¹⁹⁷⁾ FISCHER. *An. Ph. Chem.*

En solution alcaline, la formaldéhyde donne de bons résultats ⁽²⁰³⁾.

D'après Field, l'iodure de plomb peut servir à décéler des traces de bismuth : si l'on ajoute de l'iodure de potassium à une solution renfermant un sel de plomb et une très petite quantité de bismuth, l'iodure de plomb se précipite avec une couleur beaucoup plus foncée que l'iodure ordinaire ⁽²⁰²⁾.

Une autre réaction très sensible pour la recherche du bismuth est basée sur la fluorescence que certains de ses sels, le sulfate par exemple, communiquent à un grand nombre de corps sous l'influence de l'effluve électrique. [Voy. Lecoq de Boisbaudran ⁽²⁰⁴⁾.]

Mentionnons encore les réactions observées avec les principaux réactifs :

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate d'oxyde, insoluble dans l'acide tartrique. Chauffé au contact de la solution, il se déshydrate en devenant jaune et cristallisé.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc volumineux de carbonate basique, insoluble dans un excès de réactif, insoluble aussi dans le cyanure de potassium.

Carbonate de baryte. — Précipitation de carbonate basique à froid ; tout le bismuth est précipité après un contact suffisant.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate, presque insoluble dans l'acide azotique étendu.

Bichromate de potassium. — Précipité jaune, facilement soluble dans l'acide azotique étendu, insoluble dans la potasse.

Iodure de potassium. — Précipité brunâtre, soluble dans un excès de réactif en rouge brun. — En se plaçant dans des conditions particulières, cette réaction est très sensible. Stone a pu ainsi décéler 0 gr. 00001 de bismuth dans 10 centimètres cubes de solution ⁽²⁰⁵⁾.

Hydrogène sulfuré et sulfures alcalins. — Précipité noir de sulfure, insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure de potassium. L'acide azotique bouillant le décompose facilement.

Les solutions fortement acides ne précipitent par l'hydrogène sulfuré qu'après dilution.

L'hyposulfite de soude à chaud et en présence de l'acide chlorhydrique précipite tout le bismuth à l'état de sulfure ⁽²⁰⁷⁾.

Au chalumeau, les sels de bismuth, mêlés à de la soude ou à du cyanure de potassium, se réduisent, en flamme réductrice, avec formation de grains de bismuth cassants, en même temps que se produit sur le charbon un léger enduit d'oxyde, orangé à chaud, jaune à froid.

Pogg. 8-407-1826. — ⁽¹⁹⁶⁾ VANINO. Ber. Chem. Gesell. 30-2001-1897. — ⁽¹⁹⁹⁾ ROUSSIN. J. Pharm. Ch. (4)-3-413-1866. — ⁽²⁰⁰⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 265-55-1891. — ⁽²⁰¹⁾ MUTHMANN et MAWROW. Z. anorg. Chem. 13-200-1896. — ⁽²⁰²⁾ FIELD. Chem. N. 35-176-1877. — ⁽²⁰³⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 31-1303-1898. — ⁽²⁰⁴⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 103-629 et 1064-1880 ; 104-1680-1887 ; 105-45 et 206-1887. — ⁽²⁰⁵⁾ REINSCH. J. prakt. Chem. 24-248-1841. — ⁽²⁰⁶⁾ STONE. J. Soc. chem. Ind. 6-416-1887. — ⁽²⁰⁷⁾ VOHL.

La recherche particulière du bismuth en présence de différents métaux a été poursuivie par nombre de savants (²⁰⁶ à ²¹⁴).

Au point de vue quantitatif, la méthode la plus employée consiste à peser le bismuth sous forme d'oxyde en le précipitant à l'état de sulfure (²¹⁵), de carbonate ou d'oxyde. Plus rarement on le dose sous forme de chromate, d'arséniate (²¹⁶), d'oxychlorure ou de nitrate basique (²¹⁷). La précipitation et la pesée sous forme de bismuth métallique donnent aussi de bons résultats; comme agent de réduction, on doit employer de préférence l'acide hypophosphoreux (²⁰¹) en milieu acide, ou la formaldéhyde en milieu alcalin (¹⁰⁰). Récemment Rupp a proposé la précipitation sous forme d'iodate.

Le dosage électrolytique du bismuth est assez facile (²¹⁸ à ²²¹, ^{221 a, b, c}).

Pour le dosage volumétrique, on peut employer la précipitation par un excès de liqueur titrée de chromate ou la précipitation par un excès de liqueur titrée d'oxalate de potassium (²²² à ²²⁶). Tout le bismuth est précipité: on titre l'excès de liqueur ajoutée. On peut encore employer la précipitation à l'état d'arséniate ou de phosphate avec titrage de l'excès d'acide employé par la liqueur d'urane (²²⁷⁻²²⁹). D'après Reichard, on arriverait aussi à de bons résultats en transformant le bismuth en anhydride bismuthique Bi^2O^3 , qu'on réduit par un excès d'une liqueur d'acide arsénieux titrée. L'excès d'acide employé est ensuite déterminé au permanganate (²³⁰).

Les autres méthodes ont été indiquées par Rose (²³¹) et par Buisson et Ferray (²³²).

Poids atomique. — La première bonne détermination est celle de Schneider (²³⁶ et ²⁴³⁻²⁴⁴).

H = 1 O = 15,96	AUTEUR.	DATE.	NATURE DE LA DÉTERMINATION.
207,995	Schneider (²³⁶).	1851	Transformation de Bi en Bi^2O^3 .
210,07	Dumas (²³⁷).	1859	Analyse de BiCl^3 .
211,58	Muir (²³⁸).	1881	Analyse gravimétrique de BiCl^3 .
209,35	Id.	1881	— volumétrique de BiCl^3 .
207,33	Löwe (²³⁹).	»	Transformation de Bi en Bi^2O^3 .
208,38	Classen (²⁴⁰).	1890	Id.
208,16	Marignac (²⁴¹).	1884	Transformation de Bi^2O^3 en sulfate.
207,53	Schneider (²⁴²).	1894	Transformation de Bi en Bi^2O^3 .
207,90	Adie (^{242 a}).	1905	Analyse de BiCl^3 .

An. Chem. Pharm. Lieb. **96**-241-1855. — (²⁰⁶) ILES. Chem. N. **34**-16-1876. — (²⁰⁹) CHAPMAN. Ph. Mag. (5)-**2**-459-1876. — (²¹⁰) CORNWALL. Chem. N. **26**-150-1872. — (²¹¹) GUYARD. C. R. **97**-675-1884. — (²¹²) LÉGER. B. Soc. Ch. (2)-**50**-91-1886. — (²¹³) BERTRAND. C. R. **83**-854-1877. — (²¹⁴) POLLACI. Pharm. Post. **31**-509-1898; Gazzet. ch. ital. (1)-**28**-391-1898. — (²¹⁵) LÖWE. J. prakt. Chem. (1)-**77**-75-1859. — (²¹⁶) SALKOWSKY. J. prakt. Chem. **104**-172-1868. — (²¹⁷) LÖWE. J. prakt. Chem. **74**-341-1858. — (²¹⁸) RICHE. An. Ch. Ph. (5)-**13**-525-1878. — (²¹⁹) BALACHOWSKY. C. R. **431**-179-1900. — (²²⁰) THOMAS et SMITH. Am. Chem. J. **5**-

Valence. — Le bismuth est en général trivalent; mais sa pentavalence est aussi certaine que celle de l'antimoine, par suite de l'existence de combinaisons organiques telles que $\text{Bi Br}^2(\text{CH}^3)^5$ ⁽²²⁵⁾.

Applications. — Le bismuth est un métal cher, ce qui limite ses applications. La majeure partie est utilisée pour la préparation du sous-nitrate de bisbismuth, employé en quantité toujours croissante en thérapeutique. De petites quantités de métal sont employées pour la préparation de différents alliages industriels et pour la construction des piles thermo-électriques. On l'a préconisé pour recouvrir électrolytiquement la surface des métaux facilement oxydables, le cuivre par exemple.

Bismuth radioactif (Polonium). — Sous le nom de polonium, P. Curie et Mme S. Curie ont décrit une substance radioactive se rapprochant par ses propriétés du bismuth (bismuth radioactif). Les propriétés de cette substance, peu connue du reste, sont, d'une façon générale, les mêmes que celle du radium auquel nous renvoyons ^(534 à 539).

P. Curie et Mme S. Curie l'ont isolé sous forme de sulfure dans le traitement de la pechblende par les acides. La dissolution obtenue, traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit un précipité radio-actif renfermant du plomb, du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine; le thorium et l'uranium restant en solution. Pour enrichir le précipité en substance radioactive, on épuise par le sulfhydrate d'ammoniaque (séparation de l'antimoine et de l'arsenic). La partie insoluble est alors dissoute dans l'acide azotique et la solution débarrassée du plomb par l'acide sulfurique. Le sulfate précipité entraîne mécaniquement de la substance radioactive dont on peut le débarrasser en grande partie par des lavages à l'acide sulfurique étendu. La matière radioactive se trouve du reste presque entièrement en solution avec le cuivre et le bismuth, et comme ce dernier peut en être précipité complètement par addition d'ammoniaque, la séparation du bismuth et de la substance radioactive ne peut être faite; cependant on peut effectuer un enrichissement de la matière, soit en dissolvant les sulfures dans l'acide azotique et précipitant par l'eau, soit en chauffant les sulfures dans le vide vers 700°. Dans le premier cas, les parties les plus

114-1885. — ⁽²²¹⁾ SMITH et KNERR. Am. Chem. J. **8**-206-1886. — ^(221 a) LICKOW. Z. anal. Chem. **26**-9-1887. — ^(221 b) MOORE. Chem. N. **53**-209-1886. — ^(221 c) REICHERT. Z. angew. Chem. **5**-199-1892. — ^(221 d) KALLOSK. Chem. N. **81**-271-1900. — ⁽²²²⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **31**-658-1877. — ⁽²²³⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **29**-483-1876. — ⁽²²⁴⁾ REISS. Ber. Chem. Gesell. **14**-1172-1881. — ⁽²²⁵⁾ MUIR et ROBS. J. Soc. Chem. **41**-1-1882. — ⁽²²⁶⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **33**-70-1878. — ⁽²²⁷⁾ KUMARA. Ber. Chem. Gesell. **13**-959-1880. — ⁽²²⁸⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **32**-674-1877. — ⁽²²⁹⁾ CHANCEL. C. R. **50**-410-1860. — ⁽²³⁰⁾ REICHARD. Z. anal. Chem. **38**-100-1890. — ⁽²³¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-104-1854. — ⁽²³²⁾ BEISSON et FERRAY. B. Soc. Ch. (2)-**20**-504-1875. — ⁽²³³⁾ LAGERHELM. An. Ch. (1)-**94**-161-1815. — ⁽²³⁶⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-505-1851. — ⁽²³⁷⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-**55**-176-1859. — ⁽²³⁸⁾ MUIR. Chem. N. **44**-256-1881. — ⁽²³⁹⁾ LÖWE. Z. anal. Chem. **22**-498-1883. — ⁽²⁴⁰⁾ CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **23**-958-1890. — ⁽²⁴¹⁾ MARIENAC. Ar. Sc. ph. nat. (3)-**10**-5 et 195-1885. — ⁽²⁴²⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-**50**-461-1894. — ^(243 a) ADIE. Proc. Camb. Phil. Soc. (5)-**12**-179-1905. — ^(243 b) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-**42**-555-1890. — ⁽²⁴⁴⁾ BAYLEY. J. Chem. Soc. **51**-676-1887. — ⁽²⁴⁵⁾ MICHELIS. Ber. Chem. Gesell. **20**-52-1887. — ^(245 a) DE-

[V. THOMAS.]

solubles dans l'acide azotique sont les moins actives, et de ces solutions azotiques les premières portions, précipitées par l'eau, renferment une plus grande quantité de corps radioactif. Dans le deuxième cas, le sulfure de bismuth reste dans les parties les plus chaudes, tandis que le sulfure radioactif se dépose dans les parties qui se trouvent chauffées vers 250-500°.

On peut pousser l'enrichissement de la substance jusqu'à l'obtention d'une matière possédant environ 800 fois l'activité de l'uranium.

Les recherches récentes tendent à faire admettre dans le bismuth radioactif la présence d'un métal particulier (polonium). Marckwald, en électrolysant une solution de chlorure actif, a pu constater que la partie active se déposait la première. En abandonnant par exemple une solution chlorhydrique d'oxychlorure pendant 2 jours en présence d'un bâton de bismuth, on obtient sur ce dernier un enduit noir qui, lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool, se montre excessivement actif. Pour 8 gr. d'oxychlorure, on obtient un dépôt d'environ 0^{gr},5, ce qui correspondrait à une teneur de 1 gr. environ par tonne de pechblende.

Les radiations émises par ce polonium déchargent l'électroscope et sont arrêtées par les moindres obstacles (une feuille de papier par exemple), ce qui les distingue de celles émises par le radium. Les propriétés chimiques (sauf la précipitation par le bismuth) sont celles du bismuth ordinaire.

Les eaux-mères, d'où le polonium a été précipité par le bismuth, ne renferment plus que du bismuth totalement inactif.

D'après Debierne^(245a) le plomb radioactif d'Ihoffmann et Strauss et le radiotellure de Markwald seraient identiques au polonium.

FLUORURE DE BISMUTH BiF³

On ne connaît bien que le trifluorure qui a été obtenu par synthèse dans l'action du fluor sur le bismuth (Moissan)^(245b).

PRÉPARATION. — Par dissolution de l'hydrate d'oxyde de bismuth dans l'acide fluorhydrique et évaporation, on obtient une masse blanche de fluorhydrate de fluorure BiF³. 5HF. Cette masse cristalline déliquescente perd de l'acide fluorhydrique sous l'influence de la chaleur et laisse un résidu de trifluorure anhydre.

On peut encore le préparer par calcination de l'oxyfluorure BiOF. 2HF ou par l'action du fluorure de potassium sur une solution de nitrate de bismuth.

PROPRIÉTÉS. — C'est le sel de bismuth halogéné le plus stable. Il constitue une poudre grise cristalline⁽²⁴⁶⁾, insoluble dans l'eau et inattaquable par elle, insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'ammoniac liquide D = 5,52. Il est fusible sans décomposition, inattaquable par les

BIERNE. C. R. 136-281-1904. — (245 b) MOISSAN. AN. CH. PH. (6)-247-1891. — (246) MUR,

vapeurs nitreuses, mais soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide azotique (^{246-247 a}). On peut le chauffer, sans l'altérer, avec du soufre.

Fluorhydrate de fluorure de bismuth $\text{BiF}_3 \cdot 5\text{HF}$. — Il se forme en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide fluorhydrique en excès.

Par ébullition avec de l'eau, le sel se dédouble avec formation du composé $\text{BiOF} \cdot 2\text{HF}$; ce dernier corps perd du reste de l'acide fluorhydrique par lavage à l'eau et laisse finalement pour résidu l'oxyfluorure BiOF .

Pentafluorure de bismuth — L'acide bismuthique se dissout à froid sans dégagement sensible de gaz dans l'acide fluorhydrique avec formation probable de pentafluorure. La solution, versée dans un grand excès d'eau, se colore en rouge et finalement précipite de l'acide bismuthique inaltéré (Weinland et Lauenstein) (^{248 a}).

SOUS-CHLORURE DE BISMUTH (bichlorure) Bi^2Cl^4

Il a été successivement étudié par Schneider, Weber, Muir et V. Thomas (^{249 à 252}).

PRÉPARATION. — Schneider l'obtenait en chauffant longtemps à 250-250° un mélange de 1 partie de bismuth pour 2 parties de chlorure mercurique. Weber l'a préparé par réduction du trichlorure au moyen d'un grand nombre de corps tels que le bismuth, le phosphore, le zinc, l'étain, le mercure et l'argent; mais il est préférable, comme l'a indiqué ce savant, de le produire directement par l'action ménagée du chlore sur le bismuth chauffé au voisinage de son point de fusion. Dans ce cas, il est vrai, il est toujours mélangé avec le trichlorure formé en petite quantité, mais si l'on a soin de laisser refroidir la cornue où il s'est formé avant de la briser, on le trouve parfaitement rassemblé en un culot très lourd qu'on peut séparer aisément (V. Thomas).

PROPRIÉTÉS. — C'est une masse noire à cassure cristalline, qui ne fond pas même à 500°. Sous l'action du chlore, il donne du trichlorure. Chauffé, il se dédouble en bismuth et trichlorure. Cette décomposition se produit déjà à 500° (Schneider); mais, en même temps, une partie du bichlorure s'oxyde en donnant un mélange de BiOCl , de Bi^2O^3 et de bismuth [V. Thomas, Dehérain (²⁵³)].

L'eau le décompose d'après la formule :



Le peroxyde d'azote réagit en donnant, comme l'oxygène atmosphérique, un mélange complexe. Toutefois la réaction est ici plus nette, car l'attaque se produisant dès la température ordinaire, il ne se sublime pas

HOFFMEISTER et ROBS. J. Chem. Soc. 39-55-1881. — (²⁴⁷) GOTT et MUIR. J. Chem. Soc. 53-157-1888. — (^{247 a}) PULLERTON. Am. J. Sc. (5)-14-281-1877. — (²⁴⁸) GORZ. Proc. Roy. Soc. 24-140-1875. — (^{248 a}) WEINLAND et LAUENSTEIN. Z. anorg. Ch. 20-40-1899. — (²⁴⁹) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 96-190 et 494-1855. — (²⁵⁰) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 407-506-1859. — (²⁵¹) MUIR. J. Chem. Soc. 29-144. 1876. — (²⁵²) V. THOMAS. An. Ch. Ph. (7)-13-145-1898. — (^{252 a}) LIESEGANG. Ar. Wissenschaft Photographie 2-111. — (²⁵³) DEHÉRAIN. C.

de trichlorure (V. Thomas). Les alcalis fournissent, d'après Schneider, une poudre noire de protoxyde s'oxydant rapidement à l'air en devenant jaune; les acides étendus le décomposent en donnant des sels de sesquioxyde avec dépôt de métal.

TRICHLORURE DE BISMUTH $\text{BiCl}_3 = 514,85$ (Bi : 66,25; Cl. 33,77)

Il paraît avoir été préparé pour la première fois par Poli en 1715, en chauffant du bismuth avec du sublimé corrosif [comparer Boyle⁽²⁵⁴⁾].

PRÉPARATION. — Il se prépare en traitant le bismuth par un excès de chlore gazeux.

PROPRIÉTÉS. — En élevant suffisamment la température pendant la préparation, le chlorure de bismuth distille ou se sublime sous forme d'une masse cristalline brunissant à la lumière (Liesegang)^(252 a). La décoloration se produit ensuite à l'obscurité. PF. : 225-250° (Muir)⁽²⁵⁵⁾, PE. : 427-429° (Carnelley et William)⁽²⁵⁶⁾, 447° (Freyer et W. Meyer)⁽²⁵⁷⁾. La densité de vapeur est 11,55 (Jacquelain)⁽²⁵⁸⁾. Il est moyennement soluble dans l'ammoniac liquide⁽²⁴⁸⁾, soluble aussi dans l'acétone^(258 a).

Chauffé à l'air, le trichlorure se décompose avec formation d'oxychlorure BiOCl , en même temps que se sublime une partie du trichlorure inaltéré (Jacquelain). Les oxychlorures $\text{Bi}^{\text{III}}\text{Cl}^{\text{I}}\text{O}^{\text{II}}$ et $\text{Bi}^{\text{IV}}\text{Cl}^{\text{I}}\text{O}^{\text{III}}$, que Muir⁽²⁶⁰⁾ prétend avoir obtenus dans ces conditions, ne représentent vraisemblablement que des mélanges et non des composés définis (V. Thomas).

Chauffé dans un courant d'hydrogène, le trichlorure noircit avec formation de bichlorure (Muir)⁽²⁵¹⁾, contrairement aux données de Heintz⁽²⁶¹⁾. Le soufre donne le chlorosulfure BiSCl (Muir)⁽²⁶⁰⁾. L'eau ou la vapeur d'eau en excès décompose immédiatement le trichlorure avec formation de BiOCl ^(261-262 et 258-259). Ce composé est du reste le produit stable sur lequel on retombe toujours lorsqu'on fait réagir l'eau ou les oxydants sur le trichlorure. Ainsi réagissent l'anhydride sulfureux, la dichlorhydrine chromique et le peroxyde d'azote (V. Thomas).

En effectuant la décomposition par une petite quantité d'eau, la réaction est limitée. L'équilibre est atteint lorsque la liqueur renferme, dans un volume déterminé, une certaine quantité d'acide (comparer Azotate de bismuth). La dissociation est par suite empêchée ou retardée par addition d'acide chlorhydrique concentré. Les chlorures métalliques, le chlorure de sodium par exemple, agissent de même [Causse⁽²⁶³⁾, Eidmann^(258 a)]. L'acide azotique le dissout en le transformant en nitrate (Schlesinger)⁽²⁶⁴⁾.

L'hydrogène sulfuré réagit sur le trichlorure de bismuth par voie

R. 54-724-1862. — ⁽²⁵⁴⁾ BOYLE, Roscoe Shorlemmer Treatise of chem. — ⁽²⁵⁵⁾ MUIR, Chem. N. 32-277-1875. — ⁽²⁵⁶⁾ CARNELLEY et WILLIAM, J. Chem. Soc. 33-281-1878. — ⁽²⁵⁷⁾ FREYER et W. MEYER, Z. anorg. Chem. 2-1-1892. — ⁽²⁵⁸⁾ JACQUELAIN, An. Ch. Ph. (2)-66-115-1857. — ^(258 a) EIDMANN, Dissert. inaug., Giessen, 1899. — ⁽²⁵⁹⁾ HEINTZ, An. Ph. Chem. Pogg. 63-71-1844. — ⁽²⁶⁰⁾ MUIR, Chem. N. 35-216-1877. — ⁽²⁶¹⁾ MAC IVOR, Chem. N. 32-229-1875. — ⁽²⁶²⁾ MERZ et WEITR, Ber. ch. Gesell. 13-210-1880. — ⁽²⁶³⁾ CAUSSE, C. R. 112-1220; 113-547-1891. —

sèche, avec formation de BiSCl ⁽²⁶⁵⁻²⁶⁶⁾. L'attaque se produit déjà à la température ordinaire. Le pentasulfure de phosphore P^2S^5 fournit du thiophosphate PS^4Bi ⁽²⁶⁷⁾. Les solutions de trichlorure de bismuth, abandonnées dans une atmosphère de phosphure gazeux, donnent un précipité noir renfermant pour 1 atome de bismuth, 1 atome de phosphore et une petite quantité de chlore. Par voie sèche, l'attaque se produit vers 100° , on obtient un dégagement d'acide chlorhydrique et un résidu noirâtre consistant vraisemblablement en phosphure de bismuth [Cavazzi ^(266 a), ^(267 a)].

Le chlorure de bismuth donne, avec les sels alcalins, un certain nombre de chlorures doubles.

Action sur les composés organiques. — Le chlorure BiCl^3 réagit sur les carbures d'hydrogène à la façon du chlorure ferrique. Un grand nombre de carbures, à température appropriée, le dissolvent sans décomposition et l'abandonnent par refroidissement bien cristallisé. Mais si la température dépasse une certaine limite, il est réduit avec formation de dichlorure. Il est susceptible, par suite, de se comporter comme un porteur d'halogène, mais son activité est faible. Dans un certain nombre de cas, il peut servir d'agent de condensation; avec le chlorure de benzyle par exemple, à température peu élevée, il fournit un produit résineux tout à fait analogue à celui obtenu à partir du chlorure ferrique ou du chlorure d'aluminium (V. Thomas).

Hydrate de trichlorure de bismuth $\text{BiCl}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ (?). — Le trichlorure de bismuth donne un hydrate, d'après Arppe et Heintz ⁽²⁶⁸⁻²⁶⁹⁾.

Chlorhydrate de chlorure de bismuth. — Le chlorure de bismuth est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et susceptible de fournir un chlorhydrate de chlorure (Ditte) ⁽²⁷⁰⁾. Engel, en refroidissant à 0° une solution saturée, à 20° , de chlorure de bismuth et de gaz chlorhydrique, a obtenu de beaux cristaux stables de chlorhydrate $(\text{BiCl}^3)^2 \cdot \text{HCl} + 5\text{H}^2\text{O}$. Par évaporation, à froid, de cette solution chlorhydrique, il se dépose du chlorure de bismuth anhydre ⁽²⁷¹⁾.

Thermochimie : $\text{Bi} + \text{Cl}^2 = \text{BiCl}^3 + 24600^{\text{cal}}$.

$2\text{Bi} + 6\text{HCl} + 5\text{O} = 2\text{BiCl}^3, 3\text{H}^2\text{O} + 224200^{\text{cal}}$ [Ditte et Metzner ⁽¹⁷⁸⁾, Thomsen ^(268 a)].

Chlorures de bismuth ammoniacaux. — Ces composés ont été décrits par Dehérain et par Arppe ^(255 et 268). Ils s'obtiennent par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure anhydre légèrement chauffé. Le trichlorure se transforme en une masse rouge tachée de vert, tandis qu'une autre partie est volatilisée sous forme d'une troisième combinaison double.

Chlorure rouge $2\text{BiCl}^3 \cdot \text{AzH}^3$. — Cristaux que le gaz chlorhydrique

⁽²⁶⁴⁾ SCHLESINGER. *Büchner's Repert.* (2)-35-74-1844. — ⁽²⁶⁵⁾ SCHNEIDER. *An. Ph. Chem. Pogg.* 93-464-1854. — ⁽²⁶⁶⁾ MUIR et EAGLES. *Chem. N.* 71-35-1895; *J. Chem. Soc.* 67-90-1895. — ^(266 a) CAVAZZI. *Gazzet. ch. ital.* 14-219-1884. — ⁽²⁶⁷⁾ GLATZEL. *Z. anorg. Chem.* 4-186-1893. — ^(267 a) VORTMANN et PADBERG. *Ber. Chem. Gesell.* 22-2642-1889. — ⁽²⁶⁸⁾ ARPPE. *An. Ph.*

transforme en aiguilles déliquescentes de chlorure double $2\text{BiCl}^{\text{I}} \cdot \text{AzH}^{\text{I}}\text{Cl}$.

Chlorure vert. — Il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté, mais comme le gaz chlorhydrique le transforme en lames hexagonales de formule $\text{BiCl}^{\text{I}} \cdot 2\text{AzH}^{\text{I}}\text{Cl}$, il est logique d'admettre que sa formule est $\text{BiCl}^{\text{I}} \cdot 2\text{AzH}^{\text{I}}$.

Chlorure volatil $\text{BiCl}^{\text{I}} \cdot 5\text{AzH}^{\text{I}}$. — Le gaz chlorhydrique réagit sur ce composé en fournissant le chlorure double correspondant en lames rhomboidales.

Chlorure salin de bismuth $\text{Bi}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$ (Dehéraïn). — L'existence de ce composé est discutée. L'auteur l'obtenait par l'action du chlore sur le bichlorure.

Bromures de bismuth. — Le brome ne se combine au bismuth que sous l'influence de la chaleur. Toutefois, lorsque le bismuth renferme de petites quantités d'arsenic, l'attaque se produit à température ordinaire (Sérullas)⁽²⁷⁵⁾.

Bibromure de bismuth $\text{Bi}^{\text{I}}\text{Br}^{\text{I}}$. — Il prend naissance dans les mêmes conditions que le bichlorure, soit par l'action ménagée du brome sur le bismuth, soit par fusion du tribromure avec le métal. Toutefois, son existence chimique demande confirmation, la quantité de bismuth dissoute à saturation dans le tribromure ne correspondant à aucune formule simple (Weber)^(274 et 250). La masse noire ainsi obtenue est tout à fait semblable, par ses propriétés, au bichlorure $\text{Bi}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.

TRIBROMURE DE BISMUTH $\text{BiBr}^{\text{I}} = 448,58$ (Bi : 46,50; Br : 55,50)

Il se prépare facilement en entraînant, entre autres, des vapeurs de brome sur du bismuth chauffé. Suivant les auteurs, on peut du reste effectuer la combinaison directe du brome et du bismuth dans des conditions variables^(275-276 et 285). Nicklès recommande de faire la combinaison en présence d'un solvant anhydre, l'éther par exemple⁽²⁷⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le tribromure, purifié par distillation, constitue une masse jaune orangée. La coloration grise qu'ont observée certains auteurs n'est due qu'à la présence d'une petite quantité de bromure inférieur. PF. : 198-212° (Mac Ivor), 210-215° (Muir). PE. : 427-459° (Carnelley et William)⁽²⁷⁸⁾, 455° (Meyer et Krause)⁽²⁷⁶⁾.

La vapeur de ce bromure est rouge foncé, semblable à celle du soufre ou du sulfure de phosphore. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther; soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique. Il se dissout bien dans l'éther et, par évaporation de cette solution, Nicklès a pu l'obtenir en prismes assez volumineux, semblable au bromure

Chem. Pogg. 64-237-1845. — ⁽²⁶⁹⁾ HEINTZ. J. prakt. Chem. 45-102-1848. — ⁽²⁷⁰⁾ DITTE. C. R. 91-986-1880. — ⁽²⁷¹⁾ ENGEL. C. R. 106-1797-1888; B. Soc. Ch. (5)-1-695-1889. — ⁽²⁷²⁾ SUDBOROUGH. J. Chem. Soc. 59-655-1891. — ⁽²⁷³⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-38-318-1828. — ⁽²⁷⁴⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-509-1859. — ⁽²⁷⁵⁾ MAC IVOR. Chem. N. 30-190-1874. — ⁽²⁷⁶⁾ MEYER et KRAUSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 264-122-1891. — ⁽²⁷⁷⁾ NICKLÈS. C. R. 49-837-1859. — ^(277 a) MOISSAN. C. R. 125-839-1897. — ^(277 b) TAZUGI. Gazz. chim. ital. (1)-29-509-1899. — ⁽²⁷⁸⁾ CARNELLEY et WILLIAM. J. Chem. Soc. 37-125-1880. — ^(278 a) STAFFE-

d'arsenic^(277 et 279). Un certain nombre d'hydrocarbures, le benzène par exemple, ne le dissolvent qu'en très petite quantité à température ordinaire ; mais en opérant en tube scellé, à une température peu élevée, on en dissout des quantités notables qui, par refroidissement, se déposent en cristaux bien formés (V. Thomas). $D_{20} = 5,4$ ⁽²⁴⁶⁾. A l'air humide, le bromure attire la vapeur d'eau avec formation d'oxybromure. La décomposition se fait de suite au contact de l'eau : on obtient l'oxybromure BiOBr.

L'hydrogène le réduit partiellement avec formation de bismuth métallique⁽²⁵¹⁾. Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde plus facilement que le trichlorure. Le peroxyde d'azote l'attaque déjà à température ordinaire avec élimination de brome. Le produit d'oxydation est toujours constitué par l'oxybromure BiOBr (V. Thomas).

Le soufre, l'anhydride sulfureux, l'anhydride carbonique sont sans action⁽²⁴⁶⁾. L'hydrogène sulfuré donne un bromosulfure BiSBr⁽²⁶⁶⁾. L'ammoniac gazeux est absorbé avec formation de composés ammoniacaux⁽²⁵⁵⁾. Le phosphore d'hydrogène PH³ réagit sur la solution étherée de tribromure avec formation d'une masse noire de formule PH(BiBr³)².

Bromures de bismuth ammoniacaux. — En faisant passer un courant d'ammoniac sec sur du bromure de bismuth, on observe la liquéfaction rapide du bromure en même temps que prennent naissance différents composés :

— BiBr³. 3AzH³. — Il se présente sous forme d'une poudre jaune amorphe qui se volatilise facilement, décomposable par l'eau. L'acide chlorhydrique le dissout en le transformant en BiBr³. 3AzH⁴Cl. H²O.

— BiBr³. 2AzH³. — C'est une substance d'un vert olive, fusible, non volatile, déliquescente et se transformant facilement par l'action de l'acide chlorhydrique en BiBr³. 2AzH⁴Cl. 3H²O.

Muir a obtenu également, dans la même réaction, une substance grise infusible, non volatile, d'aspect brillant métallique, non déliquescente, non décomposable par l'eau et à laquelle il attribue la formule BiAz²Br⁽²⁵⁵⁾.

— On a signalé aussi un composé de formule 2BiBr³. 5AzH³^(255 a).

Biiodure de bismuth Bi³I⁴ — L'existence de cet iodure est problématique. Il se formerait, d'après Weber⁽²⁶⁰⁾, par dissolution du bismuth dans le triiodure. Lorsque le triiodure est saturé de bismuth, la composition de la masse ne correspond pas à la formule Bi³I⁴. La quantité d'iode est de 7 pour 100 plus forte que celle exigée par la théorie.

TRIIODURE DE BISMUTH BiI³ = 580,55 (Bi : 55,40 ; I : 64,60)

On peut l'obtenir par voie sèche :

α). Par l'action directe de l'iode sur le bismuth chauffé [Weber, Nicklès⁽²⁸²⁾, Berthemot⁽²⁸¹⁾];

HAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 53-009-1002. — (280) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-590-1859. — (281) BERTHEMOT. J. Pharm. Ch. (2)-14-616-1828. — (282) NICKLÈS. C. R.

b). Par l'action de la chaleur sur un mélange de 1 molécule de sulfure de bismuth Bi^2S^3 et de 5 molécules d'iode (Schneider)⁽²⁸⁵⁾. Le mélange commence à fondre avec perte d'une petite quantité d'iode. En élevant la température, il se dégage des vapeurs brun-rouge qui se condensent, dans les parties froides, en lamelles brillantes (BiF). En les recueillant et les maintenant au bain-marie, on les débarrasse du petit excès d'iode qu'elles peuvent renfermer.

Par voie humide, le triiodure se forme lorsqu'on ajoute, à une solution de sel de bismuth, une liqueur d'iodure de potassium. La poudre brune ainsi obtenue renferme, d'après Rammelsberg, de 56,0 à 57,1 pour 100 de bismuth⁽²⁸⁴⁾. L'action d'une solution d'iodure alcalin sur l'oxychlorure de bismuth conduit aussi au triiodure. Le fait énoncé par Rammelsberg est cependant contredit par Muir⁽²⁹⁰⁾.

Pour purifier l'iodure précipité, on peut le redissoudre dans l'iodure de potassium et reprécipiter la solution par l'eau (Arppe)⁽²⁸³⁾.

PROPRIÉTÉS. — A l'état cristallin, le triiodure se présente en rhomboédres isomorphes de ceux d'iodure d'antimoine et d'iodure d'arsenic. Obtenu par voie humide, il se présente sous forme d'une poudre de couleur foncée, soluble dans l'alcool et dans l'iodure de méthylène (Retgers)⁽²⁸⁶⁾, peu soluble dans l'ammoniac liquide⁽²⁸⁸⁾. PF. : 459°⁽²⁷⁸⁾. Chauffé plus fortement, il se volatilise : sa vapeur est semblable à la vapeur d'iode⁽²⁷⁶⁾. Si l'on opère au contact de l'air, une partie du triiodure est décomposée et reste comme résidu à l'état d'oxyiodure [(²⁸³), Berthelot⁽²⁸⁷⁾]. $D = 5,64$, d'après Gott et Muir⁽²⁴⁷⁾. $D_{16} = 5,9225$ d'après Pulverton^(247 a).

L'eau le décompose avec formation d'oxyiodure^(289 à 291); la décomposition est à peine sensible à froid, mais se fait rapidement à l'ébullition. La décomposition est empêchée par l'addition de glycérine (Planes)^(287 a). L'acide chlorhydrique le dissout sans décomposition apparente. L'acide iodhydrique donne naissance à un iodhydrate d'iodure $\text{BiI}^2 \cdot \text{HI} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ (Arppe)⁽²⁹²⁾. Les alcalis caustiques l'attaquent déjà à froid, mais beaucoup plus énergiquement à chaud avec formation d'iodate alcalin et précipitation d'oxyde de bismuth. Les alcalis carbonatés donnent une réaction de même sens, mais la décomposition est beaucoup plus lente. L'hydrogène sulfuré ne réagit pas sur le triiodure de bismuth (Muir et Eagles)⁽²⁸⁶⁾. Le peroxyde d'azote, contrairement au dire de Muir⁽²⁴⁶⁾, ne fournit pas d'oxyiodure BiOI . Déjà, à température ordinaire, l'action est très vive et conduit au sesquioxyde Bi^2O^3 (V. Thomas).

Chauffé dans un courant d'ammoniac, l'iodure donne un sel rouge brique ammoniacal, décomposable par l'eau, renfermant 8,68 d'ammoniac

50-872-1860. — (²⁸⁵) SCHNEIDER. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **99**-470-1856. — (²⁸⁴) RAMMELSBURG. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **48**-166-1839. — (^{284 a}) MOISSAN. *C. R.* **114**-617-1892. — (²⁸³) ARPPE. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **64**-237-1845. — (²⁸⁶) RETGERS. *Z. anorg. Chem.* **3**-545-1895. — (²⁸⁷) BERTHELOT. *C. R.* **86**-628-1878. — (^{287 a}) PLANES. *J. Pharm. Ch. (6)*-**18**-585. — (²⁸⁸) FRANKLIN et KNAUSS. *Am. Chem. J.* **20**-827-1898. — (²⁹⁰) MUIR. *J. Chem. Soc.* **41**-4-1882. — (²⁹⁰) MUIR. *J. Chem. Soc.* **33**-192-1878. — (²⁹¹) HEINTZ. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **63**-75-1844. — (²⁹²) ARPPE. *Ann. Ph.*

[Bi³, 5 AzH³] (Rammelsberg) ⁽²⁸⁴⁾. — Le bore le réduit très facilement dès qu'on élève légèrement la température (Moissan) ^(284 a).

Iodhydrate d'iodure de bismuth Bi³.HI. 4H²O (Arppe) ⁽²⁹²⁾. — Il est en octaèdres orthorhombiques fumant à l'air.

Oxydes de bismuth. — Des divers oxydes de bismuth qui ont été mentionnés, le sesquioxyde Bi²O³ est seul bien connu. Le sous-oxyde Bi³O² signalé par Berzélius ⁽²⁹⁴⁾ a vu son existence souvent discutée à la suite de polémiques qui ne paraissent pas encore terminées. Quant aux peroxydes, leur histoire est encore fort confuse.

Sous-oxyde de bismuth Bi³O². — Il est considéré par certains auteurs comme un mélange d'oxyde Bi²O³ et de bismuth métallique ^(295 à 307). Berzélius l'obtenait par fusion du métal à l'air.

D'après Schneider, on observe la formation de sous-oxyde dans un grand nombre de réactions. La décomposition, sous l'action de la chaleur, du tartrate de bismuth, donne successivement du sous-oxyde, puis du bismuth. Le sulfate double de bismuth et de potassium, réduit dans un courant d'hydrogène, fournit du sous-oxyde mélangé d'un peu de sulfure.

La réduction du sesquioxyde par le sucre en présence d'alcali ne fournit pas de sous-oxyde, mais du bismuth métallique (Schneider, Arppe). Contrairement au dire de Gmelin, Heintz ⁽³⁰⁸⁾ n'a pu observer la réduction du sesquioxyde Bi²O³ par un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Cependant cette réduction paraît confirmée par suite des travaux récents de Schlagdenhauffen et Pagel. Ces savants ont observé la transformation du sesquioxyde en oxydure, en chauffant ce dernier dans un courant d'oxyde de carbone entre 385 et 400°. La réduction commence déjà vers 280° ^(308 a).

La méthode qui semblerait devoir conduire au meilleur résultat consiste à traiter, en présence d'alcali, le sesquioxyde Bi²O³ par du chlorure d'étain. Encore est-il nécessaire de prendre à peu près la quantité théorique du chlorure stanneux, car un excès de réducteur conduit au bismuth métallique. D'après Arppe, le précipité ainsi obtenu renferme toujours de l'étain.

C'est une poudre d'un noir gris, paraissant cristallisée lorsqu'on la regarde au microscope. A l'air sec, le sous-oxyde ne s'oxyde que très lentement à température ordinaire (Muir), et même, suivant Schneider, il

Chem. Pogg. 64-257-1845. — ⁽²⁹⁵⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 88-45-1853. — ⁽²⁹⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (1)-87-115-1815. — ⁽²⁹⁶⁾ MUIR et ROBBS. J. Chem. Soc. 44-1-1885. — ⁽²⁹⁶⁾ MUIR. Chem. N. 35-216-1877. — ⁽²⁹⁷⁾ MUIR, HOFFMEISTER et ROBBS. J. Chem. Soc. 39-21-1881. — ⁽²⁹⁸⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 34-1115-1898. — ⁽²⁹⁹⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 34-2267-1898. — ⁽³⁰⁰⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-58-562-1898. — ⁽³⁰¹⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-60-524-1899. — ⁽³⁰²⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 32-1072-1899. — ⁽³⁰³⁾ TANATAR. Z. anorg. Chem. 27-457-1901. — ⁽³⁰⁴⁾ SCHIFF. An. Pharm. Chem. Lieb. 119-351-1861. — ⁽³⁰⁵⁾ VOGEL. Ar. Kastner. 23-86-1832. — ⁽³⁰⁶⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-55 et 559-1844. — ⁽³⁰⁷⁾ ARPPE. An. Ph. Chem. Pogg. 64-257-1845. —

[V. THOMAS.]

serait inaltérable. A 180°, l'oxydation est rapide. A l'air humide, il se transforme en oxyde Bi^2O^3 hydraté.

L'hydrogène le réduit vers 500-510°; l'oxyde de carbone le réduirait vers 250° (d'après Muir) ⁽³⁰⁰⁾, ce qui du reste paraît peu vraisemblable, d'après les expériences de Schlagdenhauffen et Pagel (voyez ci-dessus). L'acide chlorhydrique le dédouble en métal et oxyde, Bi^2O^3 , qui se dissout à l'état de trichlorure. L'hydrogène sulfuré donne de l'eau et du protosulfure Bi^2S^3 (Schneider) ⁽³⁰¹⁾. Les alcalis à l'ébullition donnent de l'oxyde Bi^2O^3 anhydre.

Le sous-oxyde, précipité au moyen du chlorure stanneux, renferme une petite quantité d'eau. Schneider en a trouvé dans certaines préparations 0,99 pour 100 (Muir) ⁽²⁹⁷⁾.

Le sous-oxyde, comme le bismuth, donne, avec le sel de phosphore, une perle incolore à chaud et noire à froid.

D'après les recherches plus récentes de Tanatar qui tendent à démontrer l'existence de ce composé, il prend naissance lorsqu'on décompose, à l'abri de l'air, l'oxalate $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Bi}^2\text{O}^3$. Le produit obtenu a une densité de 7,155 à 7,201 à 19°; il ne se décompose que très lentement au contact de l'eau froide.

Chauffé dans une atmosphère d'acide carbonique, il se dédoublerait en bismuth métallique et oxyde Bi^2O^3 . La réaction $\text{Bi}^2\text{O}^3 + \text{Bi} = 5\text{BiO}$ dégagerait 11 814^{cal}.

Si, dans la préparation, on remplace l'oxalate $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Bi}^2\text{O}^3$, par le composé Bi^2O^3 $(\text{C}^2\text{O}^4)^2$, on obtient un mélange de sous-oxyde et de bismuth ⁽³⁰⁵⁾.

Des hydrates $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ et $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ont été décrits par Muir ⁽²⁹⁷⁾.

SESQUIOXYDE DE BISMUTH $\text{Bi}^2\text{O}^3 = 465,00$ (Bi : 89,68; O : 10,52)

PRÉPARATION. — Ce composé, qui existe dans la nature (bismuth ocre), s'obtient à l'état anhydre par oxydation directe du métal à l'air ou par décomposition, sous l'action de la chaleur, de l'hydrate, du nitrate ou du carbonate de bismuth.

En faisant bouillir, pendant quelque temps, l'oxyde hydraté avec une solution alcaline, il se déshydrate et se dépose alors en petites aiguilles microscopiques ^(310 et 312).

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre jaune pâle, inodore et insipide. On l'obtient cristallisé en prisines orthorhombiques ($a : b : c = 1 : 0,8165 : 1,0640$) par fusion de l'oxyde amorphe avec de la potasse (Nordenskjold) ⁽³¹¹⁾. Muir et Hutchinson ont obtenu de l'oxyde cubique en traitant par du carbonate de soude concentré le précipité obtenu par l'action, sur le nitrate de bismuth, du cyanure de potassium impur renfermant du soufre [voyez Sulfure ⁽³¹³⁾].

^(308 a) SCHLAGDENHAUFFEN ET PAGEL. C. R. 128-309-1899. — ⁽³⁰⁰⁾ MUIR. J. Chem. Soc. 39-21-1882. — ⁽³¹⁰⁾ STROMAYER. An. Ph. Chem. Pogg. 26-555-1852. — ⁽³¹¹⁾ NORDENSKJOLD. An. Ph. Chem. Pogg. 114-622-1861. — ⁽³¹²⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (5)-12-495-1844. — ⁽³¹³⁾ MUIR ET

La densité de l'oxyde cubique est de 8,828, de beaucoup supérieure à celle de l'oxyde prismatique qui est de 8,5 environ ^(314 & 316).

Chauffé au rouge, l'oxyde fond en un liquide brun qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline jaune (Fuchs) ⁽³¹⁶⁾. En suivant avec soin le refroidissement de l'oxyde de bismuth fondu, W. Guertler a pu mettre en évidence l'existence de plusieurs variétés d'oxyde de bismuth. La courbe de refroidissement montre des transformations particulières de l'oxyde aux environs de 820° et de 704°. Ces modifications de l'oxyde présentent des solubilités différentes dans les acides ^(321 a).

Si l'on opère la fusion de l'oxyde de bismuth dans un creuset spongieux, tout l'oxyde passe dans le creuset, comme le fait l'oxyde de plomb: Chaudet, se basant sur cette propriété de l'oxyde de bismuth, avait proposé de substituer le bismuth au plomb pour la coupellation des matières d'or et d'argent. Chauffé à très haute température, il se volatilise.

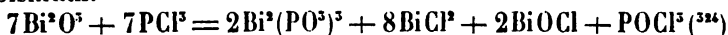
Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, insoluble dans l'ammoniac liquide, soluble dans les solutions de persulfate d'ammoniac.

L'hydrogène le réduit à 500°, l'oxyde de carbone à 250° ^(309, 308 a).

Chauffé au contact de l'air avec de la soude, il s'oxyde rapidement en se colorant en rouge et en se transformant en peroxyde [voyez plus loin ⁽³²¹⁾].

Le chlore donne du trichlorure, le brome des oxybromures (Muir). L'acide bromhydrique le transforme en bromure volatil ^(322 a).

L'iode décompose l'oxyde avec formation d'iodure [Gay-Lussac, Berthelot ⁽³⁷⁷⁾]. Le soufre le transforme en sulfure. Le chlorure de soufre fournit du trichlorure (Oddo et Serra) ⁽³²³⁾. Le trichlorure de phosphore donne un mélange complexe de phosphate, de chlorure et d'oxychlorure de bismuth.



Chauffé légèrement avec le bore, la réduction se fait avec une vive incandescence (Moissan) ^(284 a).

Par réduction au moyen de carbure de calcium, il donne un culot de bismuth exempt de métal alcalino-terreux [(^{277 b}), Moissan ^(277 a)].

L'aluminium en poudre réduit l'oxyde de bismuth en provoquant de violentes explosions ^(278 a).

Chaleur de formation : $\text{Bi}^2 + \text{O}^2 = 157\,800^{\text{cal}}$ (Ditte et Metzner) ⁽³²⁶⁾.

Hydrates. — On a signalé plusieurs hydrates d'oxyde de bismuth :

— $\text{Bi}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$ [$\text{BiO}(\text{OH})$]. — Arppe ⁽³²⁵⁾ l'a obtenu en versant une solution

HUTCHINSON. Chem. N. 59-57-1889; J. Chem. Soc. 55-145-1880. — ⁽³¹⁴⁾ HÉRAPHATH. Ph. Mag. 64-521-1824. — ⁽³¹⁵⁾ KARSTEN. J. Ph. Chem. Schweiz. 65-520 et 595-1852. — ⁽³¹⁶⁾ PLAYFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. 3-57-1846. — ⁽³¹⁸⁾ FUCHS. J. Ph. Ch. Schweiz. 67-429-1833. — ⁽³²⁰⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 24-140-1875. — ⁽³²¹⁾ STAN. MEUNIER. C. R. 60-557 et 1252-1865. — ^(321 a) GUERTLER. Z. anorg. Chem. 37-222-1903. — ⁽³²²⁾ GAY-LUSSAC. Ann. Ch. Ph. (1)-94-56-1814. — ^(322 a) ATKINSON. J. Am. chem. Soc. 20-797-1898. — ⁽³²³⁾ ODDO et SERRA. Gazzet. ch. ital. 29-II-555-1899. — ⁽³²⁴⁾ MICHELIS. J. prakt. Chem. (2)-4-454-1874. — ⁽³²⁵⁾ ARPPE.

de nitrate de bismuth dans une solution de potasse caustique et laissant digérer le précipité dans la liqueur chaude. Il ne faut pas dépasser 60° environ, car, vers 70-80°, en présence de l'excès d'alcali, l'hydrate blanc se déshydrate en devenant jaune (Thibault) ^(325 a).

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. $[\text{Bi}(\text{OH})^3]$. — Il s'obtient en précipitant un sel de bismuth à froid par les alcalis caustiques ou l'ammoniaque. Toutefois, le trichlorure ne fournit pas d'oxyde hydraté, mais seulement de l'oxychlorure (Stromeyer) ⁽³²⁷⁾. C'est une poudre blanche dont la chaleur de formation à partir de $\text{Bi}^2\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$ est de 158 180^{cal} (Thomsen) ⁽³²⁸⁾.

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Préparé par Muir, Hoffmeister et Robbs ⁽³²⁹⁾.

L'action des hydracides aqueux (en particulier HCl et HI) et les équivalents qui en résultent ont été étudiés par Muir ⁽³²⁹⁻³³⁰⁾.

Les oxydants, l'eau de chlore, l'eau de brome en présence des alcalis, transforment le sesquioxyde en peroxyde (voyez ci-dessous). Le peroxyde de sodium donne de l'acide bismuthique (Poleck) ⁽³³³⁾.

Les colorations que fournit l'oxyde de bismuth avec certains alcaloïdes, morphine, codéïne, ont été étudiées par Lévy ⁽³³¹⁾.

L'hydrate de bismuth transforme très facilement un certain nombre de sulfures en oxyde. La double décomposition se produit, par exemple, avec les sulfures d'arsenic. Il a aussi la propriété de précipiter de leurs solutions les sesquioxydes de fer, de chrome et d'alumine, ce qui a permis de proposer son emploi pour la séparation de ces composés des protoxydes tels que ceux de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, de cuivre, de plomb (Lebaigue) ⁽³³²⁾. Toutefois cette assertion est douteuse, comme l'a récemment montré Aloy ^(331 a).

Hydrosel d'hydrate de bismuth. — Biltz l'a obtenu par dialyse d'une solution préparée en dissolvant 5 gr. de sous-nitrate de bismuth dans un mélange de 5 cc. d'acide nitrique et 100 cc. d'eau.

La solution est neutre et presque exempte complètement de nitrate. Elle contient 21 mgr. d'oxyde Bi^2O^5 pour 100 cc. ^(332 a et 489).

Peroxydes de bismuth. — Sous le nom de peroxyde de bismuth, on a décrit un composé dans lequel le rapport du bismuth à l'oxygène est 1/2. On connaît l'oxyde anhydre et hydraté. Le terme ultime d'oxydation du bismuth a été représenté jusqu'à ces dernières années par le composé Bi^2O^8 . Les travaux anciens de certains auteurs les avaient conduits à admettre l'existence d'un oxyde Bi^2O^7 . Hollard est parvenu à préparer le peroxyde Bi^2O^8 , par voie électrolytique ^(338 a). L'oxyde Bi^2O^5 est connu aussi à l'état hydraté : sous cette forme, il se trouve décrit le plus souvent

An. Ph. Chem. Pogg. **64**-257-1845. — ^(325 a) THIBAUT. J. Pharm. Ch. (6)-**42**-550-1900. — ⁽³²⁶⁾ DITTE et METZNER. C. R. **115**-1503-1892. — ⁽³²⁷⁾ STROMEYER. An. Ph. Chem. Pogg. **26**-249-1832. — ⁽³²⁸⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. Leipzig **2**-244 et 588. — ⁽³²⁹⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **35**-355-1879. — ⁽³³⁰⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **39**-56-1881. — ⁽³³¹⁾ LÉVY. C. R. **103**-1196-1886. — ^(331 a) ALOY. B. Soc. Chim. (5)-**27**-156-1902. — ⁽³³²⁾ LÉBAIGUE. J. Pharm. Ch. (3)-**39**-51-1861. — ^(332 a) W. BILTZ. Ber. Chem. Gesell. **35**-4451-1902. — ⁽³³³⁾ POLECK. Ber. Chem. Gesell. **27**-1051-1894. — ⁽³³⁴⁾ BÜCHOLZ et BRANDES. J. Ph. Ch. Schweig.

sous le nom d'acide bismuthique. En réalité, le composé n'est pas un acide, car il ne fournit pas de sel.

Cet oxyde hydraté Bi^2O^3 aq. n'est pas stable et a une grande tendance à perdre de l'oxygène. On obtient ainsi vraisemblablement des mélanges, dont la composition est comprise entre les deux formules limites Bi^2O^4 et Bi^2O^5 .

Les peroxydes Bi^2O^4 et Bi^2O^5 se produisent du reste dans certaines conditions tout à fait analogues, entre autres par l'action du chlore sur des solutions de potasse tenant de l'oxyde de bismuth en suspension. Suivant la température de l'expérience, suivant la concentration de la potasse, on obtient toute une série de produits dont la composition oscille entre Bi^2O^4 et Bi^2O^5 . L'électrolyse des sels de bismuth fournit du peroxyde Bi^2O^4 tandis que l'action prolongée de la potasse fondue sur l'oxyde paraît conduire à Bi^2O^5 (³³⁴ à ³⁶³).

Peroxyde de bismuth Bi^2O^4 . — *Le sel anhydre* s'obtient par déshydratation des sels hydratés (Wernicke, Muir) (³⁴²⁻³⁴⁵), ou en chauffant, à 160° , l'oxyde Bi^2O^5 .

C'est une poudre brune possédant les propriétés d'un oxyde salin (Bi^2O^5 , Bi^2O^5). Elle se réduit très facilement en se transformant en sesquioxyde Bi^2O^3 , lorsqu'on la chauffe vers $500-525^\circ$. Cette réduction se produit même dans un courant d'oxygène. L'hydrogène le réduit dès la température de $265-270^\circ$, mais la décomposition est lente, même à 500° . Avec l'oxyde de carbone, la réduction commence un peu au-dessus de 100° et est rapide vers $245-250^\circ$. A 140° , il ne s'oxyde ni dans l'oxygène, ni dans l'air ozonisé (Muir).

Les acides oxygénés le décomposent avec dégagement d'oxygène; l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. L'hydrogène sulfuré le réduit avec incandescence (^{355 a}). Il bleuit la teinture de gayac, comme le fait l'oxyde Bi^2O^5 , et est réduit facilement par une solution alcaline de sucre.

HYDRATES. — L'hydrate Bi^2O^4 , $2\text{H}^2\text{O}$ se prépare en électrolysant, en présence d'acide tartrique, des solutions fortement alcalines de bismuth (³⁴²) (³⁵⁵, ³⁵⁵ et ³⁶⁴). D'après Wernicke, on doit opérer avec un courant de faible intensité, par exemple celui de deux éléments Daniell. Il se

22-27-1818. — (³³⁶) STROMAYER. An. Ph. Chem. Pogg. **26-548-1852.** — (³³⁶) ARPPE. An. Ph. Chem. Pogg. **64-257-1845.** — (³³⁷) HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. **63-61-1844.** — (³³⁸) SCHRADER. Inaugural Dissertation, Göttingen, 1861. — (³³⁹) JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (2)-**66-115-1857.** — (³⁴⁰) FRÉMY. J. Pharm. Ch. (5)-**3-50-1845.** — (³⁴¹) FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-**12-495-1844.** — (³⁴²) WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. **141-109-1870.** — (³⁴³) MUIR, HOFFMEISTER et ROBBS. Chem. N. **42-242-1880;** J. Chem. Soc. **39-21-1881.** — (³⁴⁴) MUIR. Chem. N. **35-122-1877;** J. Chem. Soc. **31-658-1877.** — (³⁴⁵) HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **223-110-1884.** — (³⁴⁶) REICHARD. Ber. Chem. Gesell. **30-1913-1897.** — (³⁴⁷) MUIR et CARNEGIE. Chem. N. **54-292-1886;** J. Chem. Soc. **51-77-1887.** — (³⁴⁸) MUIR. Chem. N. **44-236-1881.** — (³⁴⁹) MUIR. Chem. N. **43-289-1881.** — (³⁵⁰) MESCHEREVSKY. B. Soc. Ch. (2)-**34-507-1882.** — (³⁵¹) HASEBRÜCK. Ber. Chem. Gesell. **20-215-1887.** — (³⁵²) FOSTER. Chem. N. **39-131-1879.** — (³⁵³) DEICHLER. Z. anorg. Chem. **20-81-1898.** — (³⁵⁴) THIBAUT. J. Pharm. Ch. (6)-**12-559-1900.** — (³⁵⁵) BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. **758-1870.** — (³⁵⁷) BRÖDEKER et DEICHMANN. An.

[V. THOMAS.]

dépose, à l'anode, une *poudre cristalline* noir brun de $D = 5,571$. Si le courant a une intensité trop grande, on observe un dégagement d'oxygène et la poudre jaune brun, qui se dépose, possède une teneur moins élevée en oxygène.

Le même hydrate est celui qui paraît se former aussi lorsqu'on traite les oxydes supérieurs, Bi^2O^5 par exemple, au moyen de l'acide azotique (Hoffmann). Toutefois, d'après André⁽³⁵⁸⁾, les produits obtenus paraissent avoir une composition beaucoup plus complexe et appartenir à une série du type $n\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^5$.

Étudiée aussi par Heintz⁽³⁵⁷⁾ et Schrader⁽³⁵⁸⁾.

L'hydrate $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ a été décrit par Muir⁽²⁹⁷⁾; l'hydrate $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 0,5 \text{H}^2\text{O}$ par Schneider⁽³⁶¹⁾.

Peroxyde de bismuth Bi^2O^5 .— Cet oxyde (anhydre ou hydraté) prend naissance entre autres en traitant l'hydrate de sesquioxyde par une solution de potasse de densité maxima 1,539. Dans la liqueur ainsi obtenue, on fait passer un courant de chlore à froid; après addition de soude jusqu'à réaction alcaline, on porte à l'ébullition. En répétant trois fois le même traitement sur le produit formé, on obtient des combinaisons de formule $\text{BiO}^2\text{K} + n\text{Bi}^2\text{O}^5$ dont la couleur varie du brun rouge au brun violet foncé et d'autant plus riches en alcali que la potasse employée était plus concentrée. On peut éliminer la majeure partie de la potasse par des traitements répétés à l'eau chargée d'acide carbonique. Les produits pauvres en alcali sont d'un brun clair, anhydres.

Quand on emploie des solutions de potasse très concentrées, et qu'on fait réagir le chlore à l'ébullition, on obtient des combinaisons dont la teinte varie du jaune d'ocre au rouge. Dans ces combinaisons, tout le bismuth n'est pas à l'état de Bi^2O^5 . Elles sont du type $\text{Bi}^2\text{O}^5 + \text{Bi}^2\text{O}^5$ mais renferment toujours des quantités variables de potasse (André)⁽³⁵⁸⁾.

La méthode indiquée par Hasebrœk est intéressante : l'auteur, opérant en l'absence d'alcali caustique, obtient un produit d'une pureté plus grande. La préparation consiste à faire réagir l'eau oxygénée sur les solutions de nitrate de bismuth en présence d'ammoniaque concentrée. Il se forme une poudre d'un beau rouge amorphe brunissant à chaud et donnant, par fusion, de l'oxyde Bi^2O^5 . Cette poudre, insoluble dans l'eau et les alcalis, se transforme à l'ébullition, au contact de ces derniers, en une substance de couleur foncée⁽³⁵¹⁾. Séchée à 110° , la poudre aurait pour composition Bi^2O^5 .

L'oxyde Bi^2O^5 et le soi-disant acide bismuthique BiO^2H semblent du reste représenter, eux aussi, les deux termes extrêmes d'une série de produits plus ou moins riches en eau, et dont quelques-uns ont été décrits comme composés définis.

L'oxyde anhydre Bi^2O^5 peut s'obtenir par déshydratation des hydrates

à 120°. Ce composé se réduit facilement lorsqu'on le chauffe dans l'hydrogène ou dans l'oxyde de carbone. Avec ce dernier gaz, la réduction se produit déjà à 75°. Chauffé dans l'air ou l'oxygène, il se décompose, vers 250°, avec formation d'oxyde Bi^2O^3 (Muir) ⁽³⁴³⁾. Les acides le décomposent à la façon du peroxyde Bi^2O^3 ⁽³⁴⁴⁾.

Arppe décrit comme oxyde Bi^2O^3 un composé qui, traité à l'ébullition avec de l'acide azotique, donne un oxyde de couleur verte moins riche en oxygène $[\text{Bi}^4\text{O}^9]$ ⁽³³⁶⁾, (Frémy) ⁽³⁴⁰⁾.

L'hydrogène sulfuré le réduit en donnant l'oxysulfure $\text{Bi}^2\text{O}^3\text{S}$ (Scherpenberg) ⁽³⁴⁵⁾. L'acide arsénieux en liqueur alcaline le réduit avec formation de sesquioxyde et d'acide arsénique (Reichard) ^(146 et 345).

HYDRATES. — On a signalé plusieurs hydrates :

— $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Décrit par Arppe et Muir ^(336 et 347).

— $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — L'existence de ce composé avait été signalée par Bœdeker et Deichmann ⁽³⁵⁷⁾. L'étude en a été reprise dans les travaux successifs de Muir, qui l'a regardé comme un oxyde Bi^2O^7 ^(349 et 348). D'après Hermann ⁽³⁴⁵⁾, ce n'est ni un oxyde, ni un composé plus complexe : il ne renferme ni oxygène ni azote. Il aurait la composition d'un sulfure de bismuth Bi^2S^2 .

— $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, qui a été obtenu par Muir ⁽³⁵⁷⁾.

— $3\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$; $2\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Ces derniers décrits par André ⁽³⁵⁸⁾.

Peroxyde de bismuth Bi^4O^7 . — Hollard l'a obtenu sous forme d'une poudre jaune citron, ne changeant pas de poids à 180°, en électrolysant une solution de sulfate de bismuth en présence d'acide nitrique et de sulfate de cuivre ^(358 a).

Autres oxydes de bismuth. — Bi^4O^9 . $[2\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3]$. — Le composé décrit par Stromeyer ⁽³¹⁰⁾ correspond à cette formule, et non à celle de l'oxyde Bi^2O^3 . Hoffmann l'a obtenu, en traitant par l'acide acétique l'oxyde formé par l'action des hypochlorites alcalins sur le sesquioxyde ⁽³⁴⁵⁾. [Voyez aussi Arppe ⁽³¹⁶⁾].

— $4\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Oxyde isolé par André ⁽³⁵⁸⁾.

— $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{Bi}^2\text{O}^3$ $[\text{Bi}^4\text{O}^7]$ (Muir, Arppe) ^(349 et 336).

Oxyfluorure de bismuth BiOF . — Muir l'a obtenu par ébullition du composé $\text{BiF}^3 \cdot 3\text{HF}$ avec de l'eau, ou en saturant d'oxyde l'acide fluorhydrique jusqu'à disparition de la réaction acide de la liqueur. C'est une poudre blanche non déliquescente. $D = 7,5$. Un composé $\text{BiOF} \cdot 2\text{HF}$ a été préparé en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide fluorhydrique en quantité ménagée. Une partie de l'oxyde passe en solution à l'état de fluorhydrate de fluorure, en même temps qu'il se forme une poudre incolore représentant la combinaison $\text{BiOF} \cdot 2\text{HF}$. Cette poudre se décompose par lavage à l'eau en donnant l'oxyfluorure précédent (Muir) ^(246 et 247).

B. Soc. Chim. 29-151-1903. — ⁽³⁰⁰⁾ STROMEYER. An. Ph. Chem. Pogg. 26-548-1852. — ⁽³⁶⁰⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 119-551-1861. — ⁽³⁶¹⁾ SCHNEIDER. Monatsh. Chem. 9-

Oxychlorures de bismuth. — On en a décrit plusieurs, à savoir BiOCl , $\text{Bi}^3\text{Cl}^3\text{O}^3$ ou $\text{Bi}^4\text{Cl}^4\text{O}^2$ (Muir)⁽³⁵⁰⁾, $\text{Bi}^7\text{O}^3\text{Cl}^3$ (Arppe). De tous ces composés, seul l'oxychlorure BiOCl est bien connu; les composés de Muir ne représentent vraisemblablement que des mélanges complexes d'oxychlorure BiOCl avec de petites quantités de trichlorure. Quant au corps $\text{Bi}^7\text{O}^3\text{Cl}^3$, qui se produirait en soumettant l'oxychlorure BiOCl à l'action d'une forte chaleur, son existence chimique est loin d'être démontrée.

Oxychlorure de bismuth BiOCl . — Il représente le produit de décomposition du trichlorure par l'eau [Jacquelain⁽³⁵⁵⁾, Muir, V. Thomas]. On l'obtient aussi dans l'oxydation de ce dernier composé par l'air ou le peroxyde d'azote à chaud. Les solutions de nitrate précipitent aussi cet oxychlorure lorsqu'on les verse dans des solutions de chlorures alcalins ou même d'acide chlorhydrique dilué. Pour l'avoir bien cristallisé, on peut opérer comme l'a indiqué De Schulten :

On dissout 5 grammes d'oxyde de bismuth dans 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,05; on chauffe à l'ébullition et on ajoute 2 litres d'eau bouillante, puis on filtre; on chauffe la liqueur filtrée jusqu'à ce que tout le précipité soit redissous et on laisse refroidir. Après 24 heures, on recueille les cristaux, on lave à l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure.

Cristaux quadratiques incolores et limpides. $D_{15} = 7,717$ (De Schulten)⁽³⁵⁶⁾, 7,2 (Muir)⁽³⁴⁶⁾. Il est insoluble dans l'eau, qui n'exerce sur lui aucune action, insoluble aussi dans l'ammoniac liquide (Franklin et Kraus)⁽³⁵³⁾. Il est stable à l'air. Chauffé, sa couleur passe du blanc au jaune; par refroidissement toute la masse ne redevient pas blanche (Herz)^(365 a). A haute température, il dégage des vapeurs de chlorure de bismuth (De Schulten, V. Thomas). Il est soluble sans altération dans l'acide azotique concentré. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure; l'acide iodhydrique donne un mélange de chlorure et d'iodure; l'acide sulfurique donne du sulfate. Chauffé dans un courant de chlore au rouge, il est transformé en chlorure (Jacquelain)⁽³⁵⁸⁾.

La potasse étendue l'attaque à peine, même à chaud. Avec des solutions concentrées, tout le chlore est éliminé^(367 et 368). On connaît plusieurs hydrates: $\text{BiOCl} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ (Phillips)⁽³⁶⁹⁾, $\text{BiOCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Heintz)⁽³⁷⁰⁾. Ces hydrates, séchés à 100°, deviennent anhydres (Æsten, Jacquelain, Arppe).

Thermochimie. — $\text{BiCl}^3 + \text{aq.} = \text{BiOCl} + 7850^{\text{cal}}$, d'où l'on déduit pour la chaleur de formation de cet oxychlorure 88180^{cal} (Thomsen)^(368 a).

Usages. — Il est utilisé dans l'industrie sous le nom de blanc de perles, blanc d'Espagne.

242-1888. — (352) Muir. Chem. N. 34-203-1876. — (363) WEILAND et LAUENSTEIN. Z. anorg. Chem. 20-40-1899. — (365 a) VASINO et HAUSER. Ber. Chem. Gesell. 33-625-1900. — (364) POGENDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 74-586-1849. — (368) SCHERPENBERG. Mitth. Pharm. Inst. Erlangen 2-1. — (365 a) HERZ. Z. anorg. Chem. 36-346-1903. — (366) DE SCHULTEN. B. Soc. Ch. (5)-23-156-1900. — (367) STROMAYER. An. Ph. Chem. Pogg. 26-549-1852. — (368) PHILLIPS. Ph. Mag. (2)-3-406-1850. — (368 a) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-39-1885. — (369) PHILLIPS. Ar. Apot. (1)-39-41. — (370) HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-55-1844. —

Chlorate de bismuth. — L'hydrate de bismuth se dissout bien dans l'acide chlorique. Lorsqu'on cherche à concentrer la solution, elle se décompose (Wächter) ⁽³⁷²⁾.

Perchlorate de bismuth ClO^4BiO . — Muir l'a obtenu en chauffant une solution aqueuse d'acide perchlorique avec du bismuth métallique. Il se forme ainsi une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Chauffé au rouge, il donne du trichlorure de bismuth.

Oxybromures de bismuth. — L'oxybromure BiOBr est bien connu. Muir a signalé des oxybromures complexes obtenus soit par l'action de l'air sur le dibromure, soit par l'action du brome sur le sesquioxyde Bi^3O^5 ⁽³⁷⁴⁾.

Si l'action du brome sur l'oxyde peut conduire, d'après Muir, à des oxybromures à poids moléculaires élevés, V. Thomas a démontré que, par l'action de l'air et de l'eau, on arrivait toujours à l'oxybromure BiOBr . Le peroxyde d'azote donne le même composé.

Oxybromure BiOBr . — De Schulten le prépare comme l'oxychlorure correspondant. Cristaux quadratiques, $D_{150} = 8,082$ (De Schulten), 6,7 (Muir) ⁽³⁵⁶⁾. Il est soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique. L'acide azotique, surtout à chaud, le dissout facilement sans l'altérer. L'acide sulfurique, même concentré, le dissout très mal, mais par une action prolongée le transforme totalement en un mélange de sulfate neutre et de sulfate basique, $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{SO}^2$ et $\text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot 2\text{SO}^2$ (V. Thomas). Lorsqu'on le chauffe, la couleur de cet oxybromure passe du blanc au jaune, puis au brun. Le phénomène est analogue à celui observé avec l'oxychlorure (Herz) ^(368 a).

Les composés $\text{Bi}^8\text{O}^9\text{Br}^6$ et $\text{Bi}^{11}\text{O}^{13}\text{Br}^7$ ont été décrits par Muir.

Bromates de bismuth $5\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Br}^2\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$ (Rammelsberg) ⁽³⁷⁵⁾. — Ce sel s'obtient en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans un excès d'acide bromique. Même en employant un excès d'acide, une partie reste insoluble. La liqueur, séparée du précipité, fournit, par évaporation, une poudre blanche amorphe représentant le bromate $5\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Br}^2\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$. Le sel perd toute son eau entre 150 et 200°.

Oxyiodures de bismuth BiOI . — Les nombreux oxyiodures employés en pharmacie sont constitués par des mélanges d'oxyde et d'oxyiodure BiOI , le seul ayant une existence chimique définie (Astre) ⁽³⁷⁶⁾.

On l'obtient dans un grand nombre de réactions, entre autres par l'action de l'eau ou de l'air, à chaud, sur le triiodure.

En traitant l'azotate de bismuth par une solution d'iodure de potassium en présence d'une quantité d'eau suffisante, à chaud, on prépare facilement de l'oxyiodure [Gruel ⁽³⁷⁷⁾, Frank et Mörk, Kaspar ⁽³⁷⁹⁾, Astre, Fischer ⁽³⁸⁰⁾].

⁽³⁷²⁾ WÄCHTER. An. Chem. Pharm. Lieb. **52**-255-1844. — ⁽³⁷³⁾ MUIR. Chem. N. **33**-15-1876. —

⁽³⁷⁴⁾ MUIR. Chem. N. **33**-199-1876; **34**-205-1876; J. Chem. Soc. **31**-24-1877. — ⁽³⁷⁵⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **53**-76-1842. — ⁽³⁷⁶⁾ ASTRE. J. Pharm. Ch. (5)-**22**-195-1890.

— ⁽³⁷⁷⁾ GRUEL. Ar. für Pharm. (3)-**25**-457. — ⁽³⁷⁹⁾ KASPAR. Schweiger Wochenschr. f. Pharm.

D'après De Schulten, on l'obtient bien cristallisé en dissolvant $0^{\text{r}}, 250$ d'oxyde de bismuth Bi^2O^3 dans 40 centimètres cubes d'acide iodhydrique de densité 1,2; on dilue avec 6 litres d'eau froide et on chauffe au bain-marie. Au fur et à mesure que la température s'élève, l'oxyiodure se dépose en cristaux quadratiques limpides d'une belle teinte cuivrée. $D = 7,922$.

Chauffé à l'air à une température suffisante, il se transforme en oxyde avec perte d'iode. A l'abri de l'oxygène, il se sublime sans fondre. L'acide chlorhydrique le dissout rapidement; l'acide azotique donne un dépôt d'iode. Le peroxyde d'azote le transforme, dès la température ordinaire, en oxyde. Ni l'eau ni les alcalis caustiques ou carbonatés en solution étendue ne l'attaquent, même à l'ébullition. D'après Blyth, cependant, la soude caustique fournirait un oxyiodure presque blanc, microcristallin, insoluble dans l'eau, de formule $\text{Bi}^{17}\text{O}^{24}\text{I}^3$ ⁽³⁸⁶⁾.

L'hydrogène sulfuré et les sulfhydrates alcalins, surtout en présence de soude ou de potasse caustique, l'attaquent rapidement avec formation de sulfure (Schneider) ⁽³⁸¹⁾. Toutefois, d'après Muir et Eagles, l'hydrogène sulfuré serait sans action ⁽³⁸⁶⁾.

Citons encore les oxyiodures $\text{Bi}^{11}\text{O}^{15}\text{I}^5$ ⁽³⁸⁴⁾; $\text{Bi}^{14}\text{O}^{15}\text{I}^{12}$; $\text{Bi}^{17}\text{O}^{27}\text{I}^3$ ⁽³⁸⁶⁾.

Iodate de bismuth ⁽³⁸⁴⁻³⁸⁵⁾. — D'après Buisson et Ferray, l'acide iodique précipite tout le bismuth d'une solution acétique d'un de ses sels sous forme d'iodate $\text{Bi}^2\text{O}^3.5\text{I}^2\text{O}^5$. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et les acides.

PROTOSULFURE DE BISMUTH $\text{Bi}^2\text{S}^2 = 481,12$ (Bi: 86,67; S: 13,35)

Il s'obtient par voie sèche en projetant du bismuth dans un excès de soufre porté à l'ébullition. Quoique le soufre soit en excès, il reste encore du bismuth non transformé. Le sulfure obtenu est fondu à nouveau avec du soufre et chauffé jusqu'à fusion complète de la masse. Par refroidissement, le protosulfure cristallise, ce qui permet de le séparer de l'excès de bismuth (Lagerhjelm, Werther, Schneider) ^(387 à 390). $D = 7,466$ (Playfair et Joule) ⁽³⁹⁰⁾.

D'après Schneider ⁽³⁰¹⁾, on peut l'obtenir aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le protoxyde de bismuth, sous forme d'une poudre gris ardoise, indécomposable à chaud à l'abri de l'air.

Il fond au rouge dans un courant de gaz carbonique en se décomposant en bismuth et trisulfure. Dès sa température de fusion, l'hydrogène le réduit à l'état métallique.

25-215 et 257. — ⁽³⁸⁰⁾ FISCHER. Pharm. Zeit. 32-504. — ⁽³⁸¹⁾ SCHNEIDER. Sitz. prüss. Akad. 59-1860. — ⁽³⁸⁴⁾ RAMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 44-568-1858. — ⁽³⁸⁵⁾ BUISSON et FERRAY. Monit. Scient. 3-900-1874. — ⁽³⁸⁶⁾ BLYTH. Chem. N. 74-200-1896. — ⁽³⁸⁷⁾ BERTÉLIUS et LAGERHJELM. J. Ph. Ch. Schweiz. 17-416-1816. — ⁽³⁸⁸⁾ WERTHER. An. Ph. Chem. Pogg. 57-481-1842. — ⁽³⁸⁹⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 91-404-1854. — ⁽³⁹⁰⁾ PLAYFAIR et JOULE. Mem. Chem. Soc. 3-57-1846. — ⁽³⁹¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 91-401-1854. — ⁽³⁹²⁾ SCHNEIDER. An.

L'oxyde de bismuth hydraté mis longtemps à digérer à 50-60°, avec une solution de cyanure et de sulfocyanate de potassium se transforme en protosulfure (Hermann) ⁽³⁴⁵⁾.

Le sulfure de bismuth est en prismes dont l'angle est voisin de 90°. L'angle du prisme est, d'après Rose, de 90° 40' : les cristaux sont orthorhombiques. Chauffé très fortement, il perd la presque totalité de son soufre (Schneider) ⁽³⁹²⁾. La vapeur d'eau, à haute température, donne une petite quantité de métal (Regnault) ⁽³⁹³⁾.

L'hydrate $\text{Bi}^2\text{S}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en dissolvant 8 grammes de tartrate de bismuth dans la quantité nécessaire de potasse caustique et diluant à 1500 cc. avec de l'eau privée d'air. La solution est alors additionnée d'une solution potassique renfermant 2 grammes de chlorure stanneux cristallisé. L'hydrogène sulfuré précipite de cette liqueur une substance noire qu'on lave d'abord à l'eau alcaline, puis à l'eau pure. On sèche au bain-marie.

Les acides le décomposent avec séparation de bismuth (Schneider) ⁽³⁹²⁾.

La fusibilité des mélanges de soufre et de bismuth a été étudiée par Pélabon ^(392 a).

SESQUISULFURE DE BISMUTH $\text{Bi}^2\text{S}^3 = 513,18 \text{ Bi} : 81,26 ; \text{S} : 18,74$

Il existe à l'état naturel.

La préparation, à partir des éléments, est toujours pénible, car même en présence de soufre en excès, il reste du protosulfure (voyez ci-dessus) (Marx) ⁽³⁹⁴⁾.

On l'obtient, par contre, très facilement en précipitant une solution, peu chlorhydrique, d'un sel de bismuth par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure cristallisé a été reproduit par De Sénarmont et par Durocher. D'après ce dernier, on l'obtient facilement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs de trichlorure de bismuth ^(395 a et 401). L'hypo-sulfite de soude en tubes scellés à 140-200° précipite aussi tout le bismuth d'une solution de nitrate sous forme de sulfure (Norton) ⁽³⁹⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le sulfure de bismuth obtenu par voie humide est noir et amorphe. Il est insoluble dans les sulfures alcalins, surtout lorsqu'il a été préparé en milieu acide (Stone) ⁽³⁹⁷⁾. Lorsqu'on le précipite de ses solutions par un très grand excès de sulfure alcalin, on arrive cependant à en dissoudre une petite quantité (Stillmann) ⁽³⁹⁸⁾, par suite de la formation de sulfure double. Mettant à profit cette très légère solubilité, Ditte, en introduisant dans une solution saturée et froide de sulfure de potassium un excès de sulfure de bismuth amorphe, a pu, sous l'action de la chaleur, le transformer en sel cristallisé ⁽³⁹⁹⁾, (Stanek) ⁽⁴⁰⁵⁾. D'après Spring, le

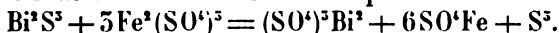
Ph. Chem. Pogg. 97-480-1856. — ^(392 a) PÉLABON. C. R. 137-648-1905. — ⁽³⁹⁵⁾ REGNAULT. AN. Ch. Ph. (2)-62-327-1856. — ⁽³⁹⁴⁾ MARX. J. Ph. Ch. Schweig. 58-472-1830 ; 59-114-1850. — ⁽³⁹⁶⁾ MATHER. Am. J. Sc. (1)-24-180-1855. — ^(396 a) DUROCHER. C. R. 32-825-1851. — ⁽³⁹⁶⁾ NORTON. Z. anorg. Chem. 28-225-1901. — ⁽³⁹⁷⁾ STONE. J. Am. chem. Soc. 18-1091-1896. — ⁽³⁹⁸⁾ STILLMANN. J. Am. chem. Soc. 18-685-1896. — ⁽³⁹⁹⁾ DITTE. C. R. 120-186-1895. —

sulfure de bismuth amorphe cristallise spontanément, à température ordinaire, après un temps considérable ⁽⁴¹⁹⁾.

Le sulfure cristallise en prismes orthorhombiques ⁽⁴⁰⁰⁾, isomorphes de ceux fournis par le sulfure d'antimoine et identiques avec le sulfure de bismuth naturel [De Sénarmont, Rinne ⁽⁴⁰³⁾]. Le plus souvent, il se présente, lorsqu'il est fondu, sous forme d'une masse lamellaire noire de densité 7,001. Le sulfure fondu se dilate d'une façon notable au moment de sa solidification. Chauffé un peu au-dessus du rouge sombre, il se décompose déjà avec perte de soufre et formation de protosulfure Bi^2S^2 . Chauffé au four électrique, il laisse un résidu de bismuth (Mourlot) ⁽⁴¹⁰⁾. Il est insoluble dans l'ammoniac liquide (Gore) ⁽⁴¹⁴⁾.

Le sulfure de bismuth s'attaque bien par les acides; l'acide chlorhydrique donne du chlorure de bismuth avec dégagement d'hydrogène sulfuré; l'acide sulfurique fournit de l'acide sulfureux et l'acide azotique met du soufre en liberté. Les alcalis ne l'attaquent pas. L'hydrogène donne du bismuth : la réaction est limitée par la réaction inverse ⁽⁴¹⁵⁾. Les halogènes produisent des chloro, bromo et iodo-sulfures.

A l'air, à froid, le sulfure est stable. L'ozone donne de l'acide sulfurique (Mailfert) ⁽⁴⁰⁴⁾. Traité à l'ébullition, avec une solution de sulfate ferrique, il le réduit à l'état ferreux avec dépôt de soufre :



La réaction est quantitative et Hanus l'a proposée pour le dosage volumétrique du bismuth ⁽⁴⁰⁵⁾.

Le sulfure de bismuth n'est pas attaqué, comme celui d'antimoine, par ébullition avec une solution de chlorure d'ammonium (Ph. de Clermont) ⁽⁴⁰⁶⁾.

L'hydrogène phosphoré donne de l'acide sulfhydrique, du phosphore et du bismuth (Rose) ⁽²⁰¹⁾. Le trichlorure de phosphore le décompose très facilement avec formation de trichlorure de bismuth (Weber) ⁽⁴⁰⁷⁾. Le cyanure de bismuth n'est pas réduit par la solution de cyanure de potassium (Hermann) ⁽⁴⁰⁸⁾.

Sulfure colloïdal de bismuth. — Vinssinger ⁽⁴⁰⁸⁾ l'a obtenu en produisant le sulfure de bismuth dans une liqueur suffisamment étendue pour permettre d'éliminer par dialyse les corps étrangers, avant que l'agglomération du précipité ne se soit produite. La solution du sulfure colloïdal est brun rougeâtre. Une fois coagulé, le sulfure perd sa solubilité.

Chlorosulfure de bismuth BiSCl . — Ce chlorosulfure prend naissance : 1° en chauffant 8 à 10 parties de chlorure double d'ammonium et de bismuth ($2\text{AmCl} + \text{BiCl}^3$) avec 1 partie de soufre; 2° en

⁽⁴⁰⁰⁾ PHILLIPS. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-476-1827. — ⁽⁴⁰¹⁾ DE SÉNARMONT. C. R. **32**-409-1851. — ⁽⁴⁰²⁾ RINNE. Zeit. Deutsch. geol. Gesellsch. **42**-62. — ⁽⁴⁰³⁾ STANEK. Z. anorg. Chem. **17**-117-1898. — ⁽⁴⁰⁴⁾ MAILFERT. C. R. **94**-1186-1882. — ⁽⁴⁰⁵⁾ HANUS. Z. anorg. Chem. **17**-111-1898. — ⁽⁴⁰⁶⁾ PH. DE CLERMONT. C. R. **88**-972-1879. — ⁽⁴⁰⁷⁾ WEBER. Sitz. prüss. Akad. **24**-525-1859. — ⁽⁴⁰⁸⁾ WISSINGER. B. Soc. Ch. (2)-**49**-452-1888. — ⁽⁴⁰⁹⁾ HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **223**-110-1884. — ⁽⁴¹⁰⁾ MOURLOT. An. Ch. Ph. (7)-**17**-510-1809. — ⁽⁴¹¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem.

traitant le même chlorure double par l'hydrogène sulfuré; 3° en chauffant le chlorure double avec du sulfure de bismuth (Schneider)⁽⁴¹²⁾.

D'après Muir et Eagles, le même composé se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du soufre sur le trichlorure, ou par l'action du chlore sur la vapeur du trisulfure^(413 et 414).

Il est en petites aiguilles à éclat métallique de couleur gris plomb foncé. Leur poussière est rouge brique ou rouge cerise foncé.

Chauffé fortement à l'air, le chlorosulfure s'oxyde avec dégagement d'acide sulfureux. Le résidu est un mélange de chlorure et de sulfate basiques. L'eau ne le décompose pas. Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il perd du trichlorure et laisse un résidu de sulfure Bi^2S^5 .

Bromosulfure de bismuth BiBrS . — Il a été obtenu par Muir et Eagles, dans les mêmes conditions que le chlorosulfure.

Iodosulfure de bismuth BiI . — D'après Schneider, on peut l'obtenir soit en saturant de sulfure de bismuth de l'iodure de bismuth chauffé à l'ébullition, soit en chauffant ensemble un mélange d'iode, de soufre et d'iodure de bismuth.

L'iodosulfure forme des cristaux gris d'acier à éclat métallique, inattaquables par l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique donne de l'hydrogène sulfuré, l'acide azotique de l'iode et du soufre. Traité par les alcalis, il perd tout son iode et se transforme en oxysulfure.

Si l'on chauffe le sulfure avec un excès d'iode, tout le soufre est éliminé et il reste du triiodure⁽⁴¹⁵⁻⁴¹⁶⁾.

Oxysulfures de bismuth. — Le *karélinite*, que l'on trouve dans l'Atlas, est constitué par un oxysulfure de bismuth de formule $\text{Bi}^4\text{O}^5\text{S}$. $D = 6,60$ (Hermann).

En fondant un mélange de soufre et d'oxyde Bi^2O^5 , il se dégage de l'anhydride sulfureux et il reste une masse grise de densité 6,51 et de formule $\text{Bi}^2\text{O}^5\text{S}^4$ ⁽⁴¹⁷⁾. Scherpenberg, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde Bi^2O^5 , a obtenu le composé $\text{Bi}^2\text{O}^5\text{S}$. Enfin Schneider a signalé la formation d'oxysulfure par l'action des alcalis sur l'iodosulfure (voyez ci-dessus).

Sulfites de bismuth. — Le sel neutre n'est pas connu. En traitant les liqueurs de nitrate de bismuth par une solution de sulfite de soude, on observe la formation de sels basiques dont la composition diffère suivant le mode opératoire (Seubert et Ellen)⁽⁴¹⁸⁾. En faisant réagir du gaz sulfureux sur de l'oxyde de bismuth tenu en suspension dans l'eau, il se forme un sulfite instable, insoluble dans l'eau. Toutefois, par dissolution de l'oxyde dans une solution concentrée de gaz sulfureux, Röhrig prétend avoir obtenu un sulfite basique stable de formule $2\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{SO}^2$.

Pogg. 24-336-1852. — ⁽⁴¹²⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 93-464-1854. — ⁽⁴¹³⁾ MUIR et EAGLES. J. chem. Soc. 67-90-1895. — ⁽⁴¹⁴⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 21-140-1875. — ⁽⁴¹⁵⁾ MUIR. Chem. N. 35-216-1877. — ⁽⁴¹⁶⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 110-142-1860. — ⁽⁴¹⁸⁾ PÉLABON.

$5\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴²²⁾. Chauffé, ce composé perd son acide sulfureux et laisse un résidu d'oxyde.

Dithionates de bismuth $\text{S}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Klüss⁽⁴²³⁾ l'a obtenu par dissolution de l'oxyde hydraté dans l'acide dithionique. Par évaporation de la solution, il se dépose en cristaux rhomboédriques ($\beta = 63^\circ 15'$)⁽⁴²⁴⁾. Au contact de l'eau, il donne un sel basique, facilement soluble dans les acides étendus. Les cristaux sont efflorescents à l'air; ils perdent $4\text{H}^2\text{O}$ lorsqu'on les abandonne sur le chlorure de calcium. La dernière molécule d'eau ne peut s'éliminer sans déterminer la décomposition du dithionate. Klüss a signalé un autre hydrate de formule $\text{S}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Un sel basique $3\text{S}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{Bi}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$ peut être obtenu en traitant la solution d'oxyde hydraté dans l'acide dithionique par une grande quantité d'eau à 60° . Il se présente sous forme d'un précipité blanc soluble dans les acides étendus.

Sulfates de bismuth. — On a signalé un certain nombre de sels. Le sulfate neutre $(\text{SO}^4)^2\text{Bi}^2$, que Berzélius et Lagerhjelm⁽⁴²⁵⁾ et Schulz-Sellack⁽⁴²⁶⁾ ont obtenu, n'a pu être reproduit par Leist⁽⁴²⁷⁾. Les recherches plus récentes de Hengsen⁽⁴²⁸⁾, confirment au contraire l'existence de ce sel.

Fondus avec du soufre, tous les sulfates donnent du sulfure de bismuth (Violi⁽⁴²⁹⁾). Chauffés avec du charbon, ils laissent un résidu de bismuth métallique.

Sulfate neutre de bismuth $(\text{SO}^4)^2\text{Bi}^2$. — Il s'obtient en attaquant le bismuth par l'acide sulfurique concentré (Lagerhjelm) ou en dissolvant l'oxyde dans l'acide moyennement étendu (Schulz-Sellack). Par évaporation de la solution, on obtient un dépôt d'aiguilles qui abandonnent l'excès d'acide qu'elles renferment, lorsqu'on les chauffe jusqu'au voisinage de 400° . Le résidu est constitué par le sel neutre, qui ne se décompose sous l'action de la chaleur qu'au-dessus de 405° [Bayley⁽⁴³⁰⁾, Hengsen].

Les aiguilles obtenues par évaporation constituent très vraisemblablement le sel acide de Leist.

En traitant ce sulfate par l'eau et évaporant la solution à 100° , on obtient une poudre qui est constituée par l'hydrate $(\text{SO}^4)^2\text{Bi}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. En opérant à *température ordinaire*, on obtient un hydrate un peu plus riche en eau $(\text{SO}^4)^2\text{Bi}^2 \cdot 5,5\text{H}^2\text{O}$ (Hengsen).

En décomposant le sel neutre par l'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'ait plus de réaction acide, qu'on opère à froid ou à chaud, on obtient toujours le même composé $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $[\text{Bi}^2\text{O}(\text{OH})^2 \cdot \text{SO}^4]$.

C. R. 132-78-1901; B. Soc. Ch. (5)-25-149-1901. — ⁽⁴¹⁹⁾ SPRING. Z. ph. Chem. 18-555-1895. — ⁽⁴²⁰⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 75-448-1858. — ⁽⁴²¹⁾ SEUBERT et ELLEN. Z. anorg. Chem. 4-72-1898. — ⁽⁴²²⁾ RÖHRIG. J. prakt. Chem. (2)-37-217-1888. — ⁽⁴²³⁾ KLÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 246-185-1888. — ⁽⁴²⁴⁾ FOCK. Z. Kryst. 14-540-1888. — ⁽⁴²⁵⁾ BERZÉLIUS et LAGERHJELM. J. Ch. Ph. Schweig. 17-416-1816. — ⁽⁴²⁶⁾ SCHULZ-SELLACK. Ber. Chem. Gesell. 4-15-1871. — ⁽⁴²⁷⁾ LEIST. An. Chem. Pharm. Lieb. 160-29-1871. — ⁽⁴²⁸⁾ HENGSEN. Rec. Pays-Bas. 4-401-

Le sulfate neutre anhydre est réduit à l'état métallique par l'hydrogène (Arfwdson) ⁽⁴³⁰⁾. Il absorbe l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur; il devient en même temps humide et se prend en masse, ce qui vraisemblablement entrave l'action ultérieure du gaz. L'absorption terminée, la masse se fige par refroidissement [Hengsen, Prescott ⁽⁴³¹⁾].

Bodman a pu obtenir des cristaux mixtes correspondants à la formule $(SO^4)^3 (Bi. M)^2 + 8H^2O$, formule dans laquelle $M = Y + Di$ ou La et $(SO^4)^2 (Bi La)^2. 5H^2O$.

Le sulfate $(SO^4)^3 Bi^2 + 8H^2O$ représente une forme instable et n'a pu être préparé. De l'étude des mélanges, on déduit pour la densité de ce composé la valeur 3,538 ^(431 a).

Sulfates acides de bismuth $[SO^4]^4. Bi^2H^2. 3H^2O$ ou $[(SO^4)^3 Bi^2O^3 + 3H^2O]$. — Il a été obtenu par Leist en traitant l'oxyde de bismuth par 1 partie d'acide sulfurique et 2 à 3 parties d'eau. Il se forme ainsi une poudre blanche qui se dissout dans l'acide très chaud. Cette solution, concentrée jusqu'à commencement de volatilisation d'anhydride sulfurique, abandonne par refroidissement des aiguilles à éclat soyeux, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

La teneur en eau est de 7 ou 9 molécules d'eau.

Par l'action de l'eau, le sel perd de l'acide sulfurique et laisse un résidu de sel basique $4Bi^2O^3. 3SO^5 + 15H^2O$.

Adie, qui a repris récemment l'étude des composés formés par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de bismuth, est arrivé aux conclusions suivantes ⁽⁴³²⁾ :

Avec l'acide de concentration limite comprise entre $SO^4H^2. 6H^2O$ et $SO^4H^2. 12H^2O$, il se forme un dépôt de sulfate basique, $5Bi^2O^3. 11SO^5. 17H^2O$.

Avec l'acide correspondant aux compositions limites $SO^4H^2. 3H^2O$ et $SO^4H^2. 5H^2O$, on obtient le sel acide $(SO^3)^4. Bi^2O^3. 7H^2O$. Avec l'acide de concentration comprise entre $SO^4H^2. 2H^2O$ et $SO^4H^2. H^2O$, il se forme un sel trihydraté $(SO^3)^4. Bi^2O^3. 5H^2O$. Si l'on fait cristalliser ce composé dans l'acide sulfurique concentré, on obtient au-dessous de 170° l'hydrate $(SO^3)^4. Bi^2O^3. 10H^2O$, tandis qu'au-dessus de cette température on obtient un sel monohydraté.

Tous ces sulfates acides, chauffés au bain d'air, au-dessus de 170°, perdent de l'acide et se transforment en sulfate neutre.

Sulfates basiques de bismuth. — $SO^5. Bi^2O^3$. — Le sel anhydre s'obtient en chauffant les sels à teneur plus élevée en acide jusqu'à ce que le résidu soit coloré en jaune à chaud. Par refroidissement, le sel devient blanc. Il est insoluble dans l'eau (Heintz) ⁽⁴³³⁾.

L'hydrate $SO^5. Bi^2O^3. 2H^2O$ s'obtient, d'après le même chimiste, en

1885. — ⁽⁴²⁹⁾ BAILEY. J. Chem. Soc. 51-676-1887. — ⁽⁴³⁰⁾ ARFEWDSON. An. Ph. Chem. Pogg. 1-50-1824. — ⁽⁴³¹⁾ PRESCOTT. Chem. N. 36-178-1877. — ^(431 a) BODMAN. Zeit. anorg. Ch. 27-278-1901. — ⁽⁴³²⁾ ADIE. Proc. Chem. Soc. 15-226-(1899-1900). — ⁽⁴³³⁾ HEINTZ. An. Ph.

lavant à l'eau bouillante le composé $\text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot 2\text{SO}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. [Comparer Lüddecke⁽⁴⁵⁴⁾ et Ruge⁽⁴⁵⁷⁾].

L'hydrate $\text{SO}^5 \cdot \text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ est celui qu'on obtient par décomposition, au contact de l'eau, du sel neutre (Hengsen).

— $2\text{SO}^5 \cdot \text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient, d'après Heintz, en ajoutant de l'acide sulfurique à une solution nitrique d'azotate de bismuth. Il se précipite des aiguilles microscopiques décomposables à l'eau. Lüddecke l'a obtenu en tables hexagonales en chauffant avec de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique étendu le sulfate double $(\text{SO}^4)^2\text{Bi Am} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ ^(456 et 457).

— $2\text{SO}^5 \cdot \text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Leist l'a préparé en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique étendu, filtrant chaud et faisant cristalliser⁽⁴⁵⁷⁾.

— $5\text{SO}^5 \cdot 4\text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$. — C'est le produit de décomposition à l'eau du sel acide de Leist.

— $11\text{SO}^5 \cdot 5\text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot 17\text{H}^2\text{O}$ (Adie). — Voyez à *Sulfates acides*.

— $2\text{SO}^5 \cdot 5\text{Bi}^3\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — En chauffant, vers 250°, un mélange de sulfate de soude en excès et de nitrate de bismuth en solution azotique, Athanasesco a obtenu ce sel sous forme d'une poudre blanche constituée par des aiguilles microscopiques⁽⁴⁵⁸⁾.

Hyposulfite de bismuth. — Par addition d'hyposulfite de soude à une solution d'un sel de bismuth, on n'obtient pas, au début, de précipité; mais, après un certain temps, il se produit du sulfure de bismuth. Si, à la solution de sel de bismuth, on ajoute successivement de l'hyposulfite de soude, puis du chlorure de potassium, on obtient un hyposulfite double de bismuth et de potassium (Carnot)⁽⁴⁵⁹⁾. (Voyez à *Potassium*.)

Sélénure de bismuth. — Les sélénures de bismuth se trouvent à l'état naturel. La *guanajuatite* est une combinaison double de sulfure et de sélénure $2\text{Bi}^2\text{Se}^3 \cdot \text{Bi}^2\text{S}^3$. La *silaonite* a pour formule brute Bi^2Se ^(457 à 459).

— Le bismuth se combine à chaud avec le sélénium avec un faible dégagement de lumière⁽⁴⁶⁰⁾.

Schneider⁽⁴⁴¹⁾ en fondant 2 atomes de bismuth avec 3 atomes de sélénium et fondant à nouveau le produit obtenu avec une nouvelle quantité de sélénium tout en évitant, autant que possible, l'accès de l'air, a pu préparer le sélénure Bi^2Se^3 en lamelles cristallines à éclat métallique. $D = 6,82$ (Schneider), $7,406$ (Little)⁽⁴⁶²⁾. Chauffé à l'air, ce sélénure s'oxyde avec perte de sélénium. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais facilement par l'acide azotique concentré et l'eau régale.

Chem. Pogg. **63**-77-1844. — ⁽⁴⁵⁴⁾ LÜDDECKE. An. Chem. Pharm. Lieb. **140**-277-1866. — ⁽⁴⁵⁵⁾ ATHANASESCO. C. R. **103**-271-1886. — ⁽⁴⁵⁶⁾ CARNOT. C. R. **83**-338-1876. — ⁽⁴⁵⁷⁾ FERNANDEZ. Z. Kryst. **1**-499-1877. — ⁽⁴⁵⁸⁾ FRENZEL. Jahresb. Min. **225**-1874. — ⁽⁴⁵⁹⁾ MALLEY. Am. J. Sc. (5) **15**-294-1878. — ⁽⁴⁶⁰⁾ BERZÉLIUS. J. Ph. Ch. Schweig. **23**-459-1818. — ⁽⁴⁴¹⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-628-1855. — ⁽⁴⁶²⁾ LITTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. **112**-211-1859. —

Chloroséléniure de bismuth $\text{Bi}^3\text{Se}^3 \cdot \text{BiCl}^3$. — Il a été préparé par Schneider à partir du chlorure ammoniacal et du séléniure de bismuth. Il est tout à fait analogue au chlorosulfure. Il forme des aiguilles à éclat métallique, inattaquables par l'eau.

Sélénite de bismuth $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SeO}^2$. — Ce sel a été obtenu par Nilson en petites aiguilles ⁽⁴⁴⁷⁾.

Tellurures de bismuth. — Les tellurures de bismuth se trouvent dans la nature. Le plus souvent, une partie du tellure y est remplacée par du soufre (voyez *Bismuth*, état naturel). Le tellurure de Dahlongo, en Géorgie, renferme Bi : 51,47, Te : 48,26 pour 100 et a par conséquent pour formule Bi^2Te^3 . $D = 7,642$ (Balch) ⁽⁴⁴⁵⁾. La *tétradymite* et la *grunlingite* correspondent aux formules : $2\text{Bi}^2\text{Te}^3 \cdot \text{Bi}^2\text{S}^3$ et $\text{Bi}^2\text{S}^3\text{Te}$ [Muthmann et Schröder ⁽⁴⁴⁴⁾, Berzélius ⁽⁴⁴⁵⁾].

Le tellure et le bismuth peuvent du reste s'unir en proportions variables pour donner de véritables alliages. On peut le préparer très facilement par fusion, dans un courant très lent d'hydrogène, des deux corps finement pulvérisés. Les mélanges avec excès de tellure fondent lentement en une masse d'un gris foncé. Par refroidissement, on obtient un régule dont l'aspect rappelle celui de l'argent, et qui se brise facilement. Avec un excès de bismuth, la masse refroidie possède aussi l'éclat métallique, mais se casse difficilement (Gutbier) ^(445 a).

Bromoazoture de bismuth. — Ce composé, BiAz^2Br , a été signalé à propos du *bromure* (Muir) ⁽⁴⁵⁵⁾.

Azotates de bismuth. — On connaît le sel neutre $(\text{AzO}^3)^2\text{Bi} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Ce sel se dissocie, au contact de l'eau, en sel basique et acide azotique. L'équilibre est atteint lorsque la concentration de la liqueur en acide azotique parvient à une certaine valeur, comme l'a démontré tout d'abord Ditte ⁽⁴⁴⁸⁾, [Voy. Le Chatelier ⁽⁴⁴⁹⁾]. En analysant le résidu obtenu par décomposition du nitrate neutre au moyen de quantités d'eau variables, on obtient des mélanges de compositions également diverses et formés de sel basique et de sel neutre non décomposé. Cette façon de se comporter du nitrate de bismuth neutre explique sans doute le nombre si considérable de « sels basiques » décrits.

Azotate neutre de bismuth $(\text{AzO}^3)^2\text{Bi} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se forme facilement en traitant du bismuth par l'acide azotique de densité 1,2 à 1,5. La dissolution s'effectue bien à chaud. Si le bismuth est pur, la solution est limpide. Le bismuth commercial laisse un résidu. On filtre sur de l'amianté et on évapore. Par concentration, on obtient de

⁴⁴⁵ BALCH. *Am. J. Sc.* (2)-**35**-99-1865. — ⁽⁴⁴⁴⁾ MUTHMANN et SCHRÖDER. *Z. Kryst.* **29**-140-1807. — ⁽⁴⁴⁵⁾ BERZÉLIUS. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **1**-271-1824. — ^(445 a) GUTBIER. *Z. anorg. Ch.* **31**-331-1902. — ⁽⁴⁴⁶⁾ VIOLI. *Ber. Chem. Gesell.* **10**-295-1877. — ⁽⁴⁴⁷⁾ NILSON. *B. Soc. Ch.* **2**-**23**-404-1875. — ⁽⁴⁴⁸⁾ DITTE. *C. R.* **79**-956-1874. — ⁽⁴⁴⁹⁾ LE CHATELIER. *C. R.* **100**-757-

gros prismes incolores qui, contrairement au dire de certains auteurs, renferment 5 molécules d'eau de cristallisation (et non $4,5\text{H}^2\text{O}$)^(451 à 461). Yvon admet $3,5\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁶¹⁾.

Le nitrate, isomorphe avec le nitrate de didyme, fond à $75^{\circ},5$ dans son eau de cristallisation avec formation d'un sel basique insoluble $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{Az}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁵⁹⁾. Déjà, en le maintenant à 50° , il se décompose en donnant le composé $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Az}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁵⁷⁾. [$D = 2,85$]⁽⁴⁶⁸⁾.

Le même sel basique se produit encore en abandonnant le sel neutre sur de l'acide sulfurique et de la soude. (Yvon)⁽⁴⁶¹⁾. Chauffé plus fortement, vers 260° , il perd de l'eau, des vapeurs nitreuses et laisse un résidu de sesquioxyde.

Le nitrate de bismuth est décomposé par l'eau avec formation de sel basique : le terme ultime de décomposition par l'eau bouillante est, d'après Rutten, le sel $2\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{Az}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Ditte, Yvon). Pour une dilution de 1 partie de sel pour 50 000 parties d'eau, la solution ne renferme plus trace de bismuth (Antony et Gigli)^(461 a).

Le sel neutre se dissout dans les solutions de mannite avec formation de sels dans lesquels l'acide azotique est remplacé en tout ou en partie par la mannite (Vanino et Heuser)⁽⁴⁶⁶⁾. Il est soluble dans l'ammoniac liquide, en présence de nitrate d'ammonium (Franklin et Kraus)⁽⁴⁶⁷⁾.

Muspratt a étudié l'action de l'acide sulfureux sur ce composé⁽⁴⁶⁸⁾.

Des solutions de nitrate de bismuth, les alcalis, comme du reste l'ammoniaque, précipitent à chaud une poudre jaune constituée par de l'oxyde. Avec des solutions très étendues, le précipité est constitué par un sel basique⁽⁴⁶⁹⁾.

La réfraction des solutions de nitrate de bismuth a été étudiée par Baden Powel et par Ditscheiner^(469 a et b).

Ce sel fournit des cristaux mixtes avec les nitrates des terres rares^(451 a).

Hydrate $(\text{AzO}^3)^2\text{Bi} + 1,5\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en traitant l'hydrate précédent par l'acide azotique. Il est cristallisé en rhombododécaèdres qui attirent l'humidité et se transforment en hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$ [Rutten, Ditte⁽⁴⁵⁵⁾].

Hydrate $(\text{AzO}^3)^2\text{Bi} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme dans des conditions mal définies. Rutten l'a obtenu quelquefois en chauffant l'hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$ à $75^{\circ},5$,

1885. — ⁽⁴⁵¹⁾ DUFLOS. J. Ph. Ch. Schweig. **68**-191-1855. — ⁽⁴⁵⁸⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. **(2)**-**27**-14-1859. — ⁽⁴⁵³⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert **40**-286-1812. — ⁽⁴⁵⁴⁾ GRAHAM. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-15-1859. — ⁽⁴⁵⁵⁾ GLADSTONE. Mem. Chem. Soc. **3**-480-(1845-48). — ⁽⁴⁵⁶⁾ HEITZ. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-85-1844. — ⁽⁴⁵⁷⁾ RUGE. J. prakt. Chem. **96**-115-1865. — ⁽⁴⁵⁸⁾ FREUNDT. Chemical Gazette Francis **2**-128-1844. — ⁽⁴⁵⁹⁾ RUTTEN. Z. anorg. Chem. **30**-542-1902. — ^(459 a) DE SCHULTEN. B. Soc. Chim. **29**-721-1903. — ⁽⁴⁶⁰⁾ HEITZ. J. prakt. Chem. (1)-**45**-105-1848. — ⁽⁴⁶¹⁾ YVON. C. R. **84**-1161-1877. — ^(461 a) ANTONY et GIGLI. Gazzet. ch. ital. **28**-243-1898. — ⁽⁴⁶²⁾ DITTE. C. R. **84**-1517-1877. — ⁽⁴⁶³⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (5)-**18**-520-1879. — ⁽⁴⁶⁴⁾ JANSSEN. Ar. Pharm. (2)-**68**-1 et 129-1851; **77**-241 et **78**-1-1854. — ⁽⁴⁶⁵⁾ BODMAN. Ber. Chem. Gesell. **31**-1237-1898. — ^(465 a) LAWS. Amer. J. Sc. (5)-**14**-281-1877. — ⁽⁴⁶⁶⁾ VANINO et HAUSER. Z. anorg. Chem. **28**-210-1901. — ⁽⁴⁶⁷⁾ FRANKLIN et KRAUS. Am. Chem. J. **20**-827-1898. — ⁽⁴⁶⁸⁾ MUSPRATT. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-286-1844. — ⁽⁴⁶⁹⁾ SCHÄFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **51**-172-1844. — ^(469 a) BADEN POWEL. An. Ph. Chem. Pogg. **69**-110-1846. — ^(469 b) DIT-

ajoutant à la masse fondue de l'hydrate à $1,5 \text{H}^2\text{O}$ et agitant le mélange quelques heures à 72° .

Hydrate $(\text{AzO}^3)^2 \text{Bi} + 6 \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel n'a été obtenu que sous forme de cristaux mixtes avec les nitrates des terres rares, le nitrate de didyme par exemple. De l'étude de ces cristaux, on déduit pour la densité la valeur 2,762 (Bodman).

Sous-azotate de bismuth pharmaceutique. — Le produit pharmaceutique ne représente pas un composé défini, mais un mélange dont la composition varie dans des limites assez étendues, suivant le mode de préparation ^(470 à 488).

Azotates basiques. — $\text{Bi}^2\text{O}^3. 2 \text{Az}^3\text{O}^5. 2 \text{H}^2\text{O}$ (Rutten). — Cristaux dont l'angle d'extinction est de 40° environ.

— $\text{Bi}^2\text{O}^3. \text{Az}^3\text{O}^5. 2 \text{H}^2\text{O}$. — C'est le premier terme de décomposition du sel neutre par une grande quantité d'eau [Dulk ⁽⁴⁷⁰⁾, Becker ⁽⁴⁸⁹⁾, Janssen ⁽⁴⁶⁴⁾, Ruge ⁽⁴⁵⁷⁾, Laurent ⁽⁴⁹⁴⁾, Heintz ⁽⁴⁵⁶⁾ et Rutten ⁽⁴⁵⁹⁾]. Le sel se présente sous forme de tables à aspect nacré, à contours hexagonaux. $D_{100} = 4,928$ ^(459 a). On l'obtient encore en traitant le sel neutre par de l'acide azotique dont la concentration est moindre que 6 pour 100. Il est soluble dans beaucoup d'eau, la solution laisse déposer des cristaux du sel $\text{Bi}^2\text{O}^3. 5 \text{Az}^3\text{O}^5, 8$ ou $9 \text{H}^2\text{O}$.

De Schulten admet pour ce sel la formule : $5 \text{Bi}^2\text{O}^3. 5 \text{Az}^3\text{O}^5 + 9 \text{H}^2\text{O}$.

— $\text{Bi}^2\text{O}^3. \text{Az}^3\text{O}^5. \text{H}^2\text{O}$. — On peut l'obtenir en chauffant vers 78° le sel neutre, comme l'ont montré Gladstone ⁽⁴⁵³⁾, Ruge ⁽⁴⁵⁷⁾, Graham ⁽⁴⁵⁴⁾ et Becker ⁽⁴⁹⁰⁾. Il se forme aussi en abandonnant l'hydrate précédent au contact de la liqueur où il s'est produit, ou encore lorsqu'on le traite par de l'acide azotique étendu (Rutten). On le prépare très facilement en chauffant au bain-marie une partie du sel neutre avec une partie d'eau. Suivant son mode de formation, il se présente en cristaux vraisemblablement monocliniques ou en prismes hexagonaux [Butleroff ⁽⁴⁹⁶⁾, Allan ⁽⁵⁰⁵⁾].

— $6 \text{Bi}^2\text{O}^3. 5 \text{Az}^3\text{O}^5. 8$ ou $9 \text{H}^2\text{O}$. — Rutten l'a obtenu dans diverses circonstances, entre autres en abandonnant 2 à 4 jours, à la température ordinaire, les solutions du composé $\text{Bi}^2\text{O}^3. \text{Az}^3\text{O}^5. 2 \text{H}^2\text{O}$. De Schulten l'a préparé très simplement par dilution des eaux mères d'où ce sel s'est déposé. Il est en cristaux monocliniques dont l'angle d'extinction est 90° .

SCHNEIDER. Sitz. Akad. Wien. 49-526-1864. — ⁽⁴⁷⁰⁾ DULK. Repert. Pharm. Büchner (2)-33-1-1844. — ⁽⁴⁷¹⁾ HERBERGEN. Repert. Pharm. Büchner. 55-289-1856. — ⁽⁴⁷²⁾ BUCHNER. Repert. Pharm. Büchner. 55-306-1856. — ⁽⁴⁷³⁾ CADET. J. Pharm. 1-46-1809. — ⁽⁴⁷⁴⁾ BAYLOR. Transaction of the medical Society of the state of Virginia. Session annuelle 2-413-1870. — ⁽⁴⁷⁵⁾ SALISBURY. The Chicago medical Times 36-601-1878. — ⁽⁴⁷⁶⁾ UNDERHILL. The Cincinnati Lancet and Observations (2)-1-231-1878. — ⁽⁴⁷⁷⁾ LASSAIGNE. J. Pharm. Ch. (3)-20-353-1851. — ⁽⁴⁷⁸⁾ GLÉNARD Hager's Pharm. Centr. Bl. 366-1865; Chem. Centr. Bl. (2)-592-1866. — ⁽⁴⁷⁹⁾ BÉCHAMPS. J. Pharm. Ch. (3)-32-350-1857. — ⁽⁴⁸⁰⁾ RICHE. C. R. 86-1502-1878. — ⁽⁴⁸¹⁾ CARNOT. C. R. 86-718-1878. — ⁽⁴⁸²⁾ CHAPPUIS et LINGSIER. C. R. 87-169-1878. — ⁽⁴⁸³⁾ CARNOT. C. R. 87-208-1878. — ⁽⁴⁸⁴⁾ BOUCHET. B. général de thérapeutique 94-315-1878. — ⁽⁴⁸⁵⁾ GRANDVAL. Union médicale et scientifique du Nord-Est, Reims (2)-180-1878. — ⁽⁴⁸⁶⁾ CARLES. J. Pharm. Ch. (4)-28-397-1878. — ⁽⁴⁸⁷⁾ STARTING. Ar. der Pharm. (5)-13-411-1878. — ⁽⁴⁸⁸⁾ ADRIANTZ. Jahresb. 258-1868. — ⁽⁴⁸⁹⁾ BECKER. Ar. der Pharm. (2)-55-31 et 129-1848. — ⁽⁴⁹⁰⁾ BECKER. Ar. der

On peut le préparer en traitant à chaud le sel neutre avec 24 parties d'eau jusqu'à ce que le précipité soit cristallin [Becker (⁴⁸⁹⁻⁴⁹⁰), Janssen (⁴⁸⁴), Ruge, Heintz, Allan (⁵⁰⁵)]. Suivant De Schulten, les analyses concordent mieux avec la formule $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^5. 4 \text{ Az}^2 \text{ O}^5. 8 \text{ H}^2 \text{ O}$. $D_{150} = 5,290$.

— $10 \text{ Bi}^2 \text{ O}^5. 9 \text{ Az}^2 \text{ O}^5. 7 \text{ ou } 8 \text{ H}^2 \text{ O}$. — Il se forme en traitant le sel neutre par 10 parties d'eau à 70°. Il est en cristaux rhombiques dont l'angle d'extinction est de 90° (Rutten).

— $2 \text{ Bi}^2 \text{ O}^5. \text{ Az}^2 \text{ O}^5. \text{ H}^2 \text{ O}$. — C'est le produit ultime de décomposition par l'eau bouillante des sels neutres ou basiques [Ruge, Lüddecke (⁴⁹¹), Ditte (⁴⁹²), Rutten, Allan (⁵⁰⁵)]. [Comparer Yvon et Butleroff (⁴⁹⁶)]. Chauffé en tube scellé avec un grand excès d'eau et en présence de morceaux de marbre, il est complètement décomposé à 200-205°, avec formation d'oxyde $\text{Bi}^2 \text{ O}^5$ cristallisé (Rousseau et Tite) (⁴⁹⁷).

L'existence des sels basiques suivants paraît bien douteuse à la suite des recherches de Rutten : $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^5. 4 \text{ Az}^2 \text{ O}^5. 9 \text{ H}^2 \text{ O}$ décrit par Becker et Janssen ; $4 \text{ Bi}^2 \text{ O}^5. 5 \text{ Az}^2 \text{ O}^5. 9 \text{ H}^2 \text{ O}$ [Duflos (⁴⁹¹), Herberger (⁴⁷¹)]; $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^5. 5 \text{ Az}^2 \text{ O}^5. 6 \text{ H}^2 \text{ O}$; $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^5. 3 \text{ Az}^2 \text{ O}^5. 8 \text{ H}^2 \text{ O}$ (⁴⁹⁴ et ⁴⁹⁶ à ⁵⁰⁵).

Usages. — Les sous-nitrates sont employés comme antiseptiques en médecine ; dans l'industrie, on les emploie pour empêcher les fermentations secondaires qui peuvent se produire, par exemple, pendant la préparation de l'alcool (Gayon et Dupetit) (⁵⁰⁶).

Azotate acide de bismuth. — Un azotate acide a été décrit par Ordway (⁴⁵²).

Chlorure de bismuth nitré. — Le peroxyde d'azote se combine directement avec le trichlorure de bismuth. En opérant à la température de fusion du chlorure, on obtient après refroidissement une masse jaune de composition $\text{BiCl}^3. \text{AzO}^2$. Chauffé, ce chlorure nitré donne l'oxychlorure BiOCl . A froid, à l'air sec, il est stable. L'eau donne un dégagement de vapeurs nitreuses. Le chlore ne l'attaque pas. Le benzène le décompose avec formation d'une masse noire, en même temps qu'il se colore en jaune.

L'oxyde nitrique bien pur est sans action sur le chlorure de bismuth ; mais, s'il renferme des traces de peroxyde d'azote, il le colore rapidement en jaune (V. Thomas).

— $\text{BiCl}^3. \text{AzOCl}$. — Poudre orangée (Sudborough) (³⁷²).

Phosphures de bismuth. — Le bismuth ne se combine pas au phosphore. A la température de fusion, il peut en dissoudre de très petites quantités (Granger) (⁵⁰⁹) (⁵⁰⁸ à ⁵¹⁰ et ⁵¹⁴).

Pharm. (2)-79-1-1854. — (⁴⁹¹) LÜDDECKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 140-277-1866. — (⁴⁹²) DITTE. C. R. 79-956-1874. — (⁴⁸⁵) YVON. B. Soc. Ch. 27-491-1877. — (⁴⁸⁴) LAURENT. An. Ch. Ph. 5-36-353-1852. — (⁴⁹⁶) GROUVELLE. An. Ph. Ch. (2)-19-157-1822. — (⁴⁹⁶) BUTLEROFF. Chem. Centr. Bl. 660-1880. — (⁴⁹⁷) ROUSSEAU et TITE. C. R. 115-174-1892. — (⁴⁹⁸) FISCHER et GRATZNER. Ar. der Pharm. 232-460-1894. — (⁴⁹⁸) THOMAS. Ber. Chem. Gesell. 8-119-1898. — (⁵⁰⁰) VIGGERS. Canstatt's Jahrb. für Pharm. 11-105-1851. — (⁵⁰¹) JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (2)-66-113-1857. — (⁵⁰²) FRÉMY. J. Pharm. Ch. 50-1845. — (^{502 a}) LÖWE. J. prakt. Chem. 74-541-1858. — (⁵⁰³) PHILLIPS. J. Pharm. Tr. 18-688. — (⁵⁰⁴) ULGREN. Berzelius Jahrb. 17-169. — (⁵⁰⁵) ALLAN. Am. Chem. J. 25-507-1901. — (⁵⁰⁶) GAYON et DUPETIT. C. R. 103-883-1886.

L'action de l'hydrogène phosphoré sur le trichlorure de bismuth fournit, à 100°, un dégagement d'acide chlorhydrique. Le résidu est constitué par une masse qui représente, d'après Cavazzi, un phosphure de bismuth Bi P ^(506 a).

— $\text{PH}(\text{BiBr}^3)^2$. — Ce composé a été obtenu par Cavazzi et Tivoli par l'action du phosphure d'hydrogène PH^3 sur le tribromure ⁽⁵⁷⁹⁾.

Hypophosphite de bismuth. — Hada l'a obtenu par addition d'une solution de nitrate de bismuth à une solution d'hypophosphite de potassium. C'est une poudre blanche cristalline, assez stable lorsqu'elle est sèche. Lorsqu'on la chauffe, elle se décompose d'après l'équation :



Phosphite de bismuth $(\text{PO}^3\text{H})^3\text{Bi}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Rose ⁽⁵¹²⁾ l'avait obtenu en ajoutant à une dissolution d'oxyde de bismuth dans l'acide chlorhydrique de l'ammoniaque jusqu'à trouble persistant, puis une solution concentrée de trichlorure de phosphore dans l'ammoniaque. Grützner ⁽⁵¹³⁾ l'a préparé bien cristallisé avec $5\text{H}^2\text{O}$ en dissolvant l'oxyde $\text{Bi}(\text{OH})^3$ dans un excès d'acide phosphoreux.

Orthophosphate de bismuth PO^4Bi . — Heintz l'a obtenu en traitant, par du phosphate de soude, une solution acide de nitrate de bismuth ⁽⁵¹⁴⁾. D'après De Schulten, on l'obtient bien cristallisé en prismes monocliniques en dissolvant dans un grand ballon 15 grammes d'azotate neutre à $5\text{H}^2\text{O}$ et 7 grammes de phosphate de soude cristallisé dans l'acide azotique concentré et un peu d'eau. La solution, chauffée au bain-marie, laisse déposer les cristaux lorsqu'on y fait tomber de l'eau goutte à goutte et très lentement. $D_{15} = 6,525$ ^(509 a). Le sel est insoluble dans l'acide azotique dilué (Chancel) ⁽⁵¹⁵⁾. L'eau est sans action, mais les alcalis, surtout les alcalis fixes, le décomposent complètement (Caven et Hill) ⁽⁵¹⁶⁾. Il est un peu soluble dans les solutions de chlorure. Toutefois, d'après Montemartini et Egidi, l'eau froide lui enlève à la longue de l'acide phosphorique. Avec de l'eau à l'ébullition, la décomposition reste limitée ⁽⁵¹⁷⁾.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se réduirait en laissant un résidu de bismuth, retenant un peu de phosphore. L'oxyde de carbone et l'acide carbonique ne l'attaquent pas.

Orthophosphate basique de bismuth $2\text{PO}^4\text{Bi} + 3\text{Bi}^2\text{O}^3$. — Cavazzi ⁽⁵¹⁸⁾ l'a obtenu en précipitant une solution ammoniacale de phosphate de soude par une solution ammoniacale de citrate de bismuth. C'est un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

— ⁽⁵⁰⁷⁾ GRANGER. Thèse doct. Paris, 1898. — ⁽⁵⁰⁸⁾ MARX. J. Ph. Ch. Schweig. 58-471-1850. — ⁽⁵⁰⁹⁾ CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 14-219-1884. — ⁽⁵¹⁰⁾ LANGGREBE. J. Ph. Ch. Schweig. 55-100-1829. — ⁽⁵¹¹⁾ HADA. J. Chem. Soc. 67-229-1895. — ⁽⁵¹²⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 9-45-1827. — ⁽⁵¹³⁾ GRÜTZNER. Ar. der Pharm. 235-695-1897. — ⁽⁵¹⁴⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-559-1844. — ⁽⁵¹⁵⁾ CHANCEL. C. R. 50-416-1860. — ⁽⁵¹⁶⁾ CAVEN et HILL. J. Soc. Chem. Ind. 16-29-1897. — ⁽⁵¹⁷⁾ MONTEMARTINI et EGIDI. Gazzet. ch. ital. (2)-30-377-1900.

Pyrophosphate de bismuth $(P^2O)^2Bi^4$. — Il a été obtenu par Schwarzenberg et Chancel⁽⁵¹⁹⁾ par double décomposition entre le nitrate de bismuth et le pyrophosphate de soude. L'oxyde de bismuth, dissous jusqu'à saturation dans le sel de phosphore chauffé au rouge blanc, fournit aussi du pyrophosphate qu'on peut, avec quelques précautions, obtenir par cette méthode en tables hexagonales (Wallroth)⁽⁵²⁰⁾.

Chauffé, en présence d'un excès de nitrate acide de bismuth, ce pyrophosphate se transforme instantanément et complètement en orthophosphate. L'action de l'eau l'amène à l'état d'orthophosphate.

Métaphosphates de bismuth. — Le sel de Graham (métaphosphate de soude) donne avec les solutions de nitrate de bismuth un précipité blanc qui, par agitation, se prend en une masse résineuse, soluble dans un excès de sel de soude (Rose)⁽⁵²¹⁾. Persoz l'a obtenu également par l'action, sur les solutions de nitrate, de l'acide métaphosphorique et de l'ammoniaque. Par ébullition en présence d'un excès de sel de bismuth, il se transforme facilement en orthophosphate (Chancel).

En fondant l'oxyde de bismuth avec un excès d'acide métaphosphorique et laissant lentement refroidir, Fleitmann a obtenu une masse cristalline qu'il considère comme un tétramétaphosphate⁽⁵²²⁾ (voyez Acides phosphoriques). L'eau transforme le métaphosphate en orthophosphate.

Thio-orthophosphate de bismuth BiS^4P . — Glatzel⁽⁵²⁴⁾ l'a obtenu en chauffant un mélange de 42^{gr},80 de trichlorure de bismuth et 40 grammes de pentasulfure de phosphore. Le résidu constitue le thiophosphate, masse grise cristalline, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le benzène, l'acide acétique glacial et l'acide sulfurique étendu. L'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfurique concentré donne de l'anhydride sulfureux. L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent rapidement avec dépôt de soufre. La soude, la potasse et l'ammoniaque le décomposent facilement.

Arséniures de bismuth. — Ces combinaisons sont très mal connues. D'après Descamps⁽⁵²⁵⁾, en fondant du bismuth métallique avec un excès d'arsenic, sous une couche d'acide borique, on obtient, en opérant à la température la plus basse possible, une matière de composition Bi^5As^4 . D. = 8.45⁽⁵²⁶⁻⁵²⁷⁾.

Arsénite de bismuth $AsO^3Bi + 5H^2O$. — Stavenhagen, en faisant réagir une solution aqueuse d'acide arsénieux sur du chlorure double de bismuth et de sodium dissous lui-même dans une solution de sel marin, a obtenu un précipité blanc correspondant à peu près à la formule $AsO^3Bi \cdot 5H^2O$ ⁽⁵²⁸⁾.

— ⁽⁵¹⁹⁾ CAVAZZI. Gazzet. ch ital. **14**-289-1884. — ⁽⁵²⁰⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-160-1848. — ⁽⁵²¹⁾ WALLROTH. B. Soc. Ch. (2)-**39**-516-1885. — ⁽⁵²²⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **76**-5-1849. — ⁽⁵²³⁾ FLEITMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-255 et 538-1849. — ⁽⁵²⁴⁾ GLATZEL. Z. anorg. Chem. **4**-186-1895. — ⁽⁵²⁵⁾ DESCAMPS. C. R. **86**-1065-1878. —

Arséniates de bismuth. — Ils se rencontrent à l'état naturel (voyez *Bismuth*). Citons, entre autres, parmi les produits naturels, l'*alelestite* $\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 3\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ (⁵²⁹⁻⁵³⁰).

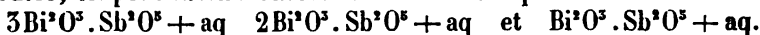
Berzélius a signalé l'existence de l'arséniate $2\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{As}^3\text{O}^5$, mais Salkowsky qui a repris l'étude de l'action de l'acide arsénique sur les sels de bismuth, a toujours obtenu l'arséniate neutre $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{As}^3\text{O}^5 \cdot 11\text{H}^2\text{O}$, quel que soit le mode opératoire (^{531, 532}). C'est une poudre blanche qui perd son eau à 120°, insoluble dans l'acide azotique même concentré, soluble dans l'acide chlorhydrique. L'eau le décompose avec formation probable de sel basique.

De Schulten a obtenu l'arséniate anhydre $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{As}^3\text{O}^5$ ($\text{As}^3\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3$) dans les mêmes conditions que le phosphate correspondant. Il est en prismes monocliniques de $D_{18} = 6, 142$.

Cavazzi (⁵¹⁸) a préparé un arséniate basique $4\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{As}^3\text{O}^5$, dans les mêmes conditions que le phosphate correspondant. Il forme un précipité blanc insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

Antimoniure de bismuth. — Le bismuth et l'antimoniate peuvent être fondus ensemble en toutes proportions. Aucun composé défini n'a été signalé (Marx) (⁵³⁸). Les produits naturels renfermant de l'antimoine et du bismuth ont été décrits à propos de l'état naturel de ce métalloïde.

Antimoniates de bismuth. — Cavazzi (⁵³¹) a signalé un sel neutre et des sels basiques. Tous ces sels se forment par l'action d'une solution concentrée d'antimoniate de potasse sur une solution étendue de citrate de bismuth ammoniacal; suivant la quantité d'antimoine ajoutée, on peut obtenir successivement les composés



Sulfoantimoniate. — Ce composé a été décrit par Rammelsberg (⁵³³).

VICTOR THOMAS,

Maître de conférences à l'Université de Clermont.

1878. — (⁵²⁶) MARX. J. Ph. Ch. Schweiger. 58-404. — (⁵²⁷) BERGMANN. Opuscule. 1785. — (⁵²⁸) STAVENHAGEN. J. prakt. Chem. (2)-54-35-1895. — (⁵²⁹) BUSZ. Z. f. Kryst. 15-616-1889. — (⁵³⁰) RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 136-422-1869. — (⁵³¹) CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 15-37-1885. — (⁵³²) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-20-418-1879. — (⁵³³) RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-193-1841. — (⁵³⁴) P. CURIE et Mme L. CURIE. C. R. 127-175-1098; 129-714-1899; 134-85-1902. — (⁵³⁵) STEFAN MEYER et EGON. R. V. Schweidler Physikal. Zeitsch. n° 10, 113. — (⁵³⁶) Giesel Ahrens Sammlung. Chem. und Chem. techn. Vorträge. 7-1. — (⁵³⁷) W. MARCKWALD. Ber. Chem. Gesell. 35-2285-1902; Chem. Zeitung. 26-895-1902. — (⁵³⁸) HENRI BECQUEREL. C. R. 136-199-431-1903. — (⁵³⁹) GIESEL. Ber. Chem. Gesell. 35-368-1903; 36-728-1903.

VANADIUM $V=51,2$

État naturel. — Le vanadium n'existe pas à l'état libre dans la nature; un nombre assez restreint de minéraux le renferment comme élément constituant, mais sa diffusion est très grande, et beaucoup de minerais, de roches primitives ⁽¹⁾ même, en contiennent de faibles quantités. Les espèces minéralogiques riches en vanadium sont le plus souvent des vanadates métalliques. Teschemacher ⁽²⁾ a signalé cependant la *vanadine*, enduits terreux jaunes d'acide vanadique sur cuivre natif (lac Supérieur). Goyder ⁽³⁾ a trouvé près de Burra (Australie) des gîtes importants d'un nouveau minéral, la *Sulvanite* ($V^2S^5, 3Cu^2S$).

Parmi les vanadates naturels nous citerons les suivants : *Vanadiolite* ⁽⁴⁾ et *Calcovanadite*, vanadates de calcium peu abondants; *Descloizite* ⁽⁵⁾ (V^2O^7Pb), *Vanadinite* ⁽⁶⁾ et *Endlichite* ⁽⁷⁾, chlorovanadates de plomb [Zimapan (Mexique) ⁽⁸⁾, Arizona ⁽⁹⁾, Ecosse ⁽¹⁰⁾, Italie ⁽¹¹⁾, Suède, Oural, Afrique du Sud ⁽¹²⁾, Carinthie ⁽¹³⁾, Espagne, etc.] : quelques vanadinites rouges se décolorent à la lumière ⁽¹⁴⁾; *Brakebuschite* ⁽¹⁵⁾, *Déchenite* ⁽¹⁶⁾, *Aréoxène*, *Eusynchite* ⁽¹⁷⁾, vanadates de plomb et de zinc de composition voisine; *Chileite* ⁽¹⁸⁾, vanadate de plomb et de cuivre (Chili); *Mottramite* ⁽¹⁹⁾, *Psittacinite* ⁽²⁰⁾, vanadates basiques hydratés de plomb et de cuivre; *Volborthite* ⁽²¹⁾, *Calcovolborthite* ⁽²²⁾, vanadates de cuivre et de calcium; *Pulchélite* ⁽²³⁾, vanadate de bismuth [Schneeberg (Saxe)]; *Carnotite* ⁽²⁴⁻²⁵⁾, sables alluvionnaires contenant du vanadate d'urane (Colorado); *Roscoelite* ⁽²⁶⁾, mica vanadié du Colorado; *Ardennite* ⁽²⁷⁾, vanadosilicate d'alumine et manganèse ⁽²⁸⁾ [Ottrez (Belgique)]; *Eosite* ⁽²⁹⁾, vanado-molybdate de plomb; *Lawrowite* ⁽³⁰⁻³¹⁾. Le phosphate de calcium de Ehl ⁽³²⁾ contient jusqu'à 7 pour 100 d'acide vanadique et peut être considéré comme un minerai de vanadium.

⁽¹⁾ DIEULAFAIT. C. R. 93-807-1881. — ⁽²⁾ TESCHEMACHER. Am. J. Sc. (2)-11-253-1851; Jahresh. 761-1851. — ⁽³⁾ GOYDER. J. Chem. Soc. 77-1094-1900. — ⁽⁴⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 4-445-1870. — ⁽⁵⁾ DAMOUR. An. Ch. Ph. 41-72-1854. — ⁽⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 29-455-1853. — ⁽⁷⁾ GOLDSCHMIDT. Z. Kryst. 32-561-1899. — ⁽⁸⁾ DEL RIO. An. Ph. Gilbert. 18-122-1804. — ⁽⁹⁾ BLACKE. Am. J. Sc. (3)-28-145-1884. — ⁽¹⁰⁾ DAMOUR. An. Min. (5)-11-161-1857. — ⁽¹¹⁾ DOMENICO LOVISATO. Atti Ac. Lincei, (5)-12-2-81-1903. — ⁽¹²⁾ MASKELYNE. J. Chem. Soc. 25-1055-1872. — ⁽¹³⁾ TSCHERMAK. Sitz. Akad. Wien. 44-157-1861; Répertoire chimie pure, 3-425-1861. — ⁽¹⁴⁾ WEINSCHENK. Z. anorg. Chem. 12-377-1896. — ⁽¹⁵⁾ DÖRING. Z. Geologie Gesellschaft 32-711-1880. — ⁽¹⁶⁾ BERGEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 80-393-1850. — ⁽¹⁷⁾ FISCHER et NESSLER. Ber. Chem. Gesell. Freiburg, 1854. — ⁽¹⁸⁾ KENNGOTT. Mohs'sche Mineralogie, 28-1855. — ⁽¹⁹⁾ ROSCOE. Proc. Roy. Soc. 25-111-1876. — ⁽²⁰⁾ GENTH. Am. J. Sc. (5)-12-55-1876. — ⁽²¹⁾ UESS. Bul. Ac. Pétersb. 4-21-1858. — ⁽²²⁾ CREDNER. An. Ph. Chem. Pogg. 74-546-1848. — ⁽²³⁾ FRENZEL. J. prakt. Chem. (2)-4-227-1874. — ⁽²⁴⁾ FRIEDEL et CUMENGE. C. R. 128-552-1899. — ⁽²⁵⁾ HULLEBRAND et RANSONNE. Am. J. Sc. 10-120-1900. — ⁽²⁶⁾ BLACKE. Am. J. Sc. 12-31-1876. — ⁽²⁷⁾ PISANI. C. R. 76-1542-1872; C. R. 77-320-1875. — ⁽²⁸⁾ LASAULX et BETTENDORFF. Ber. nieder. Gesell. 29-180-1872. — ⁽²⁹⁾ SCHRATZ. Sitz. Akad. Wien. (1)-63-176-1871. — ⁽³⁰⁾ KORSCHAROW. B. Ac. Pétersb. 11-78-1866. — ⁽³¹⁾ HERMANN. B. Soc. Nat. Moscou, 42-254-1870. — ⁽³²⁾ BERGE-

Analyses des Minéraux de Vanadium. (Consulter Dana, *Descriptive Mineralogy*, 6^e édition, 1903).

NOM DU MINÉRAL	DENSITÉ	V ⁵ O ⁵ %	As ⁵ O ⁵ %	PbO %	ZnO	CuO	MnO	CaO	MgO	AUTRES SUBSTANCES
Descloizite (1) (province de Cordoba) . . .	6,08	22,74	»	»	16,60	»	1,16	»	»	Cl : 0,24; H ² O : 2,54.
Cuprodescloizite (2)	6,06	17,40	4,78	»	11,40	8,80	5,20	»	»	»
Eusynchite (3) (Hofgrund, Bode)	5,506	24,22	0,50	1,14	57,66	15,80	0,68	»	»	»
Arcoène (4)	»	17,04	10,66	»	55,26	18,56	»	»	»	»
Décénite	»	47,16	»	»	52,92	»	»	»	»	»
Calcevolborhite (Thuringe)	3,465	59,02	»	»	38,27	0,52	16,65	0,92	H ² O : 5,05; gaugue 0,76.	»
Volborhite (6)	»	44,55	»	»	40,70	»	4,80	1,52	BaO : 4,60; H ² O : 55,85.	»
Brackbuschite (7) (Cordoba)	»	25,52	0,12	61,00	1,29	0,42	4,77	»	FeO : 4,65; H ² O : 2,05.	»
Psittacinite (8) (Laurium)	»	25,55	»	50,75	1,55	18,40	»	»	H ² O : 4,25.	»
Mottramite (9) (Angleterre)	5,804	17,14	»	50,97	2,52	19,10	»	2,13	0,26	SiO ² : 1,06; H ² O : 5,65.
Chileite (10) (Mina-Grande)	»	15,5	4,6	0,6	14,6	»	»	0,5	»	PbCl ² : 0,5; (FeAl) ³ O ⁵ : 3,5; H ² O : 2,70; SiO ² : 1,00.
Vanadiolite	3,96	44,85	»	»	54,45	»	2,61	»	»	SiO ² : 15,61; (FeAl) ³ O ⁵ : 2,5.
Vanadinite (11) de Waukelead	»	17,92	2,75	75,97	»	»	5,02	»	»	Cl : 2,54.
Vanadinite (12) de l'Arizona	6,847	19,62	1,41	77,28	»	»	»	»	»	Cl : 2,40.
Endlichite (13)	6,864	7,04	10,75	79,15	»	»	»	1,45	0,61	(FeAl) ³ O ⁵ : 15,58; SiO ² : 41,25; H ² O : 4,96; K ² O : 8,25.
Roscolite (14)	2,902	28,85	»	»	»	»	»	25,95	2,05	(FeAl) ³ O ⁵ : 25,45; SiO ² : 29,74; H ² O : 4,04.
Ardennite (15) (Ottreiz)	3,62	9,14	»	»	»	»	»	»	»	U ³ O ⁸ : 63,54; H ² O : 5,95; K ² O : 10,57.
Carnotite (15) (Colorado)	»	20,12	»	»	»	»	»	»	»	»
Pucherite (16) (Schneeberg, Saxe)	6,25	22,19	5,66	1,54	»	»	»	»	»	Bi ³ O ⁵ : 73,16.

(1) RAWKELSBERG. Sitz. preuss. Akad. 656-1890. — (2) PISANI. Bull. Min. (2) 38-1899. — (3) RAWKELSBERG. Sitz. preuss. Akad. 40-1864. — (4) BERGMANN. Jahrbuch Mineral. 397-1857. — (5) GAYRI. Ann. Phil. Soc. Philadelphie. 17-122-1877. — (6) DORNING. — (7) PISANI. C. R. 92-1292-1881. — (8) ROSCOE. Proc. Roy. Soc. 26-111-1876. — (9) DORNING. Ann. Min. 74-150-1848. — (10) FARWEL. Min. Mittheilungen. 3-504-1890. — (11) RAWKELSBERG. Mineralogie 262-1890. — (12) GENTH et COLLIE. J. Chem. Soc. 55-91-1899. — BETTENDORF. An. Ph. Chem. Pogg. 160-126-1877. — (13) FUZEKEL et GOMENOR. B. Soc. Min. 22-26-1899. — (14) FARWEL. J. prakt. Chem. (2) 4-227 et 561-1872.

Le vanadium existe en petites quantités dans beaucoup de *minerais de fer* ⁽⁵³⁾, les *minerais oolithiques* et *pisolithiques* sont tous *vanadifères* ⁽⁵⁴⁾ : *minerai de Taberg*, 0,12 pour 100 V^2O^5 ⁽⁵⁵⁾; du *Harz* ⁽⁵⁶⁾, 0,2 pour 100; du *Würtemberg* ⁽⁵⁷⁾, de *Saxe* ⁽⁵⁸⁾, d'*Angleterre* [*Staffordshire* ⁽⁵⁹⁾, *Wiltshire* ⁽⁶⁰⁾, *Irlande* ⁽⁶¹⁾], de *France*, d'*Amérique* ⁽⁶²⁾. Les *magnétites américaines* sont d'autant plus riches en vanadium qu'elles contiennent plus de *titane* ⁽⁶³⁻⁶⁴⁾. Les *pechblendes* renferment des quantités appréciables de vanadium (*Wöhler*) ⁽⁶⁵⁾, probablement à l'état de *vanadates de calcium* ⁽⁶⁶⁾, [*Johanngorgenstadt* (*Saxe*) ⁽⁶⁷⁾, *Joachimstadt* (*Bohême*) ⁽⁶⁸⁾]. Parmi les *minerais* renfermant aussi de petites quantités de vanadium, nous citerons encore les *minerais de manganèse* ⁽⁶⁹⁾, de *cuivre* ⁽⁷⁰⁻⁷¹⁾, de *plomb* ⁽⁷²⁾, *mimetèse* ⁽⁷³⁻⁷⁴⁾, *apatites* ⁽⁷⁵⁾, *plomb de Freiberg* ⁽⁷⁶⁻⁷⁷⁾. *Heddle* ⁽⁷⁸⁾ a décrit un *crystal* formé par de l'*apatite* et de la *vanadinite*.

De nombreux chimistes ont mis en évidence l'extrême diffusion du vanadium dans les roches et les minéraux les plus divers. Beaucoup d'*argiles* ⁽⁷⁹⁾ sont *vanadifères* [*Gentilly* ⁽⁸⁰⁾, *Forges-les-Eaux* ⁽⁸¹⁾, *Dreux*, *Bornholm* ⁽⁸²⁾, *Sussex* ⁽⁸³⁾]; les *basaltes* des environs de *Clermont-Ferrand* ⁽⁸⁴⁾, ceux d'*Annerod* ⁽⁸⁵⁾, près *Giessen*, contiennent 0,01 pour 100 V^2O^5 ; les *laves récentes* du *Vésuve* et de l'*Etna* en renferment aussi ⁽⁸⁶⁾.

Les roches ignées ou métamorphiques ont été étudiées systématiquement ⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾. Une moyenne de 498 analyses de *carbonate de calcium* donne 0,004 pour 100 de V^2O^5 ; la même teneur a été attribuée à 253 échantillons de grès. Parmi les roches, les plus basiques sont les plus riches, la *biotite* en contient 0,08 pour 100. *Vogt* ⁽⁹⁰⁾ conclut que la teneur en vanadium de l'écorce terrestre oscille entre 0,0025 et 0,05 pour 100.

La *bauxite* ⁽⁹¹⁾, la *cryolithe* ⁽⁹²⁾, le *rutile* ^(93, 94, 95), la *cérite* ⁽⁹⁶⁾ con-

- MANN. *Jahrb. Mineralogie*, 191-1858. — ⁽⁵³⁾ PHIPSON. *C. R.* 57-153-1865. — ⁽⁵⁴⁾ BÖTTGER. *J. B. des phys. Verein. Frankfurt am Mein*, 18-1871. — ⁽⁵⁵⁾ SEFSTRÖM. *An. Ph. Chem. Pogg.* 24-43-1831. — ⁽⁵⁶⁾ BODEMANN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 55-633-1842. — ⁽⁵⁷⁾ MÜLLER. *J. prakt. Chem.* 57-124-1852. — ⁽⁵⁸⁾ BÖDEKER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 94-555-1855. — ⁽⁵⁹⁾ DECK. *Chem. Gaz. Francis*, 298-1848. — ⁽⁶⁰⁾ RILEY. *J. Chem. Soc.* 17-21-1852. — ⁽⁶¹⁾ HODGES. *Chem. N.* 26-238-1882. — ⁽⁶²⁾ POPE. *Trans. of the American Institute of Min. Engineers. California*, 1899; *Berg. Hütt. Zeit.* 58-556-1899. — ⁽⁶³⁾ WALZ. *Am. Chemist*, 6-455-1875. — ⁽⁶⁴⁾ STILLWELL. *Am. Chemist*, 7-41-1876. — ⁽⁶⁵⁾ WÖHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 41-345-1842. — ⁽⁶⁶⁾ FICINUS. *J. prakt. Chem.* 26-35-1842. — ⁽⁶⁷⁾ KERSTEN. *J. prakt. Chem.* 29-233-1845. — ⁽⁶⁸⁾ PATERA. *Sitz. Akad. Wien.* 20-37-1856. — ⁽⁶⁹⁾ HUBER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 130-365-1864. — ⁽⁷⁰⁾ KERSTEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 51-539-1840; 52-629-1840; 53-583-1841. — ⁽⁷¹⁾ PLANERS. *Jahrb. Mineralogie*, 220-1850. — ⁽⁷²⁾ HES. *Engin. Mining J.* 33-256. — ⁽⁷³⁾ DOMEYKO. *An. Min.* (4)-14-145-1848. — ⁽⁷⁴⁾ STRUVE. *Minéralogie de la Russie par Kokscharow*, 3 et 42. — ⁽⁷⁵⁾ HEDDLE. *Greg. und. Lettsoms British Mineralogy*, 409-1858. — ⁽⁷⁶⁾ WÖHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 102-383-1837. — ⁽⁷⁷⁾ CZUDNOWICZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* 120-23-1863. — ⁽⁷⁸⁾ STOLDA. *Berg. Hütt. Zeit.* 55-325-1901. — ⁽⁷⁹⁾ BEAUVALLET. *C. R.* 49-301-1859. — ⁽⁸⁰⁾ TERREIL. *C. R.* 51-94-1860. — ⁽⁸¹⁾ FORCHHAMMER. *Overs. D. Vid. Selsk Skrift.* 88-1864. — ⁽⁸²⁾ PHIPSON. *Chem. N.* 7-210-1865. — ⁽⁸³⁾ ROUSSEL. *C. R.* 77-1102-1873. — ⁽⁸⁴⁾ ENGLBACH. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 135-123-1865; *An. Ch. Ph.* (4)-6-482-1865. — ⁽⁸⁵⁾ RICCARDI. *Gazzet. ch. ital.* 13-259-1883; *Sulla diffusione del vanadio nel regno minerale e vegetale dagli atti del Accademia Gioenia in Catania*, 1883. — ⁽⁸⁶⁾ HILLEBRAND. *Am. J. Sc.* (4)-6-209-1898. — ⁽⁸⁷⁾ TURNER. *Am. J. Sc.* (4)-7-294-1899. — ⁽⁸⁸⁾ VOGT. *Zeit. für prakt. Geologic*, 274-77-1899. — ⁽⁸⁹⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *C. R.* 49-210-1859. — ⁽⁹⁰⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *An. Ch. Ph.* (3)-61-342-1861. — ⁽⁹¹⁾ HASSELBERG. *Bihang. till. Vet. Akad. Hand. Stockholm*, 22-1-7-1897. — ⁽⁹²⁾ GILES. *Chem. N.* 76-137-1897. — ⁽⁹³⁾ APJOHN. *J. Chem. Soc.* (2)-12-

tiennent aussi des traces de vanadium. Enfin une météorite ⁽⁷³⁾ (Adare) renferme cet élément et l'analyse spectrale l'a décelé dans le soleil ^(74, 75). Demarçay ⁽⁷⁶⁾ a trouvé par la même voie le vanadium dans les cendres de divers végétaux. Il est présent dans les plantes qui croissent sur les flancs de l'Etna ⁽⁷⁶⁾. E. Lippmann ⁽⁷⁷⁾ l'a trouvé dans les betteraves. Les lignites du Pérou ⁽⁷⁸⁾ et les anthracites de la République Argentine ⁽⁷⁹⁾ sont assez riches en vanadium pour que les cendres soient un véritable minerai, la teneur des lignites est de 0,24 pour 100 et celle des cendres de 38 pour 100 (Mourlot) ⁽⁸⁰⁾.

Il est concevable que l'existence du vanadium dans un si grand nombre de matières industrielles entraîne sa présence dans beaucoup de produits métallurgiques ou chimiques : fer ⁽⁸¹⁾, scories ou laitiers ^(82, 83, 84, 85), soudes ⁽⁸⁶⁾, alcalis caustiques ⁽⁸⁷⁾, phosphates alcalins ⁽⁸⁸⁾, oxyde d'urane ⁽⁸⁹⁾. Les briques faites avec l'argile vanadifère offrent quelquefois des efflorescences de vanadates de soude lorsqu'elles sont exposées à l'humidité.

Historique. — Dans une lettre du 21 juin 1803, Alexandre de Humbolt ⁽⁹⁰⁾ signale à l'Académie des Sciences de Paris la découverte d'un nouveau métal faite par Del Rio en 1801 dans un minerai de plomb mexicain. Del Rio le nommait *erythronium* à cause de la couleur que prenaient les sels sous l'action des acides. Plus tard, en 1804, Del Rio ⁽⁹¹⁾ et Collet-Descotils ⁽⁹²⁾, qui avaient examiné à nouveau le minéral de Zimapan, le regardèrent comme un chromate basique de plomb, et l'érythronium disparut. En 1830, Sefström ⁽⁹³⁾ trouva dans du fer en barres d'Eckersholm ⁽⁹⁴⁾ « forge qui tire son minerai de Taberg dans le Smaland » un nouvel élément que Wöhler ⁽⁹⁵⁾ identifia, à Berlin, en étudiant le plomb de Zimapan avec l'ancien érythronium de Del Rio.

Sefström donna à l'élément découvert le nom de *vanadium*, dérivé de Vanadis, surnom de Freia, principale déesse de la mythologie scandinave. Il indiqua l'extraction du nouveau corps du fer de Taberg ⁽⁹³⁾. Berzélius ⁽⁹⁶⁾ étudia longuement les composés du vanadium, mais ce ne fut qu'en 1867, après les travaux classiques de Roscoe, que le poids atomique, la formule des composés et le véritable métal furent bien connus. Enfin, Moissan a préparé avec facilité la fonte de vanadium au four électrique.

104-1865. — ⁽⁷⁴⁾ HUTCHINS et HOLDEN. Ph. Mag. 5-24-325-1887. — ⁽⁷⁵⁾ LOCKYER. C. R. 86-317-1878. — ⁽⁷⁶⁾ DEMARÇAY. C. R. 130-91-1000. — ⁽⁷⁷⁾ E. LIPPMANN. Ber. Chem. Gesell. 21-5492-1888. — ⁽⁷⁸⁾ TORRICO y MECA. Boletín de Minas, 1894. — ⁽⁷⁹⁾ KYLE. Chem. N. 66-211-1892. — ⁽⁸⁰⁾ MOURLOT. C. R. 117-546-1895. — ⁽⁸¹⁾ SEFSTRÖM. J. Chem. Ph. Schweiz. 62-516-1850. — ⁽⁸²⁾ WITZ et OSMOND. C. R. 95-42-1882. — ⁽⁸³⁾ BLUM. Stahl und Eisen, 20-395-1900. — ⁽⁸⁴⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 86-147-1852. — ⁽⁸⁵⁾ FRITSCHE. B. Ac. Petersb. 9-195-1851. — ⁽⁸⁶⁾ SCHÖNE et RAMMELSBERG. Sitz. prüss. Akad. 681-1856. — ^(86 a) ROBINSON. Chem. N. 70-109-1894. — ⁽⁸⁷⁾ SMITH. Chem. N. 61-20-1890. — ⁽⁸⁸⁾ BAUNGARTEN. Dissertation über Vorkommen des Vanadins in Aetznatron. Göttingen, 1865. — ⁽⁸⁹⁾ BOLTON. Am. Chemist 7-365-1876; B. Soc. Ch. (2)-27-295-1877. — ⁽⁹⁰⁾ A. DE HUMBOLT. An. Ph. Gilbert. 71-7-1822. — ⁽⁹¹⁾ DEL RIO. Annales de ciencias naturales. Madrid, 1804. — ⁽⁹²⁾ COLLET-DESCOTILS. An. Ch. (1)-53-260-1805. — ⁽⁹³⁾ SEFSTRÖM. An. Ch. Ph. (2)-46-105-1851; An. Ph. Chem. Pogg. 21-45-1851. — ⁽⁹⁴⁾ LETTRE DE BERZÉLIUS A DULONG. An. Ch. Ph. (2)-46-552-1850. — ⁽⁹⁵⁾ WÖHLER.

Peu de travaux ont été faits sur cet élément et il règne encore beaucoup d'incertitude sur la chimie du vanadium. A cause de nombreux caractères chimiques, le vanadium a été placé par Mendéléeff et par Moissan dans le groupe de l'azote, mais on peut faire des rapprochements curieux avec d'autres groupes suivant le degré d'oxydation de ce corps simple.

Préparation. — La préparation du vanadium métallique absolument pur n'a pas été réalisée ; le métal que Roscoe⁽⁹⁷⁾ obtint contenait encore 5 pour 100 d'impuretés. Il est possible de préparer actuellement en quantités très notables et facilement des fontes de vanadium qui présentent les propriétés du métal de Roscoe.

1° **Au four électrique.** — Moissan⁽⁹⁸⁾ a obtenu la fonte de vanadium en 1893. L'oxyde, provenant de la calcination du vanadate d'ammoniaque, est mélangé de charbon de sucre et chauffé au four électrique avec un courant de 1000 ampères et 60 volts. Il est indispensable de chauffer au moyen d'un arc puissant et très peu de temps, parce que la carburation du métal est rapide. La teneur en carbone des échantillons les plus purs variait de 4,4 à 5,3 pour 100.

2° **Par réduction du chlorure de vanadium par l'hydrogène.** — Cette préparation est très délicate. Roscoe l'a décrite minutieusement⁽⁹⁷⁾ et elle est regardée comme une des plus difficiles que l'on puisse réaliser dans le laboratoire. Le chlorure VCl_3 doit être absolument sec, exempt d'oxychlorure, et avoir été préparé à l'abri de l'air. Le courant d'hydrogène doit être continu pendant 50 à 60 heures, temps de la réduction de 3 à 4 grammes de chlorure ; il faut rendre l'appareil complètement étanche pendant tout ce temps, et éviter la diffusion gazeuse. Le métal obtenu contient malgré tout des traces d'oxydes et environ 1,5 pour 100 d'hydrogène. L'expérience de Roscoe n'a jamais été reprise depuis 1869.

Préparations antérieures. — Nous indiquerons rapidement les diverses tentatives faites pour obtenir le vanadium métallique avant les belles études de Roscoe. Berzélius⁽⁹⁶⁾ constata que l'anhydride vanadique n'était réduit qu'incomplètement au four à vent par le charbon. Johnson⁽⁹⁹⁾ puis Roscoe ne purent obtenir de métal par cette voie, car ils ne pouvaient chauffer suffisamment le mélange, mais ce fut Moissan qui put en réaliser la réduction⁽⁹⁸⁾ au four électrique.

La réduction de l'anhydride vanadique par l'hydrogène^(96, 100, 101) et par le potassium⁽⁹⁶⁾ ne réussit pas. Le gaz ammoniac sec⁽⁹⁶⁾ n'a donné que de l'azoture⁽¹⁰⁵⁾, en agissant sur l'oxytrichlorure de vanadium⁽¹⁰⁴⁾. La réduction⁽¹⁰¹⁾ de l'oxytrichlorure par l'hydrogène est incomplète, celle de l'azoture également (Roscoe). La réduction du chlorure de vanadium par

An. Ph. Chem. Pogg. 24-49-1831. — ⁽⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-47-537 à 409-1831. — ⁽⁹⁷⁾ ROSCOE. Ph. T. Roy. Soc. 159-2-689-1860. — ⁽⁹⁸⁾ MOISSAN. C. R. 122-1297-1893 ; Le four électrique, 247-1897. — ⁽⁹⁹⁾ JOHNSON. News Edinb. J. of Sc. (5)-166-518. — ⁽¹⁰⁰⁾ UHRLAUB. Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff. Göttingen, 22-1855. — ⁽¹⁰¹⁾ SCHAFARIK. Sitz. Akad. Wien. 33-5-1858. — ⁽¹⁰²⁾ ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. (suppl.) 6-77-1868. — ⁽¹⁰³⁾ ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. (suppl.) 7-81-1870. — ⁽¹⁰⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 22-1-

le sodium, dans un tube de fer, donna à Roscoe ⁽¹⁰⁵⁾ après purification un métal titrant 91,5 pour 100.

Vanadium électrolytique. — Gore, Schucht ^(105 a) n'ont pu effectuer de dépôt de vanadium par électrolyse. Cowper Coles ^(105 b) a obtenu un dépôt brillant métallique par l'emploi d'une solution d'anhydride vanadique dans l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de sodium. L'électrolyse se fait à 82°, la densité est de 18 à 20 A par pied carré, la force électromotrice 1,88 volt.

Propriétés physiques. — Le vanadium de Roscoe est une poudre grisâtre, réfléchissant fortement la lumière, cristalline et blanche comme l'argent au microscope. Elle n'est pas magnétique et ne s'agglomère pas par la compression. $D_{150} = 5,5$. La fonte de vanadium à 4 pour 100 de carbone ⁽¹⁰⁶⁾ a une cassure métallique blanche et n'est ni fusible, ni volatile dans un courant d'hydrogène. Smith ⁽¹⁰⁷⁾ estime son point de fusion au-dessus de 2000° et Moissan considère le vanadium comme un des métaux les plus réfractaires. $D_{150} = 5,8$.

Le spectre du vanadium, entre deux pointes de métal, a été décrit par Thalen ⁽¹⁰⁸⁾. Hasselberg ⁽¹⁰⁹⁾, Lokyer et Baxandall ⁽¹⁰⁹⁾, se sont occupés récemment de ce spectre. Le volume spécifique du vanadium a été donné par Thorpe. La chaleur spécifique et la chaleur atomique ⁽¹¹¹⁾ du vanadium ont été déduites de celles des alliages d'aluminium d'après la loi de Regnault; chaleur spécifique : 0,1235, chaleur atomique : 6,3.

Propriétés chimiques. — Le vanadium est inaltérable à l'air; chauffé, il brûle dans l'air et l'oxygène avec incandescence, en se transformant en oxydes de plus en plus oxygénés. La caractéristique de cet élément est son avidité pour l'oxygène, qui en fait un réducteur très énergique. Il se combine au chlore avec incandescence, en donnant du tétrachlorure. Il fixe l'azote à haute température; il se combine au platine, réduit le verre et la porcelaine en donnant des siliciures indiqués par Roscoe. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sont sans action, mais l'acide nitrique ou l'acide fluorhydrique le dissout facilement. L'acide sulfurique concentré fournit une solution jaune verdâtre, les alcalis en fusion l'oxydent en donnant des vanadates alcalins; lorsque les lessives alcalines sont étendues, elles ne l'attaquent pas. Le vanadium est insoluble dans l'argent en fusion (Moissan).

ALLIAGES DE VANADIUM. — Nous dirons quelques mots des alliages de vanadium qui ont été étudiés avec détails depuis peu de temps, et qui pourront recevoir quelques applications pratiques.

Moissan ⁽¹⁰⁶⁾ a préparé le premier dans son four électrique, dès 1893, des ferrovanadiums à 18 pour 100 de vanadium, et a obtenu en outre, par

1831. — ^(105 a) SCHUCHT. Berg. Hütt. Zeit. **39**-221-1880; Chem. N. **47**-209-1885. — ^(105 b) COWPER COLES. The Engineering and Mining Journal, **67**-744-1890. — ⁽¹⁰⁶⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-**15**-1281-1896. — ⁽¹⁰⁷⁾ SMITH. J. Soc. Chem. Ind. **20**-1183-1901. — ⁽¹⁰⁸⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-**18**-243-1869. — ⁽¹⁰⁹⁾ HASSELBERG. Académie des Sciences de Stockholm, 1899. — ⁽¹¹⁰⁾ LOCKYER et BAXANDALL. Proc. Roy. Soc. **68**-189-1901. — ⁽¹¹¹⁾ MATIGNON et MONNET. C. R. **134**-543-

projection d'anhydride vanadique, mélangé d'aluminium en poudre, sur un bain d'aluminium, un alliage métallique, malléable, de peu de dureté, et renfermant 2,5 pour 100 de vanadium. Hélois (¹¹³) a obtenu l'alliage Al Va cristallisé en paillettes brillantes dans un excès d'aluminium et insoluble dans les acides étendus (⁹⁶). Stavenhagen et Schuchard (¹¹³), en utilisant l'aluminothermie, ont préparé l'alliage Mo V.

Protector Smith (¹¹⁴) a décrit, avec détails, la préparation de ferrovana- diums propres à la fabrication des aciers; enfin, en 1903, Gin (¹¹⁵) a breveté la fabrication des alliages de vanadium par électrolyse au moyen d'une anode formée d'un aggloméré de trioxyde de vanadium et de charbon et d'une cathode constituée par le métal liquide de l'alliage.

Caractères et analyse (¹¹⁶ à ¹¹⁸). — En analyse, le vanadium se retrouve à côté du tungstène. Les solutions sont réduites par l'hydrogène sulfuré, mais non précipitées. Les sulfures alcalins, après neutralisation des solutions, ne précipitent pas, mais les solutions se colorent fortement en brun ou en rouge cerise, et le sulfure de vanadium se sépare lorsque la solution est rendue faiblement acide. Quelques réactifs permettent de déceler des quantités extrêmement faibles de vanadium. L'eau oxygénée (¹¹⁹) colore en rouge foncé une solution acide de vanadium. L'éther (¹²⁰) enlève la coloration au liquide en se colorant lui-même (sensible à 1/84 000). En employant l'acide pyrogallique et l'éther, contenant une trace d'éthénol, la réaction est plus sensible encore (¹²¹). L'acide tannique donne avec les vanadates alcalins une teinte noire extrêmement foncée (¹²²). Le chlorhydrate d'aniline, additionné de chlorate de potasse, permet, par formation de noir d'aniline, de déceler 1/10 de gramme de vanadium. Le sulfocya- nure de potassium (¹²³) colore en bleu les solutions de vanadium, et l'on peut apprécier 1/12 000 de cet élément. Les caractères pyrognostiques (¹²¹) du vanadium ont été étudiés par Bunsen.

La recherche du vanadium dans les minerais se fait par fusion avec les carbonates alcalins (¹²⁵) additionnés de nitrate ou de chlorate de potassium (¹²⁶), ou par le carbonate de soude et le soufre (¹²⁷).

On rend ainsi le vanadium soluble dans l'eau, à l'état de vanadate ou de sulfovanadate alcalin facile à caractériser. L'Hôte (¹²⁸) a pu retirer et doser 0^{gr},03 de vanadium dans 1 kilogramme de bauxite, en le transformant en oxytrichlorure volatil. La matière est calcinée avec du charbon, et

1902. — (¹¹³) HÉLOIS. B. Soc. Enc. 446 et 906-1896. — (¹¹³) STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 35-909-1902. — (¹¹⁴) PROTECTOR SMITH. J. Soc. chem. Ind. 1185-1901. — (¹¹⁵) GIN. Industrie électrochimique, 7-42-1903; Revue Chimie Ind. 223-1903. — (¹¹⁶) CARNOT. Traité d'analyse des substances minérales, II-774-1904. — (¹¹⁷) CLASSEN. Ausgewählte Methoden der Analyt. Chemie, Braunschweig 1901. — (¹¹⁸) TREADWELL. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II-1902. — (¹¹⁹) BARESWILL. An. Ch. Ph. (5)-20-369-1847. — (¹²⁰) WERTHER. J. prakt. Chem. 83-195-1861; Répertoire de chimie pure, 4-57-1867. — (¹²¹) MATIGNON. C. R. 138-89-1904. — (¹²²) WITZ. C. R. 87-1087-1878; C. R. 83-348-1876. — (¹²³) W. ELRAM. Sitz. der Naturw. der Universität Dorpat, 28-1895. — (¹²⁴) BUNSEN. Flammenreactionen, Heidelberg, Kœrster, 1886. — (¹²⁵) APJOHN. Crooks select methode, 133. — (¹²⁶) NICOLLARDOT. B. Soc. Ch. (5)-29-731-1903. — (¹²⁷) LINDEMANN. Z. anal. Chem. 18-101-1879. — (¹²⁸) L'HÔTE. An. Ch.

chauffée à 250° dans un courant de chlore sec. En décomposant l'oxychlorure par l'eau distillée, il est possible de le doser quantitativement.

Dosage et séparations. — Le vanadium est toujours amené à l'état de vanadate alcalin, et les méthodes de dosage pondérales permettent la pesée de l'acide vanadique ou du sulfure de vanadium ⁽¹²⁹⁾.

La précipitation à l'état de métavanadate d'ammonium insoluble dans une solution de chlorhydrate d'ammonium ⁽¹³⁰⁾ et dans l'alcool est une forme fréquemment utilisée, et qui n'est exacte qu'en prenant de grandes précautions. Les séparations par le nitrate mercurieux, l'acétate d'urane ⁽¹¹⁶⁾, le chlorhydrate d'ammonium, sont aussi très délicates, et il n'y a pas ainsi de méthode absolument quantitative; la plupart des précipités étant incomplets.

Les dosages volumétriques par réduction de la solution sulfurique par le zinc ⁽¹¹⁶⁾, l'aluminium ⁽¹³¹⁾, l'acide sulfureux ⁽¹³²⁻¹³⁴⁾, l'acide chlorhydrique ⁽¹³⁵⁾, l'acide iodhydrique ⁽¹³⁶⁾, l'acide tartrique ⁽¹³⁷⁾, l'acide oxalique ⁽¹³⁸⁾, puis retour au maximum d'oxydation par le permanganate de potassium, sont plus rapides et aussi exactes. Truchot ⁽¹³⁹⁾ a indiqué un procédé électrolytique de dosage, et Maillard a utilisé colorimétriquement la teinte produite par l'eau oxygénée. Nous mentionnerons les séparations de l'arsenic ⁽¹⁴¹⁾, du phosphore ⁽¹⁴²⁾, du tungstène ^(143 à 145), du chrome ⁽¹⁴⁶⁾, du molybdène ⁽¹⁵¹⁻¹⁵⁹⁻¹⁴⁷⁾, du silicium ⁽¹⁴⁸⁾, qui sont les plus difficiles. Le dosage dans les alliages ^(149 à 152) est très étudié actuellement.

Poids atomique. — Berzélius ⁽⁹⁶⁾ considérait le vanadium comme un métal voisin du chrome et du tungstène. Il crut avoir obtenu le métal en réduisant l'anhydride vanadique par le charbon, et en déduisit l'équivalent 68,5. Roscoe ⁽¹⁰²⁾ reprit la même méthode, et prouva que la réduction ne se faisait que jusqu'au trioxyde.

Par le dosage du chlore dans l'oxytrichlorure, il fixa la valeur du poids atomique avec une approximation de $\pm 0,1$.

NOMBRE TROUVÉ	AUTEURS	DATES	
52,39	Berzélius ⁽⁹⁶⁾ .	1831	Moyenne de 3 réductions de V ² O ⁵ par H.
55,35	Czudnowicz ⁽⁵⁷⁾ .	1863	Moyenne de 3 réductions de V ² O ⁵ par H.
52,51	Berzélius ⁽⁹⁶⁾ .	1851	Oxydation de V ² O ⁵ en V ³ O ⁵ .
51,291	Roscoe ⁽¹⁰²⁾ O = 16.	1867	Moyenne de 17 dosages de chlore dans VO Cl ³ .
51,371	Roscoe ⁽¹⁰²⁾ O = 16.	1867	Moyenne de 4 réductions V ² O ⁵ par H.
51,2	Sébert et Meyr ⁽¹⁵⁴⁾ .	1904	Commission internationale des P. A.

Ph. (6)-22-407-409-1891. — ⁽¹²⁹⁾ NORBLAD. Upsala Univers. Arskrift, 65-1875. — ⁽¹³⁰⁾ GOOCH et GILBERT. Blairs chemical analysis of Iron, 93-1902; Z. anorg. Chem. 35-420-1903. — ⁽¹³¹⁾ FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. 29-2981-1896; ROSENHEIM. Z. anorg. Chem. 32-181-1902. — ⁽¹³²⁾ FRITSCHÉ. 82-258-1900. — ⁽¹³³⁾ GERLAND. Ber. Chem. Gesell. 10-1515-1877. — ⁽¹³⁴⁾ HILLEBRAND. J. Am. Chem. Soc. 20-461-1898. — ⁽¹³⁵⁾ GOOCH et STOCKEY. Chem. N. 87-133-1903. — ⁽¹³⁶⁾ BROWNING. Am. J. Sc. (4)-2-185-1896. — ⁽¹³⁷⁾ BROWNING. Z. anorg. Chem. 7-158-1894. — ⁽¹³⁸⁾ ROSENHEIM et FRIEDHEIM. Z. anorg. Chem. 1-513-1892. — ⁽¹³⁹⁾ TRU-

Roscoe attribue les erreurs qu'il a retrouvées en calculant les trois déterminations moyennes de Berzélius et de Czudnowicz, à l'acide phosphorique entraîné par le gaz réducteur. Une trace de phosphore empêche la réduction et la réoxydation complètes des oxydes du vanadium. Le vanadium est nettement pentavalent, mais il peut aussi être bi, tri et tétravalent. Il se rapproche beaucoup du phosphore, de l'arsenic, d'une part, du niobium d'autre part. Ajoutons que, dans les composés bivalents, il présente une grande analogie avec le chrome ⁽¹⁶⁵⁾.

Nomenclature. — La nomenclature des composés du vanadium est extrêmement compliquée; il y a eu, et il y a encore de nombreuses confusions dans les dénominations utilisées. Elle ne sont d'ailleurs pas rationnelles, puisqu'on dénomme trioxyde l'oxyde V^3O^3 , tétrioxyde l'oxyde V^3O^4 , pentoxyde l'oxyde V^3O^5 . Nous emploierons les dénominations utilisées par Roscoe, et nous indiquerons les synonymies. Le radical (VO) a été appelé vanadyle, et il est commode d'utiliser ce symbole (Roscoe) ⁽¹⁶²⁾.

Applications ⁽¹⁶⁶⁾. — Les composés du vanadium sont encore peu employés, cependant la réduction et l'oxydation facile de l'acide vanadique ont fait penser qu'il serait possible d'utiliser ce corps. Divers essais ont été tentés en céramique pour les couleurs de grand feu. La fabrication des encres ⁽¹⁶⁷⁾ et la teinture en noir d'aniline ^(158 à 160) sont les seuls emplois courants du vanadium. On l'a utilisé aussi comme masse de contact ⁽¹⁶¹⁾ ou comme corps intermédiaire ⁽¹⁶²⁾ dans la fabrication de l'acide sulfurique. La thérapeutique a cru pouvoir appliquer l'acide vanadique comme antiseptique en gynécologie ⁽¹⁶³⁾ et les médications vanadiées doivent guérir la tuberculose. En photographie ⁽¹⁶⁴⁻¹⁶⁵⁾ le sulfate de vanadyle ⁽¹⁶⁶⁾ a été proposé comme un révélateur puissant ⁽¹⁶⁷⁾ et régénérable. Le vanadate d'ammonium est un réactif sensible des huiles de sésame ⁽¹⁶⁸⁾. Les alliages ferro-vanadium jouissent de propriétés particulières qui les font étudier très sérieusement ⁽¹⁶⁹⁾. L'alliage vanadium-aluminium peut trouver aussi des emplois à cause de sa sonorité, de sa légèreté et de sa résistance aux agents chimiques ou physiques ⁽¹⁷⁰⁾.

CHOT. An. chimie analytique appliquée, 7-165-1802. — ⁽¹⁴⁰⁾ MAILLARD. B. Soc. Ch. (5)-23-422-1900. — ⁽¹⁴¹⁾ FIELD et SMITH. J. Am. Chem. Soc. 18-1051-1896. — ⁽¹⁴²⁾ HOLVERSCHUIT. Inaugural Dissert. Berlin, 1890. — ⁽¹⁴³⁾ FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. 23-355-1890. — ⁽¹⁴⁴⁾ ROSENHEIM. Ber. Chem. Gesell. 23-5208-1890. — ⁽¹⁴⁵⁾ FRIEDHEIM et ROTHENBACH. Z. anorg. Chem. 6-15-1894. — ⁽¹⁴⁶⁾ KLECKI. Z. anorg. Chem. 5-381-1895. — ⁽¹⁴⁷⁾ FRIEDHEIM et EULER. Ber. Chem. Gesell. 28-2067-1895. — ⁽¹⁴⁸⁾ MOISSAN et HOLT. An. Ch. Ph. (7)-27-277-1902. — ⁽¹⁴⁹⁾ FORESTIER. B. Soc. Ch. (5)-13-589-1895. — ⁽¹⁵⁰⁾ NICOLLARDOT. C. R. 138-1548-1905. — ⁽¹⁵¹⁾ CAMPAGNE. C. R. 137-570-1905. — ⁽¹⁵²⁾ CAMPAGNE. Ber. Chem. Gesell. 36-3164-1905. — ⁽¹⁵³⁾ ROSCOE. Ph. T. Roy. Soc. 158-I-1868. — ⁽¹⁵⁴⁾ SEBERT et MEYER. Ber. Chem. Gesell. 37-9-1904. — ⁽¹⁵⁵⁾ PICCINI et MARINO. Z. anorg. Chem. 32-68-1902. — ⁽¹⁵⁶⁾ NICOLLARDOT. Revue technique de l'artillerie, 63-360-1904. — ⁽¹⁵⁷⁾ APPELBAUM. Polyt. J. Dingler 271-425-1889. — ⁽¹⁵⁸⁾ GOULLON. Moniteur de la teinture, 25-369-1878. — ⁽¹⁵⁹⁾ HOMMET. B. Soc. de Rouen, 265-1876. — ⁽¹⁶⁰⁾ G. WITZ et F. OSMOND. C. R. 95-42-1882; B. Soc. Ind. Rouen, 186-1885. — ⁽¹⁶¹⁾ DE HAEN. D. R. P. 128616. — ⁽¹⁶²⁾ HÉLOUIS. Brevet français 292992-1899. — ⁽¹⁶³⁾ LEBLOND et DAVID. B. général de thérapeutique, 145-851-1905. — ⁽¹⁶⁴⁾ LIKSGANG. Photograph. Archiv. 34-209-1895. — ⁽¹⁶⁵⁾ LUMIÈRE. J. Pharm. Ch. (5)-30-520-1894. — ⁽¹⁶⁶⁾ TOMIN. Apot. Z. 14-661-1899. — ⁽¹⁶⁷⁾ MERCK. Geschäftsberichte, 19-1899. — ⁽¹⁶⁸⁾ BELLIÈRE. B. Soc. Ch. (5)-23-151-1900. — ⁽¹⁶⁹⁾ GUILLET. C. R. 138-367-1904. — ⁽¹⁷⁰⁾ TRACBOT.

Les données sur la production et la consommation du vanadium sont rares et incertaines. Witz et Osmond⁽¹⁶⁰⁾ notent en 1882 qu'à Manchester le vanadate d'ammonium était vendu 937 francs le kilogramme pour la teinture. La statistique d'Espagne⁽¹⁷¹⁾ en 1902 mentionne une seule mine en activité avec extraction de 40 tonnes de minerais. En janvier 1904 le ferro-vanadium à 30 pour 100 valait 80 francs le kilogramme de vanadium contenu dans l'alliage.

Combinaisons du vanadium avec l'hydrogène ⁽¹⁶⁵⁾. — On ne connaît pas l'hydrure de vanadium. Le vanadium de Roscoe contenait 1,3 pour 100 d'hydrogène, et par l'action du sodium sur le chlorure VCl^3 , la poudre métallique obtenue fixe l'hydrogène et donne de l'eau par oxydation.

Combinaisons du vanadium avec le fluor. — Les composés binaires anhydres du fluor avec le vanadium n'ont pas été préparés. On admet l'existence du trifluorure V^3F^6 et du pentafluorure V^2F^5 dans les solutions.

Trifluorure de vanadium $V^3F^6, 6H^2O$. — Ce composé a été obtenu par évaporation d'une solution de trioxyde hydraté dans l'acide fluorhydrique.

La chaleur de neutralisation d'une molécule d'acide fluorhydrique est 19514^{cal}; de 2 mol. : 36331^{cal}; de 3 mol. : 52238^{cal}. Le fluorure hydraté forme des croûtes cristallines solubles dans l'eau, recristallisant dans l'eau chargée d'acide fluorhydrique. A 150° il perd une molécule d'eau, et absorbe l'oxygène si l'on pousse plus loin la déshydratation⁽¹⁷²⁾. Le trifluorure de vanadium donne, avec les fluorures métalliques, des sels doubles hydratés et cristallisés^(173 et 174).

Tétrafluorure de vanadium. — Berzélius indique que le tétroxyde de vanadium se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique hydraté. La solution donne des cristaux bleus avec les fluorures alcalins. Guyard⁽¹⁷⁵⁾, en réduisant par l'alcool une solution d'anhydride vanadique dans l'acide fluorhydrique, a obtenu un liquide incristallisable par concentration et qui par calcination lui a laissé le fluorure anhydre.

Pentafluorure de vanadium VF^5 . — Ce composé, stable en solution très fluorhydrique⁽¹⁷⁶⁾, se transforme en oxyfluorure par évaporation à l'air.

BICHLORURE DE VANADIUM $VCl^2 = 122,10$ (V : 41,93 ; Cl : 58,07)

PRÉPARATION. — Un mélange d'hydrogène et de vapeurs de tétrachlorure de vanadium, passant dans un tube de verre chauffé au rouge sombre, donne du bichlorure de vanadium⁽¹⁰³⁾. La réduction doit être ménagée, le

Revue chimie pure et appliquée, 401-1901. — ⁽¹⁷¹⁾ Official Estadistica Minera de España, 1902. — ⁽¹⁷²⁾ PETERSEN. J. prakt. Chem. (2)-40-193 et 271-1889. — ⁽¹⁷³⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 9-386-1895. — ⁽¹⁷⁴⁾ MELIKOFF et KASANEWSKI. Z. anorg. Chem. 28-242-1901. — ⁽¹⁷⁵⁾ GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-25-350-1870. — ⁽¹⁷⁶⁾ PETERSEN. Vanadinets og dets nærmste analoger. Gylden-

bichlorure étant susceptible, lui-même, d'une réduction par l'hydrogène pour donner le métal.

PROPRIÉTÉS. — Le bichlorure forme des tables hexagonales vert pomme $D_{16} = 3,23$. Il n'est pas volatil sans décomposition dans l'hydrogène ou l'acide carbonique; très déliquescent, il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Une solution de trichlorure réduite par électrolyse devient violette et renferme du bichlorure de vanadium. Cette solution est extrêmement réductrice ⁽¹⁷⁷⁾.

TRICHLORURE DE VANADIUM $VCl_3 = 157,55$ (V : 52,49 ; Cl : 67,50)

Le trichlorure de vanadium se forme en faisant bouillir le tétrachlorure, ou en l'abandonnant longtemps à la température ordinaire, enfin dans la préparation du bichlorure. L'action du chlore sec sur le trisulfure de vanadium donne un mélange de chlorure de soufre et de trichlorure de vanadium qu'on isole en distillant à 150° dans l'acide carbonique ⁽¹⁷⁸⁾. Il se présente sous forme de cristaux semblables par la couleur au chlorure de chrome violet. $D_{16} = 3,00$, non volatil. Il est très déliquescent et donne une dissolution brune que l'acide chlorhydrique fait virer au vert. Il est soluble dans l'alcool et l'éther ⁽¹⁰⁸⁾.

Hydrate $VCl_3 \cdot 6H_2O$. — Par électrolyse de la dissolution d'anhydride vanadique dans l'acide chlorhydrique en excès, la solution devient d'un beau vert. Elle cristallise par la concentration et si, refroidie à 0° , on la sature d'acide chlorhydrique gazeux ⁽¹⁷⁹⁾. La liqueur est très réductrice: elle donne, avec les alcalis, un précipité vert floconneux, et peut fournir des sels doubles avec les chlorures alcalins ⁽¹⁸⁰⁾.

TÉTRACHLORURE DE VANADIUM $VCl_4 = 193$ (V : 26,52 ; Cl : 73,47)

PRÉPARATION. — Le meilleur procédé consiste à faire agir le chlore sec sur le carbure ou la fonte de vanadium (Moissan). Le métal, l'azoture chauffés dans le chlore donnent du tétrachlorure ⁽¹⁰⁸⁾. Roscoe faisait passer des vapeurs d'oxytrichlorure mélangé de chlore sur une couche de charbon de sucre chauffé au rouge sombre. L'action du chlorure de soufre sur l'anhydride vanadique permet de l'obtenir avec facilité ⁽¹⁸¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le produit obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes est rectifié dans un courant d'acide carbonique et séparé de l'oxytrichlorure qui passe à 148° et du trichlorure non volatil. Le tétrachlorure est un liquide rouge brun foncé bouillant à 154° sous 760^{mm} ⁽¹⁰⁸⁾, $151^\circ,5$ ⁽¹⁸¹⁾. $D_0 = 1,8584$; $D_4 = 1,8565$; $D_{11} = 1,852$; $D_{35} = 1,8159$; $DV_{205} = 6,78$; DV calculée = 6,67. Le tétrachlorure de vanadium se décompose lentement à froid, rapidement à la lumière, instantanément à chaud. Il fume à l'air et reste liquide à 18° . Il n'a pu être ni chloré ni bromé. L'eau le dissout en

dalske, Kopenhague, 1888. — ⁽¹⁷⁷⁾ PICCINI. Z. anorg. Chem. **32-68-1902**. — ⁽¹⁷⁸⁾ HALBERSTADT. Ber. Chem. Gesell. 1619-1882. — ⁽¹⁷⁹⁾ PICCINI et BRAZZI. Z. anorg. Chem. **19-394-1899**. — ⁽¹⁸⁰⁾ LOCKE et EDWARDS. Am. Chem. J. **20-594-1898**. — ⁽¹⁸¹⁾ MATIGNON et BOURION.

donnant une solution bleue de tétr oxyde. Le sodium le réduit avec explosion. Il est soluble dans le benzène, l'acide acétique, le bromure d'éthyle, et la cryoscopie en a été faite⁽¹⁸³⁾ dans ces dissolvants. Divers essais ont été tentés pour l'employer comme chlorurant⁽¹⁸³⁻¹⁸⁴⁾.

TRIBROMURE DE VANADIUM $VBr^3 = 291,08$ (V : 47,58; Br : 82,41)

Le tribromure se prépare par l'action du brome sec sur le carbure, la fonte, l'azoture, le métal, ou un mélange de trioxyde et de charbon. Dans ce cas, le produit formé étant solide, les appareils se bouchent facilement⁽¹⁸⁵⁾. Le bromure de vanadium forme un sublimé gris amorphe, déliquescent, volatil avant de fondre⁽¹⁸⁵⁾. Il est instable et perd du brome même dans l'air sec. L'analyse en est délicate à cause de l'azotate d'argent entraîné dans la précipitation du bromure d'argent.

L'hydrate $VBr^3, 6H^2O$ a été préparé par électrolyse par une méthode analogue à celle qui donne le trichlorure hydraté⁽¹⁷⁹⁾. Il est plus instable. Le bi et le tétrabromure de vanadium sont inconnus.

Combinaisons de l'iode avec le vanadium. — L'iode n'agit ni à chaud ni à froid sur le métal, l'azoture ou le carbure. Il n'a pas été préparé de combinaisons binaires.

L'hydrate VI^6H^2O a été décrit et préparé par le même procédé que le tribromure hydraté⁽¹⁷⁹⁾.

Composés oxygénés du vanadium. — Roscoe⁽¹⁸²⁾ indique cinq degrés d'oxydation du vanadium, le protoxyde V^2O , le bioxyde V^2O^2 , ou bivanadyde, le trioxyde V^2O^3 ou sesquioxyde, le tétr oxyde V^2O^4 , enfin le pentoxyde V^2O^5 . Enfin il a été isolé des combinaisons de ces oxydes entre eux.

PROTOXYDE DE VANADIUM $V^2O = 118,4$ (V : 86,48; O : 43,51)

Le métal de Berzélius n'était autre que cet oxyde. Le vanadium s'oxyde à l'air lentement en donnant le protoxyde. L'hydrate de protoxyde s'obtient en précipitant, par l'ammoniaque, la solution du chlorure de vanadyde réduit par l'amalgame de sodium dans un courant d'hydrogène⁽¹⁸⁶⁾.

BIOXYDE DE VANADIUM $V^2O^2 = 134,4$ ⁽¹⁸⁷⁾ (V : 76,19; O : 25,8)

La réduction des vapeurs d'oxytrichlorure, dans un grand excès d'hydrogène à travers un tube de charbon, donne des oxychlorures inférieurs et du bioxyde de vanadium qui reste mélangé au charbon. Le

C. R. 138-631-1904. — ⁽¹⁸³⁾ OSSIPOFF. 34-58-1902; 41^e Congrès naturalistes russes. Karkof. 1902. — ⁽¹⁸⁵⁾ WILLEGERODT. J. prakt. Chem. 2-35-142-1887. — ⁽¹⁸⁴⁾ STEELE. Chem. Soc. 5 novembre 1905. — ⁽¹⁸⁶⁾ SCHAFARIK. An. Ch. Ph. (3)-55-483-1859. — ⁽¹⁸⁶⁾ LOCKE et EDWARDS. Z. anorg. Chem. 19-376-1899. — ^(186. a) BUFF et WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-277-1859. — ⁽¹⁸⁷⁾ DUMAS. C. R. 67-447-1868. — ⁽¹⁸⁸⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (6.-

bioxyde est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides en donnant une liqueur violette très réductrice. Les solutions acides de bioxyde se font par réduction des dissolutions sulfuriques d'acide vanadique par l'amalgame de sodium, le zinc ou le cadmium. Elles réduisent les couleurs végétales et constituent un réactif des plus sensibles de l'oxygène⁽¹⁰²⁾. L'ammoniaque en précipite un hydrate brun très oxydable.

TRIOXYDE DE VANADIUM $V^3O^5 = 150,4$ (V : 68,08; O : 31,91)

(*Sesquioxyde de vanadium.*)

PRÉPARATION. — 1° L'anhydride vanadique est réduit au rouge par l'hydrogène ou le charbon; la réduction est empêchée en partie par 1 pour 100 d'acide phosphorique. 2° On peut encore préparer facilement le trioxyde de vanadium par l'action du soufre ou de l'acide oxalique sur le métavanadate d'ammoniaque⁽¹⁸⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre noire amorphe ou des cristaux verts foncés, infusibles au chalumeau et bons conducteurs de l'électricité. $D_{16} = 4,72$. Le trioxyde s'oxyde à l'air d'autant plus facilement qu'il a été préparé à plus basse température et donne des cristaux bleu indigo de tétroxyde. L'ammoniaque le réduit au rouge blanc en donnant l'azoture. Le chlore sec donne quantitativement de l'anhydride vanadique et de l'oxytrichlorure. Il est insoluble dans l'eau et les acides, sauf l'acide nitrique qui l'attaque à froid. On l'obtient en dissolution par réduction de la solution sulfurique de pentoxyde par le magnésium. Avec le zinc, la réduction va jusqu'au bioxyde et l'on peut réoxyder par un courant d'air. Les solutions neutres sont brunes; elles sont vertes, si elles sont acides.

TÉTROXYDE DE VANADIUM $V^2O^4 = 166,4$ (V : 61,55; O : 38,46)

(*Acide vanadeux. Bioxyde de vanadyle. Oxyde hypovanadique.*)

PRÉPARATION. — 1° L'anhydride vanadique fondu avec de l'acide oxalique sec donne un mélange de trioxyde et de pentoxyde qui, chauffé à l'abri de l'air, fournit du tétroxyde⁽¹⁷⁵⁾. 2° L'électrolyse de l'anhydride vanadique fondu donne aussi du tétroxyde^(186 a), on élimine ensuite l'excès de pentoxyde par ébullition de la masse avec du carbonate de soude. 3° Le gaz sulfureux réduit le pentoxyde de vanadium au rouge, et le tétroxyde obtenu est cristallisé⁽¹⁸⁸⁾.

FORMATION. — Oxydation du trioxyde anhydre à l'air; calcination de l'hydrate dans le vide ou l'acide carbonique; calcination de l'oxychlorure $V^2O^4 \cdot 4HCl \cdot 3H^2O$ dans l'acide carbonique. L'hydroxylamine donne du tétroxyde quand elle agit sur le trioxyde⁽¹⁸⁹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le tétroxyde est amorphe ou cristallisé; ses constantes physiques n'ont pas été déterminées; il possède une couleur variant du bleu indigo au gris d'acier et est infusible. L'hydrogène le réduit à l'état de trioxyde (perte en O : 9,3 pour 100). Calciné dans l'oxygène, ou évaporé

à sec avec de l'acide nitrique, il donne du pentoxyde. Il attire l'humidité de l'air et s'oxyde progressivement ⁽¹⁹⁰⁾. Les acides le dissolvent avec facilité et fournissent des solutions bleues, difficilement cristallisables. Les sels obtenus peuvent se modifier en variété insoluble dans l'eau lorsqu'ils ont été desséchés. Les dissolutions de tétroxyde peuvent s'obtenir par réduction des solutions acides de pentoxyde par l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, l'acide oxalique, le sucre, l'alcool, mais la réduction est souvent plus avancée, surtout par l'acide sulfureux ⁽¹⁹¹⁾. L'oxydation par un courant d'air des solutions de bi et de trioxyde ramène le vanadium à l'état de tétroxyde.

Le tétroxyde V^2O^4 peut être considéré en solution comme renfermant le bivanadyle $(V^2O^2)^{IV}$ combiné à 4 radicaux acides monovalents (sels de divanadyle). L'hydrate de tétroxyde est blanc grisâtre et se précipite par la soude ou la potasse. Le précipité se redissout si le réactif est en excès, puis, en continuant l'addition d'alcali, il se précipite une combinaison de tétroxyde avec l'alcali, un sel alcalin de tétroxyde (hypovanadate ou vanadite). Les carbonates alcalins dissolvent l'hydrate d'abord précipité en donnant une liqueur bleue.

D'après Czudnowicz ⁽¹⁸⁷⁾, les sels de tétroxyde ne précipitent pas par les carbonates alcalins. D'après Guyard ⁽¹⁷⁶⁾ le précipité est toujours un hypovanadate alcalin. L'ammoniaque donne un précipité d'hypovanadate très oxydable et soluble dans l'eau. Le sulfure d'ammonium donne un précipité de bisulfure soluble dans un excès (liqueur rouge cerise). La noix de galle donne un précipité noir de tannate de vanadium.

HYPVANADATES ALCALINS. — Ce sont les combinaisons du tétroxyde avec les bases; elles sont insolubles dans l'eau, sauf les sels alcalins. Les sels alcalins s'obtiennent par addition d'alcali à une solution concentrée de chlorure ou de sulfate de tétroxyde. Ils forment des houppes brillantes, brunes, très oxydables quand ils sont humides.

Les hypovanadates métalliques insolubles s'obtiennent par double décomposition. On a décrit des *sels normaux*: $(V^2O^4(MO)M = Ag^2, Pb)$; des *dihypovanadates*: $2(V^2O^4(M^2O)7H^2O)$, alcalins. Les solutions des hypovanadates sont brunes, oxydables, et donnent facilement des vanadates. L'azotate d'argent les précipite en noir, l'acétate de plomb en brun.

Oxyde intermédiaire de vanadium V^4O^7 ⁽¹⁸⁸⁾. — L'arsenic métallique en excès réduit le métavanadate d'ammoniaque et donne l'oxyde intermédiaire V^4O^7 . On chauffe suffisamment le mélange pour distiller l'excès d'arsenic. On peut encore réduire le métavanadate d'ammoniaque par un courant d'acide sulfureux au rouge. On obtient une poudre d'un bleu foncé qu'on peut considérer comme formée de V^2O^5 . V^2O^4 .

Oxyde intermédiaire de vanadium V^4O^9 ⁽¹⁸⁸⁾. — Cet oxyde, obtenu d'abord par Rammelsberg, se prépare soit par calcination du vanadate d'ammoniaque en vase clos, soit par la calcination d'un mélange

Soc. (2)-30-454-1876. — ⁽¹⁹¹⁾ RAMMELSBURG. Sitz. prüss. Akad. 787-1880. — ⁽¹⁹²⁾ GERLAND.

d'oxydes et d'un excès d'acide vanadique. On peut calciner à l'air le vanadate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il soit entièrement fondu, il y a alors un excès d'acide vanadique formé par oxydation. Dans tous les cas, la matière refroidie est épuisée par l'ammoniaque diluée d'un volume d'eau, jusqu'à dissolution complète de l'anhydride vanadique. On obtient ainsi des aiguilles brillantes, ressemblant au silicium cristallisé, et que l'ammoniaque dissout difficilement. L'acide nitrique les attaque lentement par suite d'une couche d'anhydride vanadique peu soluble qui les recouvre. L'acide chlorhydrique les dissout en donnant une solution brune d'oxytrichlorure. L'anhydride vanadique en fusion dissout cet oxyde en prenant une teinte bleue caractéristique ⁽¹⁸⁴⁾.

Berzélius a décrit un certain nombre d'oxydes intermédiaires à l'état dissous obtenus par oxydation incomplète de l'hydrate de tétroxyde à l'air. Roscoe ne les admet pas ⁽¹⁹²⁻¹⁹³⁾.

PENTOXIDE DE VANADIUM $V_2O_5 = 182,4$ (V : 56,14; O : 45,85)
(Anhydride vanadique.)

L'anhydride vanadique est le composé le plus important du vanadium. Son étude remonte à la découverte de l'élément; c'est sous cette forme qu'on le retire des minerais et il sert de base à la préparation de toutes les autres combinaisons du vanadium.

Préparation. — On calcine à l'air le métavanadate d'ammoniaque, le sulfure, l'azotate ou les sulfates de vanadium. L'extraction des minerais se fait par des méthodes générales que nous exposerons succinctement.

Traitement des minerais. — I. **Par transformation en oxytrichlorure volatil** ⁽¹⁸⁵⁾. — Le minéral est mélangé avec son poids de noir de fumée et fortement calciné en milieu réducteur. L'arsenic est ainsi volatilisé et le vanadium transformé en tétroxyde. Un courant de chlore sec, passant sur la matière chauffée à 250°, volatilise tout le vanadium à l'état d'oxytrichlorure bouillant à 126°,5. La décomposition par l'eau de ce composé donne l'acide hydraté absolument pur ⁽¹⁹¹⁾. Cette méthode est applicable à tous les minerais de vanadium et particulièrement à la vanadinite.

II. **Par dissolution dans les acides.** — Cette méthode est propre au traitement de la vanadinite. Elle permet aussi la concentration du vanadium qui n'existe qu'en petites quantités dans les scories ferrugineuses et les grès cuprifères. Les produits ainsi obtenus sont ensuite traités par la méthode III.

a). **VANADINITE.** — 1° Le minéral peut être dissous dans l'acide nitrique, le plomb et l'arsenic précipités par l'hydrogène sulfuré. La solution de sels de tétroxyde obtenue après filtration est évaporée à sec. L'acide vanadique brut obtenu est purifié par dissolution dans le carbonate d'ammoniaque chaud et concentré. Par refroidissement il se sépare

du métavanadate d'ammoniaque qui donnera l'anhydride vanadique par calcination ⁽⁹⁹⁾.

2° La solution nitrique du minéral est rendue alcaline par l'ammoniaque. On ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui redissout le sulfure de vanadium et sépare le sulfure de plomb insoluble. L'addition, ménagée d'acide sulfurique dilué, permet de précipiter le sulfure de vanadium avant le sulfure d'arsenic qui reste en solution. La calcination du sulfure de vanadium donne de l'anhydride vanadique. On peut encore le fondre avec les carbonates alcalins et précipiter ensuite par le chlorhydrate d'ammoniaque en excès.

3° La *vanadinite* est attaquée par l'acide chlorhydrique fumant additionné d'alcool. Le chlorure de plomb formé est séparé. Le chlorure de tétroxyde de vanadium concentré pour éliminer l'acide en excès est précipité par la soude, transformé en vanadate de soude par un courant de chlore et précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque ⁽¹⁰⁰⁾.

b) SCORIES FERRUGINEUSES. — Le vanadium, contenu dans les minerais de fer, se retrouve avec le phosphore dans les scories de hauts fourneaux ⁽⁸⁵⁾, dans les scories du Bessemer basique ⁽⁸²⁾. Les scories du Creusot [minerai de Mazonay (Saône-et-Loire)] contiennent 1,08 pour 100 de vanadium et permettraient d'obtenir trente tonnes de vanadium par année. Witz et Osmond ont indiqué un traitement simple pour concentrer le vanadium et l'extraire. Les scories concassées sont traitées par l'acide chlorhydrique à froid. La solution saturée marque 37° Baumé et est applicable directement à la teinture. Pour extraire le vanadium, la solution neutralisée est additionnée d'acétate alcalin; le précipité formé contient le vanadium à l'état de phosphate hypovanadique qu'on peut enrichir par le même traitement. Le précipité est grillé à l'air au rouge naissant, puis épuisé par l'eau ammoniacale. La solution concentrée dépose du métavanadate d'ammoniaque (14 kg. de scories à 1,5 pour 100 de vanadium ont donné ainsi 250 gr. de vanadate sensiblement pur) ⁽⁸²⁾.

c) FONTES CUPRIFÈRES. — Les fontes cuivreuses étaient dissoutes dans l'acide sulfurique étendu. Le résidu contient du cuivre métallique et tout le vanadium qu'on transforme en vanadate alcalin par fusion avec son poids de salpêtre. L'addition de chlorhydrate d'ammoniaque permet d'isoler un métavanadate d'ammoniaque qu'on purifie ensuite ⁽⁸⁵⁾.

d) GRÈS CUPRIFÈRES (Roscoë) ⁽¹⁰²⁾. — Le grès du Cheshire renferme 0,1 à 0,3 pour 100 d'oxydes métalliques. Roscoe en a retiré le vanadium. Le grès est attaqué par l'acide chlorhydrique, la solution précipitée par un lait de chaux et de chlorure de chaux. Le dépôt formé contient le vanadium et, en outre, du plomb, du fer, du cuivre, de l'arsenic. Il est calciné d'abord en milieu réducteur avec du charbon pour enlever l'arsenic, puis on délaye la masse dans de la soude, on dessèche et calcine à l'air. La solution aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique, ré-

duite par l'acide sulfureux, précipitée par l'hydrogène sulfuré. Après ébullition, la liqueur bleue refroidie est précipitée par l'ammoniaque en quantité exacte. Le précipité d'hydrate, lavé et oxydé par l'acide nitrique, laisse de l'acide vanadique après calcination ⁽¹⁰²⁾.

III. Par transformation en vanadates alcalins ⁽¹⁰⁷⁾. — La plupart des minerais contenant le vanadium comme élément accessoire, les minerais de fer, la pechblende, les produits concentrés par un traitement préliminaire, les argiles, etc., sont facilement traités par cette méthode qui consiste essentiellement à fondre ou à fritter la matière mélangée de carbonate et de nitrate alcalins. La quantité de sels alcalins dépend de la nature du produit traité. La lévigation de la masse obtenue donne une solution alcaline contenant, outre le vanadate alcalin, des phosphates, chromates, arsénates, molybdates, tungstates, silicates, aluminates alcalins et aussi des azotites, des carbonates et des sulfates. L'élimination de la silice et de l'alumine est obtenue par neutralisation prudente, par l'acide nitrique; car il faut éviter d'acidifier; l'acide nitreux, mis en liberté, réduirait le vanadate. La solution peut ensuite être précipitée par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'anhydride vanadique résultant de la calcination du précipité purifié ultérieurement. Il est aussi très pratique de former un précipité de sels de baryum par addition de chlorure de baryum. Les sels de baryte humides sont décomposés ensuite par l'acide sulfurique en excès faible, et la solution, neutralisée par l'ammoniaque, permet de retirer le vanadium soit par le chlorhydrate d'ammoniaque, soit par le sulfhydrate.

PECHBLENDE. — Le vanadium de la pechblende est souvent éliminé par calcination du minéral avec 2 pour 100 de salpêtre et 15 pour 100 de carbonate de soude ⁽¹⁰⁸⁾. L'épuisement par l'eau fournit une liqueur alcaline d'où l'on peut retirer le vanadium après acidification par l'acide chlorhydrique en ajoutant une décoction de noix de galle ou de tannin ⁽¹⁰⁹⁾. Le tannate de vanadium, calciné à l'air, donne de l'acide vanadique impur.

ARGILES ⁽⁶¹⁾. **BAUXITES.** — L'ébullition prolongée de l'argile vanadifère calcinée de Gentilly, avec une solution de carbonate de soude, a permis à Beauvallet d'extraire du vanadium ⁽⁵⁹⁾. Deville ⁽⁵⁹⁻⁷⁰⁾ calcinait la bauxite avec de la soude au rouge. Il enlevait l'alumine en saturant complètement la liqueur alcaline par l'hydrogène sulfuré et précipitait ensuite le sulfure de vanadium par addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique très étendu.

Purification de l'anhydride vanadique ⁽⁴¹⁾. — L'anhydride vanadique extrait des minerais contient du phosphore, de l'arsenic, de la silice, de l'acide tungstique. La purification complète est très difficile,

Analyse. Göttingen 151-1861. — ⁽¹⁰⁷⁾ Gmelin Kraut. Handbuch der anorganische Chemie. II-258-1897. — ⁽¹⁰⁸⁾ Patera. Oesterreicher. Z. für Berg. und Huttenwesen, 31-1856. — ⁽¹⁰⁹⁾ von Hauer. Sitz. Akad. Wien. 20-37-1856. — ⁽⁸⁰⁰⁾ Moissan. B. Soc. Ch. (3)-15-1278-

et ce n'est guère qu'après une nombreuse suite de purifications particulières qu'on obtient un corps absolument pur, si les impuretés sont considérables. La transformation en oxytrichlorure, rectification et décomposition par l'eau, est un procédé de choix simple et rapide⁽²⁰⁰⁾.

L'acide phosphorique est éliminé par fusion avec du sodium, lavage à fond et oxydation avec l'acide nitrique (Roscoë). L'arsenic peut être éliminé par l'hydrogène sulfuré dans les solutions acides. D'après Berzélius la silice ne peut être enlevée que par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. On sépare facilement l'acide tungstique en dissolvant l'anhydride dans l'acide sulfurique étendu d'un volume d'eau.

La calcination du sulfate de tétr oxyde pur donne l'anhydride pur. Le métavanadate d'ammoniaque peut être recristallisé dans l'ammoniaque étendue ou dans l'eau acétique qui le transforme en bivanadate plus soluble⁽¹⁰²⁾. La précipitation à l'état de vanadate mercurieux, préconisée par Friedheim, ne sépare pas l'acide tungstique⁽²⁰²⁾.

Propriétés physiques. — L'anhydride vanadique pur est cristallisé ou amorphe. L'anhydride amorphe présente deux modifications, l'une rouge soluble correspondant à des hydrates solubles, l'autre jaune, insoluble, correspondant à des hydrates insolubles.

L'anhydride cristallisé est obtenu par fusion des deux variétés amorphes. Il forme de belles aiguilles rouges, translucides, orthorhombiques⁽²⁰³⁾. $D_{20} : 3,49$; P. F. : $658^{\circ} \pm 0^{\circ},5$ ⁽²⁰⁴⁾; non volatil à haute température. Il présente un phénomène lumineux curieux au moment de sa solidification. Solide, il ne conduit pas l'électricité; fondu, il devient conducteur et est décomposé par le courant^(186 b). Une très haute température⁽²⁰⁶⁾ semble le réduire même en milieu oxydant⁽²⁰⁶⁾. L'anhydride est presque insoluble dans l'eau (50 mgr. par litre) et dans l'alcool. Il ne forme pas d'hydrates. Chaleur spécifique : 0,1622.

Modification amorphe rouge. — Elle s'obtient par calcination du métavanadate et oxydation du résidu non fondu par l'acide nitrique, puis nouvelle calcination. A l'air, l'anhydride obtenu est hygrométrique, il fixe H^2O et devient rouge. Il est soluble dans l'eau (8 gr. par litre). La solution est stable à l'ébullition, précipitable par l'acide nitrique en flocons d'hydrate soluble dans l'eau, précipitée par les sels neutres en une seconde variété d'hydrate insoluble.

Modification amorphe jaune. — On l'obtient facilement par calcination du vanadate d'ammoniaque dans l'air à 440° . C'est une poudre jaune, non hygroscopique, donnant des hydrates peu solubles dans l'eau ($0^{\text{sr}},5$ d'anhydride par litre). La solution n'est pas précipitable par les acides ou les sels neutres. Ces trois variétés d'anhydride ont été rapprochées des anhydrides phosphoriques décrits par Hautefeuille⁽²⁰⁷⁾.

1896. — ⁽²⁰²⁾ FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. 22-355-1890. — ⁽²⁰³⁾ NORDENSKJOLD. Ofvers of Sv. Vet. Akad. Förh. 1860; An. Ph. Chem. Pogg. 1 12-160-1860. — ⁽²⁰⁴⁾ CARNELLY. J. Chem. Soc. 33-273-1878. — ⁽²⁰⁵⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. 90-744-1880. — ⁽²⁰⁶⁾ READ. J. Chem. Soc. 4-313-

Propriétés chimiques ⁽²⁰⁶⁾. — L'hydrogène réduit l'anhydride vanadique à 440°, l'action est lente et complète; il peut se former l'oxyde V^4O^9 irréductible ensuite, ou l'oxyde V^2O^5 , l'anhydride fondu est plus difficile à réduire (Ditte) ⁽¹⁸⁶⁾. Le soufre donne facilement le trioxyde; le phosphore ne réduit que jusqu'au tétrioxyde qui se combine à l'acide phosphorique formé. L'arsenic permet d'obtenir l'oxyde V^5O^7 ⁽¹⁸⁸⁾. L'anhydride vanadique est soluble dans les acides forts, l'acide fluorhydrique le dissout en donnant une liqueur verte qui abandonne par évaporation une masse verte $V^5O^5.HF.2H^2O$. L'acide chlorhydrique donne une solution brun foncé qui se décolore en dégagant du chlore; finalement, il reste une combinaison d'oxytrichlorure avec l'acide chlorhydrique. Les acides bromhydrique et iodhydrique agissent de même ⁽²⁰⁹⁾. L'eau oxygénée donne une solution rouge brun, mais le produit solide n'a pas été isolé ⁽²¹⁰⁾. Le cyanure de potassium, fondu avec l'anhydride vanadique, le réduit en trioxyde; une solution de cyanure donne de l'hypovanadate de potassium ⁽²¹¹⁾. Les sels alcalins halogénés donnent des hypovanadates lorsqu'on les fond avec l'anhydride vanadique ⁽¹⁸⁸⁾. Avec le fluorure de potassium, on obtient de nombreuses combinaisons cristallisées de la forme $mV^5O^5.2KF.nH^2O$ ⁽²¹⁴⁾. Les sels ammoniacaux agissent sur l'acide vanadique soluble, soit en donnant des sels acides et des vanadates, soit des sels plus complexes ⁽²¹²⁾. L'hydroxylamine est réduite par l'acide vanadique ⁽²¹³⁾. L'acide vanadique est un oxydant énergique. Il est facilement réduit par le zinc, le magnésium, les métaux et amalgames alcalins, le calcium ⁽²¹⁴⁾, le charbon, l'acide oxalique ^(188, 215) à l'état d'oxydes inférieurs du vanadium.

Hydrates d'acide vanadique. — Les hydrates d'acide vanadique peuvent être, comme les anhydres amorphes, solubles ou insolubles dans l'eau ⁽²¹⁶⁾. On les a dénommés comme les hydrates d'anhydride phosphorique. L'hydrate VO^4H^2 (orthovanadique) n'est connu qu'à l'état de sel alcalin. L'hydrate $V^5O^7H^4$ (pyrovanadique) a été décrit et obtenu par précipitation de vanadates par l'acide nitrique ⁽²¹⁷⁾. Enfin l'hydrate VO^2H (métavanadique) se prépare par ébullition du vanadate de cuivre avec une solution d'acide sulfureux ⁽¹⁹²⁾. Il semble peu défini et pourrait n'être qu'un vanadate très acide ⁽¹⁷³⁾. Il se présente cependant en cristaux brillants et dorés, inaltérables à l'air, employés dans les arts à la place de l'or en coquilles.

Combinaisons de l'acide vanadique avec les acides. — L'acide vanadique forme facilement avec les acides oxygénés des acides complexes usceptibles de donner des sels. On connaît ainsi toute une série de

1804. — ⁽²⁰⁷⁾ HAUTEFECILLE et PERREY. C. R. **99**-53-1884. — ⁽²⁰⁸⁾ DITTE. C. R. **101**-698-1885. — ⁽²⁰⁹⁾ DITTE. C. R. **102**-1310-1886. — ⁽²¹⁰⁾ CAMMERER. Chem. Zeit. **15**-957-1891. — ⁽²¹¹⁾ DITTE. C. R. **103**-55-1886; C. R. **105**-1067-1887. — ⁽²¹²⁾ DITTE. C. R. **102**-1019-1886. — ⁽²¹³⁾ KNORRE et ARNDT. Ber. Chem. Gesell. **33**-50-1900. — ⁽²¹⁴⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-**21**-905-1899. — ⁽²¹⁵⁾ ROSENHEIM. Z. anorg. Chem. **4**-552-1895. — ⁽²¹⁶⁾ DITTE. C. R. **101**-698-1885. — ⁽²¹⁷⁾ VON HAUER. Sitz. Akad. Wien. **39**-454-1860. — ⁽²¹⁸⁾ SMITH et HIBBS. Z. anorg.

phosphovanadates, d'arséniovanadates, de tungstovanadates, de molybdovanadates.

Combinaisons de l'acide vanadique avec les bases. — L'acide vanadique se dissout facilement dans l'ammoniaque, la potasse, la soude et donne des vanadates. Ces sels correspondent aux hydrates d'acide vanadique et peuvent en outre appartenir à toute une série d'acides polyvanadiques. Les orthovanadates sont peu stables, les pyrovanadates également, les métavanadates sont les plus importants; ils sont en général peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et les sels précipités se polymérisent et ne sont plus que très lentement redissous. En outre, les solutions restent facilement sursaturées. L'addition de chlorhydrate d'ammoniaque en excès à un vanadate soluble précipite du métavanadate d'ammoniaque. Les acides forts déplacent l'acide vanadique et colorent la solution en rouge foncé, la coloration disparaît ensuite par le repos. A l'état gazeux, l'acide chlorhydrique déplace à chaud l'acide vanadique des vanadates et le transforme en oxytrichlorure volatil⁽²¹⁸⁾.

Les vanadates alcalins fondus dissolvent de l'oxygène qu'ils dégagent ensuite en se solidifiant⁽²⁰⁹⁾. Les mesures cryoscopiques indiquent une formule triple pour les métavanadates⁽²¹⁹⁾.

Acide pervanadique. — L'acide pervanadique n'a pas été isolé, mais ses sels ont été décrits⁽²²⁰⁻²²¹⁾.

Oxyfluorures de vanadium. — Pétersen a mentionné un certain nombre de ces composés obtenus par évaporation spontanée de solutions d'acide fluorhydrique et de pentafluorure de vanadium. Il a indiqué l'existence de VOF_3 incolore, stable à l'air, décomposable par l'eau en HF et VO^2F plus stable⁽¹⁷⁶⁻²²²⁾.

Oxychlorures de vanadium. — On connaît 4 oxychlorures anhydres, ou chlorures de vanadyle et en outre des combinaisons chlorhydriques hydratées cristallisées.

Chlorure de vanadyle VOCl (Oxychlorure de vanadium). — Le chlorure de vanadyle s'obtient par réduction progressive de l'oxytrichlorure par l'hydrogène. C'est une poudre brune floconneuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique (Roscoe).

Bichlorure de vanadyle VOCl_2 (Oxybichlorure de vanadium). — Le bichlorure de vanadyle s'obtient en chauffant en tubes scellés l'oxytrichlorure avec du zinc. Il se forme en même temps que le chlorure de vanadyle et constitue des lamelles vertes déliquescentes.

TRICHLORURE DE VANADYLE $\text{VOCl}_3 = 175,55$ (V : 29,50; O : 9,21; Cl 61,28)

PRÉPARATION. — Ce composé nommé aussi oxytrichlorure de vanadium

Chem. 7-41-1894. — ⁽²¹⁹⁾ DULLBERG. Z. ph. Chem. 45-129-1905. — ⁽²²⁰⁾ MÉLIKOFF et PISARJEWSKI. Z. anorg. Chem. 19-405-1899. — ⁽²²¹⁾ SCHEUER. Z. anorg. Chem. 16-284-1898. — ⁽²²²⁾ PETERSEN. Ber. Chem. Gesell. 24-3257-1888; 24-1307-1891. — ⁽²²³⁾ MATIGNON et

est le plus facile à préparer des composés chlorés du vanadium. Il se forme toujours par action du chlore sur les oxydes inférieurs, à température modérée. Il a été considéré jusqu'à Roscoë⁽¹⁰²⁾ comme un chlorure sans oxygène. Matignon et Bourion⁽¹²³⁾ l'ont préparé facilement par l'action du chlore et des vapeurs de chlorure de soufre sur l'anhydride vanadique. Roscoe, L'Hôte le préparaient par l'action du chlore sec sur le trioxyde de vanadium obtenu en calcinant l'acide vanadique avec du charbon⁽¹²⁶⁾.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Liquide mobile, jaune clair. D_{20} : 1,764 (Schafarik) ; $D_{14,5}$: 1,841 ; D_0 : 1,865 (Thorpe) ; $D_{17,5}$: 1,856 ; D_{24} : 1,828 ; D_{100} : 1,650 (Roscoë).

P. E. : 126,5 sous 77^{mm} (Roscoë). Conductibilité électrique déterminée par Agafonoff⁽²²⁴⁾.

D. V. : 6,41. Thorpe a trouvé 8,064⁽²²⁵⁾.

La vapeur est jaune verdâtre ; il est très déliquescent, et fumant à l'air. L'alcool absolu le dissout et donne une solution rouge qui ne tarde pas à se réduire et à devenir bleue. L'éther anhydre⁽²²⁶⁾ le dissout également et forme une combinaison double $\text{VOCl}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^2$.

L'eau en petite quantité précipite de l'hydrate vanadique ; une plus grande quantité d'eau décolore la solution devenue rouge sang.

Le sodium, le potassium et les métaux sont sans action sur ce corps à sa température d'ébullition. On le rectifie sur le sodium.

Chlorure de divanadyle $\text{V}^2\text{O}^2\text{Cl}$. — Ce corps constitue un produit secondaire de la préparation du chlorure de vanadyle par l'hydrogène et le trichlorure de vanadyle⁽¹⁰³⁾. Il forme des cristaux bronzés insolubles dans l'eau. D_{20} : 3,64 (Schafarik)⁽¹⁰⁴⁾.

Tétrachlorure de divanadyle $\text{V}^2\text{O}^2\text{Cl}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Par évaporation du produit résultant de la réduction de l'anhydride vanadique en solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré, il se forme une masse brune déliquescente $\text{V}^2\text{O}^2\text{Cl}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ qui, calcinée dans l'acide carbonique, abandonne du tétroxyde de vanadium⁽¹⁰⁵⁾.

Chlorhydrate de tétroxyde de vanadium $\text{V}^2\text{O}^4 \cdot 4\text{HCl} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce corps s'obtient par évaporation de la solution chlorhydrique d'acide vanadique (Berzélius). Il y a dégagement de chlore. En évaporant dans le vide la même solution, Ditte⁽²⁰⁰⁾ a préparé la combinaison $\text{V}^2\text{O}^2\text{Cl}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

Bibromure de vanadyle VOBr^2 . — En chauffant l'oxytribromure à 180°, on obtient une poudre jaune brun déliquescente, peu stable, perdant du brome et soluble dans l'eau avec la coloration bleue des sels de tétroxyde (Roscoë).

Tribromure de vanadyle VOBr^3 . — On obtient l'oxytribromure de vanadium en faisant passer des vapeurs de brome sec sur le trioxyde

BOURION. C. R. 138-631 et 760-1904. — (224) AGAFONOFF J. Ph. Ch. Russe, 35-649-1905. — (225) THORPE. Chem. N. 24-287-1871. — (226) BEDSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 180-233-

chauffé. C'est un liquide rouge foncé qu'on doit rectifier dans le vide. Il bout à 150-156° et se décompose lentement à froid, rapidement à 180° en VOBr^3 et brome libre. D_0 : 2,9673; $D_{14,5}$: 2,9325.

Il existe plusieurs autres oxybromures entrevus par Schafarik⁽²²⁷⁾ et obtenus par action du brome sur les oxydes inférieurs de vanadium. La combinaison $\text{V}^3\text{O}^2\text{Br}^3$, 2HBr , $7\text{H}^2\text{O}$ a été décrite par Ditte⁽²²⁸⁾.

Oxyiodures de vanadium. — Les composés de la forme $\text{V}^3\text{O}^3\text{I}^3 \cdot m\text{HI} \cdot n\text{H}^2\text{O}$ ont été obtenus par Ditte en faisant agir l'acide iodhydrique concentré sur l'acide vanadique et en éliminant l'iode formé par la poudre d'argent.

Iodate d'acide vanadique $\text{V}^3\text{O}^5, \text{I}^3\text{O}^5, 5\text{H}^2\text{O}$. — Une solution concentrée d'acide iodique transforme l'acide vanadique soluble en paillettes chatoyantes peu solubles dans la liqueur acide, et solubles dans l'eau⁽²²⁹⁾.

Combinaisons du vanadium et du soufre. — Le vanadium métallique ne se combine pas au soufre. Berzélius a décrit trois sulfures anhydres qui ne sont que des oxysulfures. Kay a étudié les sulfures de vanadium et leurs multiples combinaisons avec les sulfures alcalins.

Bisulfure de vanadium $\text{V}^2\text{S}^2 = 166,52$. — Le trisulfure se décompose en soufre et bisulfure quand on le chauffe dans l'hydrogène au rouge vif. Masse noire bronzée très oxydable à chaud au contact de l'air. D_{14} : 4,2. Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués sont sans action, l'acide nitrique le dissout rapidement ainsi que l'acide sulfurique concentré et chaud. Les alcalis et le sulfure d'ammonium le dissolvent facilement.

Trisulfure de vanadium $\text{V}^2\text{S}^3 = 198,58$. — Par calcination du trioxyde, du pentoxyde ou d'un chlorure dans un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient le trisulfure. Il en est de même si l'on effectue l'opération dans la vapeur de sulfure de carbone. Le trisulfure se présente en feuillets ou en poudre noire. D : 3,7 à 4,0. Facile à oxyder à chaud; insoluble dans les acides dilués et chauds, sauf l'acide nitrique. Les sulfures alcalins le dissolvent en donnant une liqueur rouge très foncé.

Pentasulfure de vanadium $\text{V}^2\text{S}^5 = 262,7$. — Le pentasulfure s'obtient en chauffant le trisulfure avec du soufre à 400° à l'abri de l'air. Il est peu stable et forme une poudre noire. $D = 5,0$. Soluble dans les sulfures alcalins. Kay considère les précipités obtenus par voie humide comme des oxysulfures dont la composition est variable⁽²³⁰⁾.

SULFOVANADATES ALCALINS. — Les vanadates alcalins absorbent l'hydro-

1876. — (227) SCHAFARIK. Sitz. Akad. Wien. 34-14-1859; (2) 47-251-1865. — (228) DITTE. C. R. 102-758-1886. — (229) W. KAY. J. Chem. Soc. 37-728-1880. — (230) W. KAY. AN.

gène sulfuré ; l'anhydride vanadique se dissout dans les sulfures et polysulfures en donnant des sulfovanadates alcalins (²³¹⁻²³²).

Sulfites de vanadium. — Le sulfite de vanadium a été obtenu en traitant le vanadate de baryte par l'acide sulfureux dissous. La liqueur, séparée du sulfate de baryte, est évaporée et laisse cristalliser dans le vide, $3VO^3, 2SO^3(4,5H^2O)$. Le sulfite de vanadium est susceptible de donner de nombreux sels doubles bleus $R^2O.2SO^3.3VO^3.H^2O$ ou verts $R^2O.2SO^3.VO^3.H^2O$ (²³³).

Sulfate de vanadium $SO^3V.7H^2O$. — Le sulfate de vanadium a été préparé par réduction électrolytique de la solution sulfurique de l'anhydride vanadique (²³⁴). Il forme des cristaux bleus extrêmement oxydables. Il est soluble dans l'eau ; le sulfure de sodium le précipite en violet, ainsi que les alcalis. Il est extrêmement réducteur et c'est le seul composé minéral qui puisse réduire le sulfate de cuivre en donnant du cuivre métallique (¹⁵³). Il est susceptible de donner des sels doubles avec les sulfates alcalins.

Sulfate de trioxyde de vanadium $(SO^3)^2V^2O^3.9H^2O$. — Brierley (²³⁵) a obtenu ce sel par électrolyse. Ce sel est important à cause de ses combinaisons doubles qui constituent les aluns de vanadium semblables aux aluns ordinaires (²³⁶⁻²³⁷).

Sulfate de tétroxyde de vanadium $(SO^3)^2V^2O^4$ (Sulfate hypovanadique, sulfate de divanadyle) (¹⁹²). — Le tétroxyde se dissout dans l'acide sulfurique concentré et par évaporation de l'excès d'acide on obtient une poudre insoluble dans l'eau et dans les acides (²³⁸). C'est le sulfate anhydre de tétroxyde qu'on peut cependant hydrater en le chauffant en tube scellé avec de l'eau à 150° . Le tétroxyde s'oxyde en partie par action de l'acide sulfurique bouillant (²³⁹).

Hydrates du sulfate de tétroxyde. — On les obtient en réduisant le sulfate d'acide vanadique par l'acide oxalique, l'acide sulfureux ; par la dissolution de l'hydrate de tétroxyde dans l'acide sulfurique dilué. Les hydrates, bien déterminés et obtenus par divers auteurs, constituent des sels bleus que l'alcool précipite de leur solution aqueuse et qui, une fois obtenus, sont solubles très lentement dans l'eau, mais en quantité très considérable. On a décrit $(SO^3)^2V^2O^3 + 4$ et $7H^2O$ [Berzélius (²³¹), Crown (¹⁹⁰)], 10 et $13H^2O$ (Koppel) (²³⁹).

Sulfate acide de tétroxyde $(SO^3)^2.V^2O^3SO^3H^2.5H^2O$. — On obtient ce sel par évaporation d'une solution acide de sulfate de divanadyle. Les hydrates à 2 et $3H^2O$ ont été décrits par Crown (¹⁹⁰).

Chem. Pharm. Lieb. **207-50-1881**. — (²³¹) BERZÉLIUS An. Ph. Chem. Pogg. **22-1-1831**. — (²³²) KRUSS et OHNMAIS. Ber. Chem. Gesell. **23-2547-1800** ; An. Chem. Pharm. Lieb. **263-59-1891** ; Z. anorg. Chem. **3-264-1893**. — (²³³) KOPPEL et BEHRENDT. Ber. Chem. Gesell. **34-3929-1901**. — (²³⁴) PICCINI. Z. anorg. Chem. **19-204-1899**. — (²³⁵) BRIERLEY. J. Chem. Soc. **49-822-1886**. — (²³⁶) PICCINI. Z. anorg. Chem. **11-115-440**. — (²³⁷) LOCKE. Am. J. Sc. **16-116-1878**. — (²³⁸) GERLAND. Ber. Chem. Gesell. **10-2109-1877**. — (²³⁹) KOPPEL et BEHRENDT.

Sulfates de pentoxyde de vanadium. — Les composés anhydres, obtenus par Berzélius⁽²³¹⁾, n'ont pu être reproduits par Ditte qui n'a obtenu que des composés hydratés. Berzélius a décrit le bisulfate d'acide vanadique $V^2O^5, 2SO^3$. Munzig⁽²⁴⁰⁾ et Gerland⁽²⁴¹⁾ confirment l'existence de cette combinaison obtenue sous forme de poudre cristalline en évaporant jusqu'au dégagement de fumées sulfuriques la solution rouge résultant de la saturation de l'acide sulfurique par l'acide vanadique hydraté⁽²³²⁾. Gerland a décrit, en outre, un sel de potassium hydraté.

Trisulfate d'acide vanadique $V^2O^5, 3SO^3$. — On évapore à température modérée la dissolution d'acide vanadique dans l'acide sulfurique dilué d'un volume d'eau. Ditte a obtenu, en employant l'anhydride vanadique et l'acide sulfurique concentré, le sulfate $V^2O^5, 3SO^3H^2$ qui recristallise facilement⁽²³³⁾.

Dithionate de tétroxyde de vanadium. — Ce sel a été obtenu par double décomposition entre le sulfate de vanadyle et le dithionate de baryum.

Combinaisons du vanadium et de l'azote. — Berzélius considérait l'azoture comme étant le vanadium métallique.

Azoture de vanadium VAz. — Cet azoture de vanadium s'obtient en chauffant l'oxytrichlorure $VOCl^3$ dans un courant d'ammoniac au rouge blanc⁽¹⁰²⁾. On peut encore faire agir l'ammoniac gazeux à très haute température sur le métavanadate d'ammonium. L'azoture est une poudre bleue métallique dégageant de l'ammoniac par fusion avec la chaux sodée.

Diazoture de vanadium VAz². — Uhrlaub⁽²⁴⁴⁾ l'obtint le premier, mais ne put fixer sa formule⁽¹⁰⁰⁾. Il se forme facilement en faisant agir l'ammoniac gazeux sur l'oxytrichlorure à température modérée. Il s'oxyde à l'air humide en dégageant de l'ammoniac⁽²⁴⁵⁾.

Azotate de tétroxyde de vanadium. — Le métal, l'azoture, le carbure, les oxydes inférieurs au pentoxyde se dissolvent facilement dans l'acide nitrique. La solution bleue ne s'oxyde pas par ébullition, mais on n'obtient par concentration qu'un résidu d'acide vanadique hydraté, très peu soluble dans l'acide nitrique concentré⁽¹⁰⁸⁾.

Hoffmann et Kohlschütter ont obtenu des combinaisons d'acide métavanadique, d'hydroxylamine et d'ammoniac⁽²⁴⁶⁾.

Combinaisons du vanadium et du phosphore. — Berzélius seul a décrit un phosphore de vanadium obtenu en calcinant au blanc du phosphate de tétroxyde et du charbon.

Z. anorg. Chem. 35-155-1903. — ⁽²⁴⁰⁾ MUNZIG. Inaugural Dissertation. Berlin, 1889. — ⁽²⁴¹⁾ GERLAND. Ber. Chem. Gesell. 11-98-1878. — ⁽²⁴²⁾ FAISTCHE. Bul. Akad. Petersb. 9-199. — ⁽²⁴³⁾ BEVAN. Chem. N. 38-294-1876. — ⁽²⁴⁴⁾ UHRLAUB. An. Ph. Chem. Pogg. 103-134-1856. — ⁽²⁴⁵⁾ ROSCOE. An. Ch. Ph. (4)-14-445-1868. — ⁽²⁴⁶⁾ HOFFMANN et KOHLSCHÜTTER. Z. anorg.

Phosphate de tétr oxyde de vanadium. — Le tétr oxyde de vanadium se dissout dans un excès d'acide phosphorique. La solution bleue cristallise au-dessous de 50°. Les cristaux sont déliquescents et forment une masse blanche boursoufflée lorsqu'on les calcine. Ils sont insolubles dans l'alcool. Witz et Osmond ont décrit un phosphate complexe ⁽²⁴⁷⁾.

Phosphates de pentoxyde de vanadium. — L'anhydride vanadique fondu se dissout dans l'acide phosphorique concentré et fournit des paillettes jaunes cristallines peu solubles dans l'acide en excès, solubles et recristallisables dans l'eau. On obtient ainsi l'hydrate $P^2O^5 \cdot V^2O^5 \cdot 14 H^2O$ qui perd facilement 10 molécules d'eau. Si l'on détermine la cristallisation en présence d'acide phosphorique libre, les cristaux renferment $V^2O^5 \cdot 3 P^2O^5$ avec une quantité d'eau variable suivant la température de cristallisation (Ditte) ⁽¹⁸⁸⁾.

Acides phospho-vanadiques. — Le bivanadate de soude, en solution concentrée, fournit avec l'acide phosphorique une masse qui cristallise après quelques jours et a la composition $7 P^2O^5, 6 V^2O^5 \cdot 37 H^2O$. Le produit obtenu au moyen du vanadate d'ammonium et cristallisé est représenté par la formule $P^2O^5 \cdot 20 V^2O^5 \cdot 59 H^2O$.

Les phosphates alcalins se combinent facilement aux vanadates et donnent des sels doubles que Friedheim ⁽²⁴⁸⁾ a divisé en deux séries : les sels lutéophosphovanadiques et les sels purpuréophosphovanadiques, combinaisons d'un phosphate et d'un vanadate acides. On pourrait admettre que, dans ces sels, le vanadium remplace le phosphore d'un phosphate. Ces sels ont été décrits en outre par Ditte ⁽²¹²⁾ et par Gibbs ⁽²⁴⁹⁾.

Acides phospho-vanado-vanadiques. — Les phosphates alcalins dissolvent les oxydes intermédiaires du vanadium résultant de la calcination du vanadate d'ammoniaque, ou d'un mélange de tétra et de pentoxyde. Les sels alcalins obtenus sont verts et bien cristallisés. Très complexes, ils répondent à la formule $m P^2O^5 \cdot n V^2O^5 \cdot p V^2O^4 \cdot q M^2O$. aq. sans relations entre les coefficients.

Arséniate de tétr oxyde de vanadium ⁽²⁵⁰⁾ $2 As^2O^5 \cdot V^2O^4 \cdot 5 H^2O$. — L'acide arsénique en excès dissout l'hydrate de tétr oxyde de vanadium ⁽²⁵⁰⁾. Si la saturation est complète, on obtient, outre l'arséniate, un sel basique incristallisable. L'ébullition de l'arséniate d'acide vanadique avec l'acide arsénieux donne un composé de trioxyde qui s'oxyde à l'air en donnant l'arséniate de tétr oxyde. Prismes rectangulaires bleu ciel, solubles dans l'eau et qui, chauffés, se déshydratent puis perdent de l'acide arsénieux volatil et laissent de l'arséniate de pentoxyde de vanadium ⁽²⁵¹⁾.

Arséniate de pentoxyde de vanadium. — L'acide arsénique en excès dissout facilement l'acide vanadique, la liqueur est rouge et

Chem. 16-470-1898. — ⁽²⁴⁷⁾ WITZ et OSMOND. B. Soc. Ch. 2, 38-55-1882. — ⁽²⁴⁸⁾ FRIEDHEIM et SZAMATOLSKY. Ber. Chem. Gesell. 23-1550-1890. — ⁽²⁴⁹⁾ GIBBS. Proc. Am. Ac. 50-1885. — ⁽²⁵⁰⁾ SCHWITZ DEMONT. Inaugural Dissertation, Berlin, 23-2-1891. — ⁽²⁵¹⁾ FRIEDHEIM et

abandonne des cristaux jaunes peu solubles dans l'acide en excès, mais cristallisables dans l'eau peu acide. Les cristaux contiennent : $V^2O^5 \cdot As^3O^5 \cdot 18H^2O$, ou $14H^2O$ d'après Ditte⁽²²⁸⁾, seulement $11H^2O$ d'après Fernandez⁽²⁵²⁾, $4H^2O$ d'après Schmitz-Dumont.

Acides arsénio-vanadiques. — La combinaison : $5As^3O^5 \cdot 8V^2O^5 \cdot 27H^2O$ de Gibbs n'a pu être reproduite par Friedheim. Elle était obtenue par addition d'acide nitrique dans un mélange de vanadate et d'arséniat de soude. Les arséniovanadates, préparés d'abord par Fernandez⁽²⁵²⁾, ont été décrits par Ditte, par Friedheim, par Gibbs⁽²⁵³⁾ et les données sont contradictoires. Fernandez les considère comme sels de l'anhydride $(AsV)O^5$, ou encore $(AsO^4)VO$.

Acides arsénio-vanado-vanadiques. — Les sels de ces acides sont des cristaux verts obtenus en ajoutant une solution de chlorure de tétr oxyde à un mélange d'arséniat et de vanadate alcalin. Le composé ammoniacal serait : $12AsO^5 \cdot 6V^2O^4 \cdot 6V^2O^5 \cdot 5AzH^3 \cdot 12H^2O$.

Combinaisons du vanadium et de l'antimoine. — D'après Gibbs, l'existence de composés vanado-antimoniques et antimono-vanado-vanadiques est probable^(249 et 253).

Bromure d'antimoine et de vanadium. — Le tribromure d'antimoine, en solution dans l'acide bromhydrique concentré et bromé, dissout l'anhydride vanadique et donne des cristaux hygroscopiques décomposés par l'eau⁽²⁵⁴⁾.

Vanadate de bismuth. — La puchérite est un vanadate de bismuth naturel qui a été reproduit par Frenzel en évaporant, sur l'acide sulfurique, un mélange de nitrate de bismuth et de chlorure de vanadium^(25, 255-256).

MAURICE MONIOTTE.

SCHMITZ DUMONT. Ber. Chem. Gesell. 1550 et 2600-1890. — ⁽²⁵²⁾ FERNANDEZ Y CHAVARRI. Ber. Chem. Gesell. 1652-1884; Dissertation, Halle. 1886. — ⁽²⁵³⁾ GIBBS. Am. Chem. J. 7-218-1885. — ⁽²⁵⁴⁾ WEINLAND et FEIGGE. Ber. Chem. Gesell. 36-244-1905. — ⁽²⁵⁵⁾ FRENZEL. Jahrbuch f. Miner. 97-514-930-1872 et 680-1875. — ⁽²⁵⁶⁾ WEBSKY. Miner. Mittheilungen, 245-1872; Jahrb. f. Miner. 183-1875.

NIOBIUM $\text{Nb} = 94,0$ (ou *Columbium*)

État naturel. — Le niobium se rencontre dans la nature à l'état de niobates de divers métaux. Il est presque toujours accompagné de *tantale* en plus ou moins grande quantité⁽¹⁾ et semble plus répandu que cet élément⁽²⁾. Une faible proportion de *titane*, de *zirconium*, de *germanium*⁽³⁾, d'*étain* et de *tungstène* existe souvent dans les minéraux niobifères. Cette association ne serait qu'accidentelle, d'après Marignac⁽⁴⁾. Nous avons résumé en tableau la composition des niobates naturels, renvoyant au Traité de minéralogie de Dana pour des renseignements minéralogiques plus complets⁽⁵⁾.

La *niobite du Groenland*⁽⁶⁾, la *samarските*⁽⁷⁾, la *wöhlérite*⁽⁸⁾, les *pyrochlores*⁽⁹⁾, l'*euxénite*⁽¹⁰⁾, l'*ylttrotantalite*⁽¹¹⁾, la *fergusonite*⁽¹²⁾, contiennent de très faibles proportions de tantale, les autres minéraux niobifères sont beaucoup plus tantalifères.

La *niobite*⁽¹³⁾, ou *columbite*⁽¹⁴⁾, est un niobate ferreux ($\text{Nb}^2\text{O}^5.\text{FeO}$) dont le fer est remplacé par du manganèse⁽¹⁵⁾, et le niobium par du tantale en proportions variables jusqu'à constituer la manganotantalite⁽¹⁶⁾, et la tantalite pures. La densité de ce minéral peut varier de 5,2 à 6,46 et il y a proportionnalité entre la densité et la teneur en tantale⁽⁴⁾. De nombreuses analyses ont été publiées sur la niobite. Nous citerons parmi les localités où a été trouvée la niobite dans des granits ou des pegmatites : Groenland, où on rencontre les échantillons les plus purs⁽¹³⁻¹⁴⁾, D : 5,395; Hill (Pensylvanie)⁽¹⁷⁾, Cravvegia (Italie)⁽¹⁸⁾, l'Isegeberge⁽¹⁹⁾, Brancheville⁽²⁰⁻²¹⁾, Amélia (Colorado)⁽²²⁾; Blacks Hills du Dakota⁽²³⁾, Caroline du Nord⁽²⁴⁾, République Argentine⁽²⁵⁻²⁶⁾, Middletown⁽²⁷⁾ et Haddam (Connecticut)⁽²⁸⁾; la Vilate (Haute-Vienne)⁽²⁹⁾, Miask (Oural), Bodenmais^(6 et 20) (Bavière), Finlande⁽³¹⁾, etc.

(1) WÖHLER. Mineral Analyse. Göttingen 143-1861. — (2) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 104-310-1858. — (3) KRUSTSCHOFF. Z. Kryst. 26-335-1896; Soc. Min. Russe, 34-412-1891. — (4) MARIGNAC. Bibl. Genève, 25-23-1866. — (5) DANA. Descriptiv Mineralogy, 6^e édit. 731-1903. — (6) BLOWSTRAND. J. prakt. Chem. 99-44-1866. — (7) HILLEBRAND. Proc. Colorado Scient. Soc. 3-38-1888. — (8) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 7-417-1826. — (9) RAMMELSBERG. Mineral. Chem. Ergänz. 191-1886. — (10) SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 50-149-1840. — (11) EKEBERG. Akad. Handl. Stockholm, 23-180-1802. — (12) HÄDINGER. Ed. Phil. Trans. 10-274-1826. — (13) HATTCRETT. Ph. T. Roy. Soc., 1802. — (14) JAMESON. Minéralogie, 582-1805. — (15) NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 3-278-1825. — (16) ARZRUNI. B. Soc. Min. Russie, 23-181-1877. — (17) GENTH. Proc. Acad. Philadelphie, 51-1889. — (18) COSSA. Atti Ac. Lincei, 3-11-1887. — (19) JANOWSKY. Sitz. Akad. Wien. 80-1-34-1879; Ber. Chem. Gesell. 13-139-1880. — (20) OSBORNE. Am. J. Sc. 30-336-1885. — (21) COMSTOCK. Am. J. Sc. 19-131-1880. — (22) DUNNINGTON. Am. Chem. J. 4-138-1882. — (23) HEADDEN. Am. J. Sc. 41-89-1891. — (24) SMITH. An. Ch. Ph. (5)-12-253-1877; C. R. 87-146-1878. — (25) STELZNER. Jahrb. f. Min. 305-1874. — (26) SIEWERT. Min. Mittheil. 224-1875. — (27) HALLOCK. Am. J. Sc. 21-412-1881. — (28) BLOWSTRAND. Acta. Univers. Lund. 1865. — (29) DAMOUR. An. Min. 14-423-1848. — (30) MARIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-8-68-1866. — (31) HUSSACK. N. Jahresh. für Min. 2-141-1892.

Minéraux du Niobium.

NOM DU MINÉRAL	DENSITÉ	Nb ⁵ O ⁵ %	Ta ⁵ O ⁵ %	FeO %	MnO %	SrO ² %	TuO ³ %	AUTRES SUBSTANCES
Columbite du Groenland ⁽¹⁾	5,595	77,97	»	17,55	5,28	0,75	0,15	ZrO ² = 0,15; MgO = 0,23; PbO = 0,12.
Columbite de Bodenmais ⁽²⁾	5,75	56,43	22,19	15,82	2,30	0,58	1,07	ZrO ² = 0,28; MgO = 0,40; eau 0,55.
Columbite de Haddam ⁽³⁾	6,15	51,53	28,55	13,54	4,55	0,54	0,76	ZrO ² = 0,34; eau 0,16.
Samarskite ⁽⁴⁾ (mine de mica de Mitchell county, Caroline)	5,72	57,20	18,60	10,90	0,75	»	0,08	MgO = 0,55; terres yttriques 14,45; cériques 4,25; urane 12,46; perte du feu 1,12.
Samarskite de l'Oural ⁽⁵⁾	5,899	52,02	41,18	11,15	»	0,79	1,41	SiO ² = 0,12; GlO ² = 0,07; ZrO ² = 4,05; ThO ² = 4,73; UO ² = 11,25; terres yttriques 21,2; cériques 2,18; ZrO ² = 0,17; etc.
Euxénite d'Arendal ⁽⁶⁾	»	55,85	»	»	5,61	»	»	UO ² = 8,86; terres yttriques 26,62; terres cériques 2,54; TiO ² = 24,53.
Eschinite de Misk ⁽⁷⁾	»	28,81	»	3,17	»	0,18	»	TiO ² = 22,64; erbium 1,12; cériques 24,09; CaO = 2,75; eau 1,07.
Fergusonite Amherst ⁽⁸⁾ (Virginie)	5,2	45,66	»	2,04	»	0,08	0,16	UO ² = 3,47; terres erbiques 27,94; cériques 9,55; ZrO ² = 2,09; CaO = 3,28; eau 3,19.
Fergusonite de Ceylan ⁽⁹⁾	5,6	44,65	2,90	0,50	»	»	»	UO ² = 5,11; terres erbiques 57,94; CaO = 2,02.
Wöhlerite ⁽¹⁰⁾ (Landgesundfjord, Norvège)	»	14,41	4,98	2,50	»	»	»	SiO ² = 28,45; ZrO ² = 19,65; CaO = 26,18; Na ² O = 0,18.
Pyrochlore de Misk ⁽¹¹⁾	»	53,19	»	1,84	»	»	»	TiO ² = 10,47; ThO ² = 7,56; cériques 7,00; CaO = 14,43; Na ² O = 5,01; fluor non dosé; eau 0,70.
Polycrase de Hitterve ⁽¹²⁾ (Norvège)	»	25,16	»	0,45	»	»	»	TiO ² = 29,09; UO ² = 5,62; terres erbiques 33,46; terres cériques 2,94; eau 3,00.

(1, 2, 3) BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. 99-44-1866. — (4) SMITH. An. Ch. Ph. (5) 12-253. — (6) CARUSCHOFF. Z. Kryst. 26-535-1896. — (7) RAMMELSBERG. Sitz. preuss. Akad. 428-1871. — (8) MANGINAC. Bibl. Arch. 29-286-1867. — (9) MALLET. Am. J. Sc. 14-397-1881. — (10) PATOR. Mineral Magazine and Journ. of Min. Soc. 12-96-1899. — (11) BREWIC (Norvège). — (12) RAMMELSBERG. Min. Ch. Erganz. 191-1886. — (13) SCHEFFER. Chem. Zeit. 169-1891.

La *branzilite* est une variété brésilienne nouvelle de ce minéral qui accompagne souvent les monazites et les minerais de thorium⁽³²⁾ (steenstrupine).

La *samarските* [uranotantale⁽³³⁾], l'*ytthroilménite*⁽³⁴⁾, la *nohlite*⁽³⁵⁾, la *vietinghofite*⁽³⁶⁾, l'*hielmite*⁽³⁷⁻³⁸⁾ constituent un niobate de terres rares renfermant des quantités notables d'urane [Caroline du Nord⁽⁷⁾, lac Baïkal⁽³⁶⁾, Suède⁽³⁷⁾, Caucase⁽³⁸⁾, Oural⁽⁴⁰⁾].

L'*euxénite*⁽⁴¹⁾ est un niobotitanate d'yttria qui contient des traces de germanium⁽⁴²⁾ et dont l'analyse⁽⁴³⁾ n'a pu être effectuée quantitativement par Marignac⁽³⁰⁾; trouvée à Jølster, Arendal⁽⁴⁴⁾ (Scandinavie), Caroline du Nord⁽⁴⁵⁾.

L'*eschinite*⁽⁴⁶⁻⁴⁷⁾, beaucoup plus rare que l'euxénite, a une composition très voisine. Ce minéral a été trouvé à Miask dans les sables aurifères de l'Oural, dans les granits et pegmatites de Norvège et de Silésie.

La *polymignite*⁽⁴⁸⁾ est aussi un niobotitanate de cérium contenant, en outre, du fer et du calcium⁽⁴⁹⁾. Le *polycrase*⁽⁵⁰⁾ renferme moins d'acide niobique et plus d'acide titanique que l'euxénite⁽⁵¹⁻⁵²⁻⁵³⁾, il a été trouvé à Hitterøe (Norvège) dans le granit, ainsi qu'en Suède, en Allemagne près de Dresde, et dans les Carolines du Nord et du Sud.

L'*arrhénite*⁽⁵⁴⁾, la *blomstrandite*⁽⁵⁵⁾ et la *rogersite*⁽⁵⁶⁾ sont aussi des variétés de niobotitanates. Avec la *fergusonite*⁽¹²⁾ et ses variétés [*tyrile*⁽⁵⁴⁾, *rutherfordite*⁽⁵⁷⁾, *kochelite*⁽⁵⁸⁾, *sipylite*⁽⁵⁹⁾, etc.], l'acide niobique est accompagné de quantités généralement plus considérables d'acide tantalique^(45, 51). C'est de plus un minéral renfermant des quantités notables d'hélium⁽⁶⁰⁾; trouvé à Ytterby (Suède) et au Groenland.

La *wöhlerite*⁽⁴⁴⁾ est un niobate de calcium et de sodium dans lequel Rammelsberg n'a pas trouvé de tantale; Brevig (Norvège). Enfin les *pyrochlores* constituent un niobate de calcium plus ou moins impur dans lequel l'acide tantalique n'a jamais été signalé. Ce minéral est cristallisé en octaèdres réguliers et a été trouvé à Miask, Brevig, à Kaisersthal, au Colorado⁽⁶¹⁾. La *koppite*⁽⁶²⁻⁶³⁾, l'*hatchettolite*⁽⁶⁴⁾, la *microlite*⁽⁶⁴⁾.

— (32) CHRISTENSEN. Z. Kryst. 34-639-1901. — (33) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 48-555-1859; 77-157-1848. — (34) HERMANN. J. prakt. Chem. 42-129-1847; 44-216-1848.

— (35) NORDENSKJOLD. G. For. Förh. 1-7-1872. — (36) DAMOUR. B. Ac. St-Petersbourg 23-465-1877. — (37) NORDENSKJOLD. Öfv Akad. Stockholm, 17-34-1860; An. Ph. Chem. Pogg. 111-279-1860. — (38) RAMMELSBURG. Ber. Chem. Gesell. 926-1870. — (39) TSCHEKNIK. J. Soc. Ph. Ch. russe, 34-684-1902. — (40) ROSE, FINKNER, WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 113-479-1865. — (41) SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 72-566-1847. — (42) KRÜSS. Ber. Chem. Gesell. 24-131-1888. — (43) JERN. Inaug. Dissert. Jena, 1871. — (44) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 150-208-1875. — (45) SMITH. Am. J. Sc. 13-359-1877. — (46) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-15-1825. — (47) MARIGNAC. Bibl. Univ. Archives, 29-282-1867. — (48) BERZÉLIUS. Akad. Hand. Stockholm, 358-1824. — (49) FRANKENHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. 91-160-1854. — (50) SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 62-430-1844. — (51) RAMMELSBURG. Sitz. preuss. Akad. 425-1871. — (52) BLOMSTRAND. Mineskrift Sällsk Lund, 19-1878. — (53) HIDDEN et MACKINTOSH. Am. J. Sc. 41-423-1891. — (54) ENGSTRÖM. Inaugural Dissert. Upsala, 1877. — (55) LINDSTRÖM. G. For. Förh. 2-162-1874. — (56) FÖRBE. N. Ph. J. 1-67-1855; Ph. Mag. 13-91-1857. — (57) SHEPARD. Am. Assoc. 4-312-1850. — (58) WERSKY. Z. für Geol. 20-250-1868. — (59) J. W. MALLET. Am. J. Sc. 14-397-1877; 22-52-1881. — (60) RAMSAY. Proc. Roy. Soc. Londres, 62-325-1898. — (61) LACROIX. C. R. 109-58-1889. — (62) KNOP. Jahrb. Min.

l'*haddamite* ⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾, la *perowskite*, la *pyrrite* ⁽³³⁾ se rattachent à cette espèce minéralogique importante.

De petites quantités d'acide niobique et d'acide tantalique ont été décelées dans les minerais d'étain [Montebras ⁽⁶⁷⁾, Swaliland ⁽⁶⁸⁾], dans le wolfram ⁽⁶⁹⁾ d'Auvergne, dans la pechblende ⁽⁷⁰⁾, la cryolithe ⁽⁷¹⁾.

Historique ⁽⁷²⁾. — Hattchett ^(72 a) découvrit en 1801 et désigna sous le nom de columbium un nouveau métal existant dans un minéral américain. Ekeberg ⁽¹¹⁾, en 1802, signala, sous le nom de tantale (difficile à dissoudre) un élément semblable qu'il avait trouvé dans deux minéraux suédois, la tantalite de Kimito et l'yttrotalite d'Ytterby ⁽⁷⁵⁾. En 1809, Wollaston ⁽⁷⁴⁾ et Klapproth crurent pouvoir affirmer l'identité de ces nouveaux métaux. Cette opinion prévalut et Berzélius ⁽⁷⁵⁾, après ses belles analyses des tantalites de Finlande ⁽⁷⁶⁾, étudia les propriétés générales de l'acide tantalique, du tantale et de ses composés.

Wollaston avait cependant signalé des différences considérables dans la densité des tantalites et de l'acide qu'on en extrayait. H. Rose ⁽⁷⁷⁾, dans le but d'élucider ces anomalies, étudia longuement, de 1844 à 1862, les propriétés de ces acides. Il crut distinguer d'abord trois corps distincts : l'acide tantalique, l'acide niobique, l'acide pélopie (Pelops, frère de Niobé); plus tard il fut amené à considérer les deux derniers comme étant deux termes d'oxydations d'un même élément : le niobium. Les tentatives toujours infructueuses pour transformer l'acide hyponiobique en acide niobique et *vice versa* amenèrent Marignac ⁽⁷⁸⁾ à conclure que l'acide niobique de Rose n'était qu'un mélange variable d'acide du niobium et du tantale, tandis que l'acide hyponiobique, par suite de sa préparation, était de l'acide niobique pur.

Blomstrand ^(79, 79), par l'étude des chlorures et des oxychlorures de niobium; Marignac ⁽⁸⁰⁾, par celles des fluosels doubles; Sainte-Claire Deville et Troost ⁽⁸¹⁾, par l'étude des densités de vapeurs, démontrèrent presque simultanément que les minéraux niobifères ne contiennent réellement que deux éléments simples : le niobium et le tantale. Le *dianium* que von Kobell ⁽⁸²⁾ signalait, en 1860, dans divers minéraux, se

67-1875. — ⁽⁶⁵⁾ BAILEY. J. Chem. Soc. 49-153-1886. — ⁽⁶⁶⁾ SHEPARD. Am. J. Sc. 27-361-1835; 32-358-1857; 43-116-1842. — ⁽⁶⁷⁾ HAYES. Am. J. Sc. 43-33-1842; 46-158-1844. — ⁽⁶⁸⁾ DUNNINGTON. Am. Chem. J. 3-150-1881. — ⁽⁶⁹⁾ CARON. C. R. 61-1064-1865. — ⁽⁶⁸⁾ PRIOR. Mineral Magaz. and. J. of. Min. Soc. 12-96-1890. — ⁽⁶⁹⁾ PHIPSON. C. R. 65-419-1867. — ⁽⁷⁰⁾ SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 72-56-1847. — ⁽⁷¹⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-61-309-1861; C. R. 49-210-310-1859. — ⁽⁷²⁾ ROSE. An. Ch. Ph. 3-13-350-1845; An. Ph. Chem. Pogg. 63-317-1844. — ^(72 a) HATTCHETT. Crells Ann. 1-197-252-352-1802; J. Scherer, 8-657-1802. — ⁽⁷⁵⁾ EKEBERG. Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. 1-68-1802; An. Ch. 43-276-1802; Crells Annalen, 1-3-1805; J. Scherer, 9-598-1803. — ⁽⁷⁴⁾ WOLLASTON. J. Chem. Ph. Schweig. 1-520-1811; An. Ph. Gilbert 37-98-1811. — ⁽⁷⁵⁾ BERZÉLIUS. Kongl. Vet. Acad. Handl. 2-1824; An. Ch. Ph. (2)-29-300-1825. — ⁽⁷⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-3-140-1816. — ⁽⁷⁷⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 63-317-1844; An. Ch. Ph. (5)-13-350-1845. — ⁽⁷⁸⁾ MARIIGNAC. Bibl. Genève, 23-326-1865. C. R. 60-234-1865. — ⁽⁷⁹⁾ BLOMSTRAND. An. Chem. Pharm. Lieb. 135-198-1865; C. R. 61-852-1865. — ⁽⁸⁰⁾ MARIIGNAC. Bibl. Genève, 23-249-1865. — ⁽⁸¹⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. C. R. 60-1221-1865. — ⁽⁸²⁾ VON KOBELL. Sitz. Bayer. Akad. 1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 114-

confondait avec le niobium. L'*illménium* ⁽⁸⁵⁾, dont Hermann soutint l'existence dans la samarskite et l'eschinite, malgré les travaux de Mari-gnac ⁽⁴⁾, n'était qu'un mélange de niobium et de titane. Enfin le *neptu-nium* ⁽⁸⁴⁾ d'Hermann a été identifié avec le niobium ⁽⁸⁵⁾. Le *niobium* est appelé *columbium* en Amérique et en Angleterre, et il semble que cette dénomination soit plus légitime ⁽⁸⁶⁾ que celle de niobium qui lui a été donnée en Europe après les travaux de H. Rose ⁽⁸⁷⁾.

Préparation. — Le niobium métallique absolument pur n'a pas été préparé. Le métal le plus pur obtenu par Roscoë contenait encore 0,27 pour 100 d'hydrogène. Une *fonte de niobium*, pauvre en carbone, a été obtenue par Moissan au four électrique.

1° **Réduction de l'acide niobique par le charbon.** — Arskel Larrson ⁽⁸⁸⁾ a indiqué la possibilité d'obtenir le métal au four électrique. Moissan ⁽⁸⁸⁾, en chauffant un mélange intime de 82 parties d'acide niobique et 18 parties de charbon de sucre avec un arc de 600 ampères et 50 volts, maintenu trois minutes, a préparé sans difficulté une fonte de niobium non graphitée contenant de 2,5 à 3,4 pour 100 de carbone combiné.

2° **Réduction du pentachlorure par l'hydrogène.** — Roscoë ⁽⁸⁹⁾, en répétant sur le chlorure de niobium, avec les mêmes précautions, l'expérience qui lui avait donné si péniblement le vanadium, a obtenu des croûtes métalliques grises de métal contenant de l'hydrogène. Blomstrand ⁽⁴⁾ avait essayé antérieurement la même préparation.

Goldschmidt ⁽⁹⁰⁾ a pu réduire l'acide niobique par l'aluminium en poudre.

3° **Essais infructueux.** — De nombreuses tentatives ont été faites sans succès pour l'obtention du métal. Nous citerons la réduction du fluoxynio-bate de potassium par le sodium ⁽⁸⁷⁾ qui donne l'oxydure; du fluoniobate de potassium par le sodium qui fournit l'hydrure ⁽⁹¹⁾, par le zinc et le sodium, qui a donné le même résultat, enfin par l'aluminium qui permet d'obtenir un alliage défini des deux métaux ⁽⁹²⁾. L'électrolyse du fluoniobate de potassium fondu n'a donné qu'une corrosion violente des électrodes de platine ⁽⁹²⁾; enfin, les essais de réduction de l'acide niobique par le charbon et le carbonate de soude ont permis de découvrir les azotocar-bures ⁽⁹²⁾.

Propriétés physiques. — Le métal de Roscoë et la fonte peu carburée de Moissan ont des propriétés analogues. La densité du métal de Roscoë est de 7,06 à 15°. La fonte de Moissan est assez dure pour

337-1860; J. prakt. Chem. 79-281-1860. — ⁽⁸⁵⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 38-91-1846; (2)-2-108-1870; 3-373-1871; 4-178-1871. — ⁽⁸⁴⁾ HERMANN. Z. anal. Chem. 344-1871. — ⁽⁸⁶⁾ ARSKEL LARRSON. Z. anorg. Chem. 12-189-1896. — ⁽⁸⁹⁾ LAWRENCE SMITH. An. Ch. Ph. (5)-12-253-1877. — ⁽⁸⁷⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (5)-54-426-1858; An. Ph. Chem. Pogg. 104-310-1858. — ⁽⁸⁸⁾ H. MOISSAN. C. R. 133-20-1901. — ⁽⁸⁹⁾ ROSCOË. Chem. N. 37-25-1878. — ⁽⁹⁰⁾ GOLDSCHMIDT et VAUTIN. J. Soc. Chem. Ind. 19-545-1898. — ⁽⁹¹⁾ MARIIGNAC. C. R. 66-180-1868. — ⁽⁹²⁾ MARIIGNAC. Bibl. Genève, 31-89-1868. — ⁽⁹³⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C.

raier facilement le quartz, son point de fusion est supérieur à 1800°, car elle ne fond pas au chalumeau oxyhydrique.

Propriétés chimiques. — La fonte prend feu dans l'oxygène à 400°, l'acide niobique semble foisonner au moment de la combustion; la vapeur de soufre à 600° ne produit qu'une attaque superficielle. Dans un courant d'azote à 1200°, le métal se recouvre d'une belle couche jaune d'un azoture de niobium; mais, de 500 à 600°, l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine sont sans action apparente (Moissan).

Maintenu à l'état liquide, le niobium absorbe lentement du carbone, mais il n'a pas été obtenu de fonte contenant un excès de graphite. Le niobium s'allie difficilement aux métaux; le sodium, le potassium, le magnésium peuvent être distillés sur le niobium sans qu'il y ait combinaison. A sa température de fusion, le fer s'y allie en petite quantité. L'aluminium fournit un alliage NbAl³. L'acide chlorhydrique gazeux attaque la fonte de niobium au-dessous du rouge, sans incandescence. Il se sublime un chlorure blanc jaunâtre. Le niobium ne réagit ni sur la vapeur d'eau, ni sur l'hydrogène sulfuré. Le gaz ammoniac passant au rouge sur la poudre fine du métal est dissocié en hydrogène et azote sans qu'il y ait variation de poids. Le gaz sulfureux est réduit à 600° avec incandescence, l'anhydride phosphorique est réduit au rouge sombre, et il se dégage des vapeurs abondantes de phosphore. De même, les acides iodique et arsénique sont réduits au rouge. Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de mercure métallique tandis qu'il se forme du chlorure de niobium. Le sulfate de potassium est également réduit à l'état de sulfure avec production de cristaux bleus cubiques. L'acide fluorhydrique concentré dissout lentement la fonte de niobium, l'addition d'acide nitrique provoque une dissolution rapide avec échauffement et départ de vapeurs nitreuses. Les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique étendus, sont sans aucune action. L'acide sulfurique concentré et bouillant prend une couleur brune en attaquant lentement le métal. L'ensemble des propriétés réductrices énergiques du niobium l'éloigne des métaux et le rapproche du bore, du silicium, du vanadium (Moissan)⁽⁸⁸⁾.

Caractères et analyse^(84 à 86). — Le niobium présente, au point de vue analytique, beaucoup de caractères que possède aussi le tantale. Tous les minéraux de ce groupe sont insolubles dans l'eau, il en est de même des oxydes, des sulfures et de la plupart des niobates et tantalates métalliques. Les sels alcalins solubles sont déjà décomposés par le passage d'un courant d'acide carbonique dans la liqueur. Les composés du niobium et du tantale sont facilement transformés en acides niobique ou tantalique soit par fusion avec le bisulfate de potasse, soit par évaporation avec une petite quantité d'acide sulfurique dilué jusqu'à apparition de fumées d'acide sulfurique. En reprenant la masse par l'eau, dans les

R. 66-185-1868. — (84) H. ROSE. *Traité de chimie analytique*, édit. franç. Masson 356-1850; 469-1862 — (85) PLATTNER RICHTER. *Essais au tube fermé* 210-1895. — (86) CARNOT. *Analyse des*

deux cas les acides niobique et tantalique restent insolubles. En présence de titane cependant, une partie de ces acides passe dans la solution en même temps que l'acide titanique. L'ébullition prolongée de la liqueur très diluée et presque neutre précipite complètement les trois acides. Nous mentionnerons, comme caractères essentiels de l'acide niobique, caractères qui permettent la distinction d'avec l'acide tantalique et d'avec l'acide titanique :

1° La coloration jaune qu'il prend lorsqu'on le calcine et qui disparaît par refroidissement, l'acide tantalique reste toujours blanc; la densité est de 4,5 pour l'acide niobique, voisine de 8,0 pour l'acide tantalique calciné.

2° La solution chlorhydrique d'un niobate alcalin est additionnée d'acide sulfurique dilué, une lame de zinc donne, dans cette liqueur, une coloration bleue, puis une liqueur et des flocons bruns⁽⁹⁷⁾. Les tantalates ne fournissent pas de coloration. Avec le niobium, la coloration ne se produit plus si l'on ajoute un fluorure alcalin dans la solution, ce qui différencie le niobium du titane.

3° L'acide fluorhydrique dissout l'acide niobique hydraté ou obtenu après fusion avec le bisulfate de potasse. La dissolution, additionnée de fluorure de potassium, donne, s'il y a beaucoup d'acide fluorhydrique libre, du fluoniobate et, s'il y en a moins, du fluoxyniobate. Ce sel est soluble dans 15 parties d'eau à 15° et cristallise en lamelles nacrées. Dans les mêmes conditions l'acide tantalique donne toujours le fluotantalate, peu soluble dans l'eau (une partie dans 150 parties d'eau) et cristallisé en fines aiguilles caractéristiques. L'ébullition prolongée transforme partiellement ce sel peu soluble en un sel insoluble tandis que la liqueur devient acide. La formation de ce sel insoluble est donnée comme une preuve de la présence de fluotantalate dans le fluoxyniobate.

4° Le chlore sec agit au rouge sur un mélange très intime d'acide niobique et de charbon en excès. Il se fait un chlorure jaune fusible et volatil, $NbCl_3$, et de l'oxychlorure blanc peu volatil et infusible. Avec l'acide tantalique il ne se forme qu'un chlorure jaune fusible et volatil.

5° Une réaction sensible⁽⁹⁸⁾ du niobium consiste à ajouter du sulfocyanate de potassium, du zinc et de l'acide chlorhydrique à ses composés dissous. On observe une coloration jaune d'or stable 24 heures que ne fournit ni le titane, ni le tantale dans les mêmes conditions.

6° L. Lévy⁽⁹⁹⁾ a indiqué une série de réactions permettant de distinguer les trois acides au moyen de la morphine, de la codéine et de la résorcine; une trace de réactif est humectée dans un verre de montre de 8 à 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. On ajoute un peu de la matière à étudier. La morphine permet de déceler l'acide titanique, la codéine donne du mauve avec l'acide niobique, du vert avec l'acide tantalique. Enfin la résorcine produit une coloration violet améthyste caractéristique de l'acide tantalique. Les réactions au tube fermé et au chalu-

substances minérales Dunod, 1898 et 1904. — ⁽⁹⁷⁾ WÖHLER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **48**-95-1859. — ⁽⁹⁸⁾ PENNINGTON. *J. Am. Chem. Soc.* **18**-38-1896. — ⁽⁹⁹⁾ L. LÉVY. *C. R.* **103**-1074-1886. —

meau sont précieuses pour caractériser l'acide niobique, dont la perle de phosphore est violette dans la flamme réductrice (Haushofer).

Séparations. — S'il est facile de séparer l'acide niobique de la plupart des autres éléments, la séparation du niobium, du titane et du tantale présente de très grandes difficultés. L'attaque des minéraux niobifères ou tantalifères s'effectue généralement par fusion avec le bisulfate de potassium (6 fois le poids du minéral) ou par fusion avec le fluorhydrate de fluorure de potassium. Dans ce dernier cas, les acides niobique, tantalique, titanique, la zircone, la silice forment des fluosels doubles plus ou moins solubles; dans le premier cas, ces acides restent insolubles quand on enlève les sulfates alcalins par ébullition avec de l'eau.

Les acides tungstique et stannique, qui sont également en partie insolubles et accompagnent souvent les acides du niobium, sont facilement dissous par digestion des acides lavés avec du sulfhydrate d'ammoniaque à une douce chaleur. Après ce traitement, les acides, colorés en noir par un peu de sulfure de fer, sont lavés à l'acide chlorhydrique ou sulfurique très étendu. Si le résidu n'est pas blanc, il faut refondre les acides avec du bisulfate et renouveler le traitement.

La silice sera éliminée par évaporation à sec avec un peu d'acides fluorhydrique et sulfurique. Les acides insolubles sont constitués alors par l'acide titanique, l'acide niobique, l'acide tantalique. La transformation en fluosels de potassium permet d'opérer par cristallisation fractionnée un dosage approximatif assez satisfaisant des trois acides (Marignac). Le dosage du titane, en présence du niobium par réduction de la solution chlorhydrique des fluosels dissous au moyen du zinc métallique et titrage ultérieur au permanganate de potassium, a été reconnu plus exact par Marignac⁽⁴⁷⁾. Nous citerons comme analyses de minéraux les procédés employés pour la *columbite* (⁹⁸⁻¹⁰⁰⁻¹⁰¹), la *fergusonite* (¹⁰²), la *samarските* (¹⁰³), l'*eschynite* (⁴⁷).

Poids atomique. — Les déterminations de Rose⁽²⁾ se rapportent vraisemblablement à un mélange de chlorures de niobium et de tantale. Il trouva 105 par analyse du chlorure NbCl⁵ et 98,3 par celle de l'oxytrichlorure NbOCl³.

Blomstrand⁽²⁸⁾, par les mêmes méthodes, obtint 96,6 et, par l'analyse du niobate de soude, il conclut que le poids atomique vrai est voisin de 95. Marignac⁽⁹⁰⁾ obtint, par l'analyse d'un sel bien défini et bien cristallisé, le nombre 94 (¹⁰⁴). Aucune détermination n'a été effectuée depuis cette époque et Richards⁽¹⁰⁵⁾ confirme ce poids atomique.

Hydruure de niobium NbH. — La réduction du fluoniobate de potassium par le sodium dans un creuset de fer fournit un métal très divisé dans la scorie. On emploie une partie de sodium pour deux de

⁽¹⁰⁰⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **144**-56-1871. — ⁽¹⁰¹⁾ GIBBS. Am. J. Sc. (2)-**37**-355-1864. — ⁽¹⁰²⁾ KR'ESS et NILSON. Ber. Chem. Gesell. **20**-1676-1887. — ⁽¹⁰³⁾ SMITH. C. R. **87**-146-1878. — ⁽¹⁰⁴⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-**8**-16 et **28**-1866. — ⁽¹⁰⁵⁾ RICHARDS. Am. J. Sc.

fluoniobate préalablement fondu avec son poids de fluorhydrate de potassium. On chauffe assez pour éliminer le sodium en excès. La masse est épuisée à l'eau froide ou à l'eau chaude, puis très prudemment à l'eau chargée d'acide fluorhydrique. Le résidu est une poudre grise très tenue d'une densité de 6 à 6,6. C'est un hydrure de niobium NbH renfermant 1,05 d'hydrogène. Chauffé dans l'hydrogène au rouge sombre, il ne change ni de poids, ni de composition. Chauffé à l'air, il brûle avec incandescence bien au-dessous du rouge et à une température d'autant plus basse qu'il a été lui-même préparé à plus basse température. L'acide fluorhydrique concentré, à froid, étendu, à l'ébullition, le dissout facilement avec dégagement d'hydrogène et coloration brune. L'acide sulfurique bouillant, le bisulfate de potasse en fusion l'attaquent, mais les autres acides concentrés et bouillants sont sans action. La potasse en solution le dissout à l'ébullition. Toutes ces propriétés coïncident avec les propriétés du niobium décrit par Rose. Il y a cependant une grande différence, car le niobium de Rose ne fixait que 21 à 22 pour 100 d'oxygène par grillage tandis que le corps de Marignac augmente de 35 à 38 pour 100. La formation de l'hydrure serait due à l'action hydrogénante du sodium quand on reprend le produit de la réduction par l'eau⁽⁹²⁾.

Combinaisons du niobium avec le fluor. — Les combinaisons binaires du niobium et du fluor ne sont pas connues. La fonte de niobium, légèrement chauffée, brûle avec facilité dans le fluor en donnant d'épaisses fumées blanches d'un fluorure volatil (Moissan)⁽⁸⁸⁾. L'hydrate d'acide niobique se dissout à froid dans l'acide fluorhydrique, la solution très concentrée ne cristallise pas, mais si l'on chauffe à sec il se produit des fumées blanches et il reste finalement de l'acide niobique. Il semble cependant que le fluorure de niobium soit susceptible de se former et de se volatiliser en petite quantité si l'on fait réagir, à froid, de l'acide niobique calciné avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique concentré. Si l'on chauffe, les vapeurs condensées ne contiennent plus d'acide niobique (Rose)⁽¹⁰⁶⁾. La dissolution de l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique est susceptible de donner avec les fluorures alcalins des fluosels si la solution est très acide, des fluoxysels si la solution est presque neutre. Ces sels ont été étudiés systématiquement par Marignac⁽⁸⁰⁻¹⁰⁴⁾.

Combinaisons du niobium avec le chlore. — Le niobium forme deux composés chlorés bien définis, le trichlorure $NbCl^3$ et le pentachlorure $NbCl^5$.

TRICHLORURE DE NIOBIUM $NbCl^3 = 200,35$ (Nb : 46,91 ; Cl : 53,08)

Ce composé se forme quand on fait passer lentement des vapeurs de pentachlorure dans un tube chauffé au rouge⁽⁸⁹⁾.

Des vapeurs d'oxytrichlorure passant sur du magnésium chauffé donnent naissance à un sous-chlorure brun violet⁽⁸¹⁾.

20-543-1880 ; Z. anorg. Chem. 19-342. — (106) Rosz. An. Ph. Chem. Pogg. 108-465-1859.

L'acide niobique chauffé à 440° dans la vapeur de tétrachlorure de carbone donne aussi du tétrachlorure⁽¹⁰⁷⁾.

Propriétés. — Il se présente comme un dépôt noir à éclat métallique, ou comme des aiguilles longues et dichroïques. Il n'est ni volatil, ni déliquescant. L'eau et l'ammoniaque aqueuse ne le décomposent pas, l'acide nitrique étendu l'oxyde, il se forme de l'acide niobique et de l'acide chlorhydrique. Au rouge, dans un courant d'acide carbonique il fournit de l'oxyde de carbone et de l'oxytrichlorure de niobium, ce qui explique la difficulté de la réduction de l'oxytrichlorure par le charbon.

PENTACHLORURE DE NIOBIUM $\text{NbCl}_5 = 271,25$ (Nb : 34,65; Cl : 65, 34)

Préparation. — 1° Ce composé s'obtient avec facilité par la méthode générale de Moissan : action d'un courant de chlore sec sur la fonte de niobium en fragments chauffés dans un tube de verre au-dessus de 200°. Le chlorure peut être recueilli dans un tube à ampoules comme il est indiqué ci-dessous.

2° Un mélange intime d'acide niobique et de charbon de sucre en grand excès (4 fois la quantité théorique) est fortement calciné au four à vent. On l'introduit ensuite dans un tube de Bohême très large et présentant des étranglements successifs pour former des ampoules faciles à sceller. Le tube est d'abord chauffé lentement et traversé par un courant de gaz carbonique sec. On le laisse refroidir, puis on y fait passer un courant de chlore et on ne chauffe au rouge que lorsque tout le gaz carbonique est déplacé. Le chlorure formé se condense dans la première ampoule, on peut le redistiller ensuite dans les ampoules suivantes pour séparer l'oxytrichlorure moins volatil. Les chlorures formés sont tous deux très volumineux et, pour obtenir 12 à 15 grammes de produit, Rose employait un tube de verre de 1^m,60 de long et de 20 millimètres de diamètre⁽¹⁰⁸⁾.

Formation. — 1° Action du chlore sur l'oxytrichlorure.

2° Action de l'acide niobique sur le pentachlorure de phosphore en tubes scellés (Pennington)⁽⁹⁸⁾.

3° En faisant passer des vapeurs de tétrachlorure de carbone entraînées par un courant de chlore sur de l'acide niobique chauffé, on a pu obtenir le pentachlorure de niobium (Delafontaine et Linebarger)⁽¹⁰⁷⁾.

Propriétés. — Il forme des cristaux jaunes fondant à 194° et bouillant à 240°,5⁽¹⁰⁹⁾. La vapeur est jaune $D_{300} : 9,6$; D théorique : 9,38⁽¹¹⁰⁾. Il se sublime sans décomposition dans le sulfure de carbone en vapeurs. L'hydrogène le réduit au rouge vif en niobium métallique⁽²⁸⁻³⁰⁾. À l'air il répand d'épaisses fumées d'acide chlorhydrique et se décompose par l'humidité si rapidement qu'on ne peut le transvaser sans l'altérer. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide niobique en partie dissous dans la liqueur acide. L'acide chlorhydrique concentré le dissout à

—⁽¹⁰⁷⁾ DELAFONTAINE et LINEBARGER. *J. Am. Chem. Soc.* **18**-532-1896. —⁽¹⁰⁸⁾ ROSE et WEBER. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **90**-462-1833. —⁽¹⁰⁹⁾ DEVILLE et TROOST. *C. R.* **64**-294-1867. —⁽¹¹⁰⁾ DEVILLE

froid; en étendant d'eau et en chauffant, la majeure partie de l'acide niobique précipite. L'acide sulfurique le dissout également en mettant d'ailleurs l'acide chlorhydrique en liberté. Par dilution et ébullition tout l'acide niobique est précipité. L'alcool le dissout également et, par distillation, la partie non volatile est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, mais déposant de l'acide niobique à l'ébullition.

L'analyse en a été effectuée en décomposant un poids déterminé du chlorure par l'eau. La dissolution, saturée d'ammoniaque, est chauffée au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur, puis acidulée à l'acide nitrique; le chlore est dosé dans la liqueur séparée de l'hydrate niobique.

Pentabromure de niobium NbBr^5 . — Ce composé se fait en même temps que l'oxytribromure, quand on fait passer des vapeurs de brome entraînées par un courant rapide du gaz carbonique sur un mélange bien calciné d'acide niobique et d'un grand excès de charbon. C'est un solide rouge pourpre volatil⁽¹⁰⁸⁾ contenant probablement ainsi un excès de brome libre. Moissan signale, au contraire, la formation d'un corps jaune peu coloré dans l'action des vapeurs de brome sur la fonte de niobium.

Combinaisons du niobium et de l'oxygène. — On connaît bien trois composés oxygénés du niobium : le bioxyde Nb^2O^3 , le tétrioxyde Nb^2O^4 ; le pentoxyde Nb^2O^5 . Il semble, de plus, exister un oxyde bleu dont la composition n'est pas exactement connue, et un trioxyde Nb^2O^3 .

Bioxyde de niobium Nb^2O^3 (oxydule, protoxyde). — Ce corps regardé par Rose⁽¹⁾ et par Hermann⁽¹¹¹⁾ comme le niobium métallique a été défini par Delafontaine⁽¹¹²⁾.

Préparation. — 1° On réduit par le sodium, dans un creuset de fer, un mélange préalablement fondu et pulvérisé de fluoxyniobate de potassium et de chlorure de potassium en poids égaux. La masse chauffée dix minutes au chalumeau est traitée par l'eau froide, lavée à la soude faible, puis à l'alcool étendu.

Formation. — Le bioxyde se forme simultanément avec le trichlorure par action de l'oxytrichlorure sur le magnésium⁽⁶¹⁾; il se présente alors en cristaux octaédriques. On l'obtient encore en chauffant un niobate et un excès de carbonate alcalins dans un creuset de charbon brasqué à la poudre de rutilé pour éviter l'azote. Il se trouve alors sous forme de cubes noirs disséminés dans la masse saline⁽⁹¹⁾.

Propriétés. — Le produit obtenu est une poudre noire, conduisant bien l'électricité, $D = 6,5$. Chauffé, il s'oxyde à l'air avec incandescence et fixe 20 à 22 pour 100 d'oxygène, ce qui est conforme à la théorie pour former l'acide niobique. Dans un courant de chlore, il fixe simplement cet élément en donnant l'oxytrichlorure. L'acide chlorhydrique le dissout, avec dégagement d'hydrogène et formation d'oxytrichlorure

et Troost. C. R. 56-891-1865. — ⁽¹¹¹⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 444-586-1871. — ⁽¹¹²⁾ DELA-

dissous, l'acide fluorhydrique le dissout également. L'acide azotique est sans action. L'acide sulfurique donne une liqueur brune. Les alcalis l'attaquent et donnent des niobates alcalins.

Oxydes bruns et bleus de niobium. — Signalés d'abord par Wöhler⁽⁹⁷⁾, ces oxydes existent dissous dans les solutions obtenues par action du zinc sur l'acide niobique. L'hydrate niobique est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique, mais si l'on sépare la liqueur acide et qu'on reprenne ensuite l'hydrate par l'eau pure, il se dissout alors avec facilité et le zinc colore la liqueur en bleu, cette coloration pâlit peu à peu, devient verdâtre et il se fait des flocons bleus. Si l'on opère avec une dissolution de fluoxyniobate de potassium dans l'acide chlorhydrique et qu'on titre au permanganate après que tout le zinc est dissous, on calcule que l'acide niobique a perdu un tiers de son oxygène. L'oxyde ($Nb^5O^5 = Nb^3O^4 \cdot NbO$) exigerait une perte exactement d'un tiers. Dans le cas précédent, ou lorsqu'on neutralise la solution par l'ammoniaque, on obtient des flocons bruns qui semblent être l'hydrate formant les liqueurs bleues. Les deux corps donnent le même acide niobique par oxydation.

Trioxyde de niobium Nb^3O^5 . — La réduction très énergique de l'anhydride niobique par la poudre de magnésium permettrait d'obtenir le trioxyde de niobium. Ce corps est insoluble dans les acides, mais se dissout dans l'acide fluorhydrique⁽¹¹⁵⁾.

Tétraoxyde de niobium Nb^3O^4 ⁽⁹⁷⁾. — Par calcination dans l'hydrogène⁽¹¹⁴⁾ l'acide niobique perd 5,96 pour 100 de son poids et se transforme en une poudre dense, noire et à reflets bleuâtres. Cette poudre inoxydable à la température ordinaire brûle au rouge sombre en donnant de l'acide niobique⁽¹¹³⁾. Les acides ne l'attaquent pas, l'iode paraît sans action à 200°.

PENTOXYPDE DE NIOBIUM $Nb^3O^5 = 268$ (Nb : 70.15 O : 29.85).

Anhydride ou acide niobique, hyponiobique (Rose), *niobeux* (Hermann).

Préparation. — **Extraction de l'acide niobique des minéraux.** — L'acide niobique s'extrait des minéraux niobifères, particulièrement des columbites à faible densité. Dans tous les cas, il est nécessaire de le séparer de l'acide tantalique qui l'accompagne en plus ou moins grande proportion et on se base toujours pour cette opération sur la méthode de Marignac.

TRAITEMENT DE LA NIOBITE AU FOUR ÉLECTRIQUE. — Moissan⁽⁸⁸⁾ a indiqué ce procédé élégant qui permet d'obtenir rapidement le mélange d'acide niobique et tantalique propre à la séparation de Marignac. Le minéral, réduit en poudre, est additionné de charbon de sucre, puis aggloméré par pression et chauffé 7 à 8 minutes au four électrique avec un courant de

FONTAINE. N. Ar. Ph. Nat. 27-172-1866. — ⁽¹¹⁵⁾ SMITH et MAAS. Z. anorg. Chem. 7-97-1894. — ⁽¹¹⁴⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 442-475-549-1861. — ⁽¹¹³⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem.

1000 ampères et 50 volts. La totalité du manganèse, la plus grande partie du fer et de la silice se volatilisent. Il reste dans le creuset une fonte grise, de couleur claire, à cassure cristalline, contenant tout le niobium et le tantale combinés au carbone sans graphite libre. Chaque opération en fournit 5 à 600 grammes. Cette fonte, réduite en poudre grossière, est attaquée par une solution d'acide fluorhydrique additionnée d'une petite quantité d'acide azotique. Après filtration, la petite quantité de fer qui reste est séparée par un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et on ajoute du fluorhydrate de potassium pour former les fluosels doubles de Marignac. Lorsque la chauffe a été bien conduite, la dissolution est incolore ; s'il restait du manganèse, elle serait brune par suite de l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbure de manganèse.

ATTAQUE DES MINÉRAUX PAR LE BISULFATE DE POTASSIUM. — Le minéral porphyrisé est attaqué par trois fois son poids de bisulfate dans une marmitte de fonte, la matière fondue est coulée en plaquettes minces qui sont ensuite épuisées à l'eau bouillante aiguillée d'acide chlorhydrique. Les acides niobique et tantalique lavés à fond sont faciles à séparer d'une petite quantité de minéral non attaqué beaucoup plus dense, on les purifie de l'étain et du tungstène par digestion avec le sulfhydrate d'ammoniaque, ou par fusion avec du carbonate de soude et du soufre en parties égales et lavage ultérieur⁽¹¹⁵⁻¹¹⁶⁾. Après ce traitement, le résidu insoluble est coloré en noir par du sulfure de fer qu'on enlève par l'eau chlorhydrique, ou par l'acide sulfureux. On obtient ainsi un mélange d'acide niobique et tantalique hydratés solubles dans l'acide fluorhydrique et propre à la séparation. On peut aussi, d'après Rammelsberg⁽¹¹⁷⁾, fondre ces hydrates avec du fluorhydrate de potassium. En reprenant par l'eau, le fluotantalate reste presque complètement insoluble et la solution fournit du fluoxyniobate par cristallisation.

ATTAQUE PAR LE FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM. — La niobite finement pulvérisée est délayée dans une solution concentrée de deux à trois parties de fluorhydrate de potassium (KF.HF). Le tout est évaporé à sec, le mélange fondu et la masse rose obtenue dissoute dans l'eau fluorhydrique. Le résidu insoluble contient du fluorure de calcium, du quartz, du fluosilicate de potasse. Par concentration le fluoxyniobate de potassium cristallise⁽¹⁰¹⁾. Il faudrait rechercher, dans le résidu insoluble, les fluosels doubles peu solubles et l'attaque de cette matière par le bisulfate de potassium s'imposerait si la quantité de tantale était notable. L'attaque des minéraux niobifères par le fluorhydrate de potassium⁽¹⁰²⁾ se fait beaucoup plus facilement que par le bisulfate, mais les dissolutions de fluosels obtenues sont beaucoup plus impures quoiqu'une grande partie du fer reste sous forme de fluorure de fer et de potassium peu soluble⁽⁹⁸⁾.

La samarskite peut être attaquée par l'acide fluorhydrique fumant (Smith).

ATTAQUE PAR LA SOUDE CAUSTIQUE. — Les minéraux niobifères peuvent encore être attaqués avec facilité par les alcalis en fusion. La reprise par l'eau bouillante et l'acidification par l'acide sulfurique permettraient d'obtenir une attaque plus rapide que par le bisulfate de potassium.

SÉPARATION DE L'ACIDE NIOBIQUE ET DE L'ACIDE TANTALIQUE. — Toutes les méthodes d'extraction de l'acide niobique tendent à préparer soit le mélange des fluosels de potassium, soit une dissolution fluorhydrique des hydrates d'acide. Dans ce dernier cas, Marignac ajoutait 0 gr. 25 de fluorhydrate de potassium par gramme d'acide traité. Cette quantité est telle que la solution concentrée jusqu'à occuper un volume de 7 cc. par gramme d'acide donnera par refroidissement le fluotantalate de potassium. On continuera, sur la liqueur séparée, l'addition de fluorhydrate de potassium dans les mêmes conditions en recueillant les cristallisations successives. Les portions intermédiaires, contenant à la fois des cristaux aciculaires de fluotantalate et des cristaux lamellaires de fluoxyniobate, seront purifiés par des recristallisations. Il peut arriver que la solution fournisse des cristaux de plusieurs espèces, ce qui est le cas si elle est très acide (fluoniobate de potassium) ou si elle contient beaucoup de fluorure de potassium. Du reste, une cristallisation des fluosels dans l'eau pure reproduit le fluoxyniobate lamellaire normal $\text{NbOF}_3 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui exige de 12 à 15 fois son poids d'eau pour se dissoudre entre 17 et 21° et qui est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Le fluotantalate exige 160 parties d'eau. La séparation par fractionnement est donc très facile⁽⁵⁰⁾.

Purification de l'acide niobique. — 1° Le fluoxyniobate de potassium pur est mélangé avec de l'acide sulfurique pur. On chauffe lentement au bain de sable dans une capsule de platine vers 400° jusqu'à ce que tout l'acide fluorhydrique soit volatilisé, ce qui est très long. On reprend par une grande quantité d'eau et on fait longtemps bouillir. L'hydrate d'acide niobique, retenant une petite quantité d'acide sulfurique combiné, se sépare en flocons blancs légers ou en poudre grossière si la température a été assez élevée pour atteindre la fusion du bisulfate. Des lavages très prolongés n'enlèvent pas l'acide sulfurique complètement, l'addition d'une faible quantité d'ammoniaque favorise beaucoup l'élimination ; mais, lorsqu'il n'y a plus de résidu fixe dans l'eau de lavage, le précipité est séparé, desséché et calciné avec un dixième de son poids de carbonate d'ammoniaque pur qui élimine l'acide sulfurique combiné.

Par cette méthode l'anhydride niobique obtenu contient encore des traces d'alcalis. Pour préparer un acide complètement pur il faut le transformer en fluosel d'ammoniaque qu'on décompose par l'acide sulfurique.

2° La précipitation par l'eau du chlorure de niobium donne un hydrate pur qu'il est inutile de calciner, mais pour obtenir tout l'acide niobique, faut sursaturer le liquide par l'ammoniaque, car l'acide chlorhydrique en dissout des quantités importantes.

Formation. — On obtiendrait l'acide niobique par calcination oxydante des oxydes inférieurs des sulfures, du carbure, de la fonte, et de l'azoture de niobium; par la décomposition par l'acide sulfurique des niobates métalliques.

Propriétés physiques. — L'anhydride est une poudre blanche, sans odeur ni saveur, qui devient jaune à chaud. Préparé à basse température, il présente une vive incandescence que ne donne pas l'anhydride obtenu par fusion avec les bisulfates. Calciné fortement, il devient cristallin. Ebelmen ⁽¹¹⁸⁾ a fait cristalliser le mélange d'acide niobique et tantalique (Columbite de Bodenmais) en les dissolvant dans l'acide borique et évaporant le dissolvant à haute température. Nordenskjold ⁽¹¹⁹⁾ a préparé des prismes rhombiques bi-axes par cristallisation dans le borax. Deville l'a obtenu cristallisé pur en chauffant l'acide anhydre (provenant de la décomposition de l'oxytrichlorure par l'eau) dans un courant d'acide chlorhydrique au rouge vif. Une partie cristallisait dans la nacelle, une autre était transportée par volatilisation apparente et formait un anneau en avant de la nacelle. Les cristaux étaient des prismes déliés, transparents et doués d'un vif éclat.

Dans le sel de phosphore la cristallisation n'a pas été obtenue ^(120, 121, 122).

La densité de l'acide niobique pur obtenu par fusion avec les bisulfates oscille entre 4,37 et 4,47. L'acide, obtenu par calcination prolongée du fluoxyniobate d'ammoniaque, a une densité comprise entre 4,51 et 4,55. Ces nombres sont très inférieurs à ceux observés par Rose (5,2 et 5,6) qui portaient sur un acide tantalifère ⁽²⁰⁾. La chaleur spécifique de l'acide niobique a été déterminée ainsi que sa chaleur moléculaire; entre 0 et 210° la chaleur spécifique ⁽¹²³⁾ est 0,1184; entre 0 et 301°, 0,1243; entre 0 et 440°, 0,1549; la chaleur moléculaire est ainsi de 51,7; 53,7; 56,1.

Propriétés chimiques. — L'anhydride fortement calciné est insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique. Il se dissout lentement dans les bisulfates alcalins en donnant une liqueur limpide qui cristallise par refroidissement brusque et devient opaque, ou qui présente l'aspect d'une masse vitreuse transparente par refroidissement lent. L'eau froide dissout complètement la masse, mais l'acide hydraté se précipite déjà par le repos, et totalement à l'ébullition. L'anhydride non calciné est soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud. On peut étendre d'eau sans que l'acide hydraté précipite immédiatement, mais il devient progressivement insoluble par le repos (Rose) ⁽¹¹⁴⁾.

L'acide niobique anhydre est réduit dans l'hydrogène à l'état de tétroxyde. Le chlore, le brome, l'iode sont sans aucune action; mais, en présence de charbon, le chlore et le brome permettent d'obtenir les chlorures

⁽¹¹⁹⁾ NORDENSKJOLD. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-642-1861; An. Ph. Chem. Pogg. **110**-442-1860. — ⁽¹²⁰⁾ KNOP. An. Chem. Pharm. Lieb. **159**-56-1871. — ⁽¹²¹⁾ KNOP. Z. Kryst. **12**-612-1887. — ⁽¹²²⁾ MALLARD. C. R. **105**-1260-1887. — ⁽¹²³⁾ KRÜSS et NILSON. Ber. chem. Gesell. **20**-1691-1887.

et bromures. Le carbone réduit l'acide niobique au four électrique (Moissan). L'hydrogène, la vapeur de sulfure de carbone donnent naissance à un oxysulfure au rouge vif (Rose) ⁽¹²⁴⁾. Le gaz sulfureux et l'oxygène sont condensés par l'anhydride niobique agissant comme une masse de contact. Le gaz ammoniac donne un azoture à température très élevée. Les lessives alcalines n'attaquent pas l'anhydride calciné, mais donnent des niobates alcalins avec l'acide hydraté. Les carbonates alcalins sont décomposés par fusion avec l'anhydride niobique; la potasse fondue attaque sans difficulté l'anhydride calciné. Les mélanges oxydants sont sans action. Le chlorhydrate d'ammoniaque volatilise une petite quantité de niobium quand on calcine l'acide en sa présence (Rose) ⁽¹²⁴⁾. Les vapeurs de tétrachlorure de carbone donnent du chlorure de niobium à 220° ⁽¹²⁵⁾.

Hydrates d'acide niobique. — L'anhydride niobique paraît donner divers hydrates. Par action de l'eau sur le chlorure ⁽⁶⁾, sur l'oxytrichlorure, il se fait un hydrate amorphe avec dégagement de chaleur. Il est volumineux et difficile à laver; au contraire, il est obtenu cristallin si on laisse agir sur ces corps l'humidité de l'air ⁽¹²⁴⁾. Santesson a pu obtenir, en neutralisant par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique formé dans cette réaction, un hydrate $3\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²⁶⁾. La précipitation d'une solution bouillante de niobate de soude par l'acide sulfurique étendu lui a donné l'hydrate $3\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ (probablement contenant soude et acide sulfurique). L'hydrate obtenu au moyen des bisulfates contient toujours beaucoup d'acide sulfurique et doit être envisagé comme un sulfate d'acide niobique. Il est dense et passe à travers les filtres quand il est presque lavé. A 300°, les hydrates perdent leur eau de composition ⁽¹²⁷⁾. Nous avons signalé l'action remarquable de l'acide chlorhydrique sur cet oxyde de niobium. La dissolution obtenue dans l'eau est une dissolution colloïdale non dialysable et précipitable par les acides ou les sels neutres ^(97, 30). L'action du zinc sur ces solutions chlorhydriques d'acide niobique a déjà été mentionnée. L'étain agit de la même façon, mais la coloration est plus capricieuse. Une trace de tungstène ou d'urane semblerait favoriser la réduction ⁽¹²⁸⁾ qui doit d'ailleurs se présenter avec tous les métaux réducteurs. L'acide niobique semble susceptible de donner facilement des acides complexes avec les acides oxygénés, mais ces corps ont été très peu étudiés (oxaloniobates) ⁽¹²⁸⁾. La formation de ces acides complexes serait une analogie de plus avec le vanadium.

Combinaisons de l'acide niobique avec les bases. Niobates. — Ces sels sont les hyponiobates de Rose. Ils sont très imparfaitement connus, les niobates alcalins basiques sont seuls solubles et cristallisables. Les niobates sont ordinairement obtenus par double décomposition entre un niobate alcalin et un sel métallique. Ce sont des précipités gélatineux dont la composition varie avec le lavage. Les niobates alcalins

— ⁽¹²⁴⁾ H. ROSE. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **112**-312-1861. — ⁽¹²⁵⁾ DEMARÇAY. *C. R.* **104**-111-1877. — ⁽¹²⁶⁾ SANTESSON. *B. Soc. Ch.* (2) **24**-52-1875. — ⁽¹²⁷⁾ ROSE. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*

eux-mêmes se décomposent en alcali et niobates acides par dissolution dans l'eau pure. Par voie sèche, l'anhydride niobique ou un niobate alcalin, chauffé avec un chlorure ou un fluorure métallique, donne des niobates cristallisés. Ce sont des véritables synthèses de minéraux⁽¹²⁹⁾ qu'on peut diviser en 4 groupes de sels : Nb^2O^5, MO ; $2MO$; $5MO$; ou $4MO$.

Les niobates, comme les phosphates, les vanadates, peuvent être rapportés à des polyacides résultant de la déshydratation d'hydrates normaux. On peut citer comme exemple les diniobates tétrabasiqes $Nb^2O^5(OH)^4$, les tétraniobates dibasiqes $Nb^4O^8(OH)^2$, les tétraniobates hexabasiqes $Nb^4O^7(OH)^6$, enfin les hexaniobates octobasiqes $Nb^6O^{11}(OH)^8$.

Les niobates alcalins s'obtiennent, en général, par fusion de l'anhydride avec un excès d'alcali ou de carbonate alcalin. On voit dans ce cas que la perte en acide carbonique correspond à un niobate tribasique $Nb^2O^5 \cdot 3Na^2O$. Les sels de potassium sont les mieux connus⁽³⁰⁾, les sels de soude décrits ne sont souvent que des mélanges.

PROPRIÉTÉS DES NIOBATES. — L'acide carbonique précipite la solution des niobates alcalins, le composé obtenu se redissout dans l'eau pure dans le cas du potassium, avec le sodium il est insoluble. Les sels neutres, tels que le chlorure de potassium, le sulfate d'ammoniaque, précipitent également un corps en partie soluble dans l'eau. Les sels de potassium sont moins actifs que les sels de sodium. Les acides donnent généralement des précipités dans les solutions de niobate alcalin. L'acide phosphorique en fournit avec les solutions concentrées; il en est de même pour l'acide acétique et l'acide cyanhydrique. Les acides arsénieux, arsénique, oxalique, tartrique, citrique, malique, ne donnent pas de précipité. Le ferrocyanure de potassium en présence d'acide chlorhydrique donne un précipité brun foncé; l'acide gallique, les tanins, un précipité rouge orangé dans les solutions chlorhydriques (différence avec les tantalates). Les solutions chlorhydriques se colorent par le zinc et il semble que l'acide chlorhydrique soit nécessaire pour obtenir le bleuissement.

Acide perniobique $NbO^4H \cdot nH^2O$. — L'acide sulfurique très étendu décompose le perniobate de potassium. Par dialyse on peut éliminer le sulfate de potasse et l'acide employé en excès. La solution d'acide perniobique obtenue précipite en flocons gélatineux jaunes et amorphes quand on chauffe au bain-marie. Séché dans le vide et à froid, l'acide sulfurique ne le décompose pas à la température ordinaire, mais si l'on chauffe, il se fait de l'oxygène ozonisé et de l'acide niobique⁽¹³⁰⁾.

Oxyfluorure de niobium. — Ce corps a été obtenu cristallisé en maintenant en fusion, au rouge vif, dans un courant de gaz chlorhydrique de l'acide niobique dissous dans un grand excès de fluorure de calcium. On obtient des cristaux bi-axes disposés en trémies analogues aux fluorures de zirconium de Deville⁽¹³¹⁾.

143-105-1861. — ⁽¹²⁹⁾ Russ. Z. anorg. Chem. 34-42-1902. — ⁽¹³⁰⁾ Joly. C. R. 84-267-1875.

Chlorhydrate de tétr oxyde de niobium. — Le tétr oxyde de niobium chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique sec fournit un sublimé blanc peu volatil $Nb^2O^4 \cdot HCl \cdot 3H^2O$ ⁽¹¹³⁾.

OXYTRICHLORURE DE NIOBIUM $Nb OCl^3 = 216,35$ (Nb: 43,44; O: 7,59; Cl: 49,15)

(Chlorure hyponiobique de Rose.)

Deville et Troost ont confirmé par synthèse le résultat de Blomstrand qui, le premier, constata la présence de l'oxygène dans ce corps ⁽⁷⁹⁾.

Préparation. — 1° L'oxytrichlorure s'obtient en même temps que le pentachlorure quand on chauffe, dans un courant de chlore sec, un mélange calciné d'acide niobique et de charbon. La séparation s'effectue facilement par différence de volatilité dans l'hydrogène ⁽⁸¹⁾.

2° En chauffant au rouge de l'anhydride niobique dans un tube traversé par des vapeurs de pentachlorure de niobium, Deville et Troost ont réalisé la synthèse de l'oxytrichlorure ⁽¹⁰⁰⁾.

Ce corps se forme encore quand on traite le bioxyde de niobium par le chlore sec ⁽⁸¹⁾.

Propriétés. — L'oxytrichlorure est une masse blanche soyeuse, à cristallisation rayonnée, volumineuse et qui se volatilise sans fondre vers 400°.

$D. V_{440} = 7,87$; $DV_{360} = 7,89$. La vapeur incolore se dissocie à une température élevée dans un courant de gaz carbonique ou d'hydrogène et donne du pentachlorure volatil et de l'acide niobique ⁽¹³²⁾.

L'humidité de l'air décompose l'oxytrichlorure en donnant, d'après Hermann, un autre oxychlorure ⁽¹¹¹⁾ et finalement de l'acide niobique cristallin. L'eau réagit avec élévation de température, l'hydrate niobique formé se dissout en partie. L'acide chlorhydrique concentré ne dissout pas ce composé, mais l'acide sulfurique donne une liqueur trouble qui s'éclaircit à chaud et précipite par addition d'eau. L'oxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, le gaz sulfureux sont sans action à froid, mais, par faible élévation de température, l'hydrogène sulfuré donne de l'oxysulfure de niobium. L'alcool dissout complètement l'oxytrichlorure et l'eau ne précipite plus l'éther niobique formé ⁽¹³³⁾. Les alcalis le dissolvent à froid.

Oxybromure de niobium. — L'acide niobique est calciné avec 2 parties de charbon dans un courant de gaz carbonique, puis on fait agir des vapeurs de brome sec. Le composé est un corps cristallin, jaune, volatil dans la vapeur de brome, mais se décomposant quand on le chauffe dans un courant de gaz carbonique. Il est très volumineux et l'eau le transforme en acide bromhydrique et en hydrate niobique qui semble être dissous plus facilement que par l'acide chlorhydrique.

Combinaisons du niobium et du soufre. — On ne peut pas obtenir de composés du niobium et du soufre par la voie humide et, par voie sèche, on n'a guère mieux réussi. Divers résultats sont déduits d'essais

— ⁽¹³⁰⁾ MÉLIKOFF et PISSARJEWSKI. Z. anorg. Chem. 20-341-1899. — ⁽¹³¹⁾ JOLY. Annales scientifiques de l'École normale 6-185-1876. — ⁽¹³²⁾ BLOMSTRAND. Acta Univers. Lund. 1864. —

effectués avec des mélanges indéterminés d'acide niobique et tantalique.

Il est à peu près certain cependant que les corps obtenus sont des oxysulfures de niobium et de tantale.

Oxysulfure de niobium. — 1° L'anhydride niobique pur, obtenu par décomposition de l'oxytrichlorure, est chauffé au blanc dans un courant d'acide carbonique entraînant des vapeurs de sulfure de carbone. Il y a réduction. On obtient une poudre grise, métallique sous le brunissoir, régénérant l'acide niobique par calcination. Analysée, elle se rapproche de la formule Nb^2OS^5 .

2° L'hydrogène sulfuré réagit sur l'oxytrichlorure de niobium. Il se fait de l'oxysulfure volumineux. Sur l'acide niobique, ou le niobate acide de soude, l'action est très incomplète.

Le produit est bon conducteur de l'électricité, il perd un tiers de soufre quand on le chauffe dans l'hydrogène. Delafontaine lui assignait la formule $Nb^2O^2S^2$ peu en rapport avec la quantité d'oxysulfure obtenu avec un poids déterminé d'acide niobique (110 pour 100).

Combinaison du niobium avec l'azote. — A haute température, l'acide niobique se transforme partiellement en azoture dans un courant de gaz ammoniac sec. De même, la fonte de niobium, réduite en poudre et chauffée dans un courant d'azote à 1200°, se recouvre d'une couche jaune plus ou moins profonde d'un azoture de niobium (Moissan). Dans le premier cas, l'azoture est noir foncé, mais la réduction n'est que superficielle par suite de l'agglomération de l'oxyde. Rose n'a observé qu'une perte de 5,2 pour 100. Sainte-Claire Deville obtint 18,4 pour 100 alors que la transformation de Nb^2O^5 en NbAz exige une perte de 19,4 pour 100.

L'oxytrichlorure permet également d'obtenir l'azoture quand on le chauffe dans un courant d'ammoniaque. Il réagit plus rapidement que les chlorures de niobium et de tantale. L'azoture est alors une poudre fine, passant à travers les filtres si on le lave à l'eau pure. Il n'est pas attaqué par l'eau régale ou l'acide nitrique, mais se dissout à froid dans l'acide fluorhydrique et dégage de l'ammoniac par fusion avec un alcali.

L'azoture de niobium est susceptible de se combiner au carbure du même métal et de former des carboazotures étudiés par Joly⁽¹³⁵⁾.

Le niobate de potassium, traité par une solution fortement ammoniacale de chlorhydrate d'hydroxylamine, donne une combinaison pulvérulente, blanche, à peine soluble dans l'eau $NbO^2Az^5H^{10}$ ⁽¹³⁶⁾.

Combinaison du niobium avec le phosphore. — Blomstrand a signalé la précipitation de la solution de phosphate de soude par la solution d'oxytrichlorure de niobium⁽¹³⁷⁾.

MAURICE MONIOTTE.

⁽¹³⁵⁾ Rose. An. Ph. Chem. Pogg. 108-275-1859. — ⁽¹³⁶⁾ Rose. An. Ph. Chem. Pogg. 111-426-1860. — ⁽¹³⁷⁾ Sainte-Claire Deville. C. R. 66-185-1868.

TANTALE $Ta = 185$ (*)

État naturel. — L'état naturel du tantale est intimement lié à l'état naturel du niobium. Ils proviennent tous les deux d'un nombre restreint de minéraux contenant souvent des terres rares en différentes proportions et quelquefois du germanium ⁽¹³⁷⁾. Les minéraux ne contenant que de l'acide tantalique sans niobium sont moins nombreux encore que les minéraux niobifères sans tantale. On peut citer les *mélanocérites* de Barkewig (Norvège), la *tantalite à poussière cannelle* de Berzélius ou *skogbölite* ⁽¹³⁸⁾ et, parmi les espèces où l'acide tantalique prédomine, les tantalites de Finlande ⁽¹³⁹⁾, de Suède ⁽¹⁴⁰⁾, l'*yttrotantalite* d'Ytterby ⁽¹⁴⁰⁾, la *tapiolite* de Tammela ⁽¹⁴¹⁾ (Suède), l'*ixiolite* de Skogböle ⁽¹⁴²⁾, le *pyrochlore (microlite)* de Virginie. Nous avons résumé dans un tableau diverses analyses de minéraux tantalifères (p. 144).

Les *tantalites* sont absolument *comparables* aux niobites. Leur composition est voisine de 86 pour 100 Ta^2O_5 et 14 pour 100 FeO , mais le tantale est remplacé souvent par du niobium et le fer par du manganèse. La densité varie de 6,5 à 7,2 et elles se trouvent également dans les granits comme des accidents minéralogiques à Skogböle ⁽¹³⁸⁾, Tammela ⁽¹⁴¹⁾, Kirito ⁽¹³⁹⁾ (Finlande) ⁽¹⁴³⁾. Des tantalites, contenant de petites quantités de tungstène et d'étain, ont été trouvés à Finbo et Broddo (Suède), à Haddam et Middletown (Connecticut) ⁽⁴⁾, à Greenbush (Australie), à Chanteloube (France) ⁽³⁹⁾ et dans les blaks hills du Dakota ^(144, 21).

Historique ⁽⁷⁷⁾ (voir *niobium*). — Ekeberg ⁽¹¹⁾ a trouvé la tantalite dans les mines de Kirito et d'Ytterby. Il indiqua les propriétés des sels et fit remarquer que les dissolutions alcalines sont précipitées par les acides sans qu'un excès redissolve le précipité. C'est pour cette raison qu'il l'a dénommé *tantale*. Gehlen analysa la tantalite de Bodenmais (Bavière) et Vogel ⁽¹⁴⁵⁾ confirma les analyses de ce savant. Berzélius étudia ensuite très complètement le nouvel élément et ses minerais suédois dans lesquels il décela l'acide tungstique et l'acide stannique. En 1829, Shepard ⁽¹⁴⁶⁾ examine de nouveaux minéraux de Massachusetts, mais

⁽¹³⁶⁾ HOFFMANN et KOHLSCHUTTER. Z. anorg. Chem. **16**-475-1808. — ⁽¹³⁷⁾ KRÜSS. Chem. Zeit. **17**-740-1887. — ⁽¹³⁸⁾ NORDENSKJÖLD. Beskr. Finl. Min. 30-1855. — ⁽¹³⁹⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **144**-65-1871. — ⁽¹⁴⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **150**-200-1875. — ⁽¹⁴¹⁾ NORDENSKJÖLD. Acta Soc. Fenn. **4**-119-1832. — ⁽¹⁴²⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. **101**-652-1857. — ⁽¹⁴³⁾ HOLMBERG. Verh. der Kais. Gesell. für Mineralog. de Saint-Petersbourg 155-1852. — ⁽¹⁴⁴⁾ SCHÄFFER. Am. J. Sc. (3)-**28**-450-1884. — ⁽¹⁴⁵⁾ VOGEL. J. Chem. Ph. Schweig. **6**-256-1805 et **21**-60-1812. — ⁽¹⁴⁶⁾ SHEPARD. Am. J. sc. **16**-220-1829. — ⁽¹⁴⁷⁾ THOMSON. J. prakt. Chem.

*) Les bibliographies du niobium et du tantale forment une série ininterrompue.

Minéraux du Tantale.

NOM DU MINÉRAL	DENSITÉ	Ta ² O ⁵ %	Nb ⁵ O ⁵ %	Tu O ³ %	Sn O ² %	Fe O %	Mn O %	AUTRES SUBSTANCES
Mélanocrîte de Barkewik ⁽¹⁾ (Norvège)	»	3,65	»	»	»	2,09	1,22	Terres cériques 41,57; yttriques 10,83; Ca O 8,62; fluor 5,78; G10 3,49; eau 3,00, etc.
Tantalite ⁽²⁾ (Tammela)	7,384	76,34	7,54	»	0,70	15,90	1,42	Cu O 0,14; Ca O 0,15.
Skogbölite ⁽³⁾	7,85	84,44	»	»	1,26	15,41	0,96	
Tantalite de Kimito ⁽⁴⁾ (Suède)	7,277	70,55	13,14	»	0,82	14,30	1,20	
Tantalite de Broddo ⁽⁵⁾ (Suède)	6,511	40,64	29,27	»	2,48	15,77	2,88	
Autre tantalite de Broddo ⁽¹²⁾	7,03	65,60	10,88	»	6,10	8,05	6,61	
Tantalite de Grizby Bear Guch ⁽¹⁴⁾	8,20	78,20	3,57	»	0,52	12,67	1,33	Mg O : 0,54.
Tantalite de Yancey (Caroline)	6,88	59,92	25,62	»	»	12,86	3,06	U O 1,72; yttria 18,39; cériques 2,57; Ca O 6,12.
Yttrotantalite ⁽⁶⁾	5,425	49,36	15,15	2,52	1,10	4,06	»	
Tapiolite ⁽⁷⁾	7,496	75,91	11,22	»	0,48	14,47	0,81	
Ixolite de Skoghöle ⁽⁸⁾	7,272	69,97	12,26	»	2,04	9,19	5,97	
Fergusonite de Korarifret Gambe ⁽⁹⁾	4,506	15,52	46,78	»	1,65	»	»	U O 1,68; Ce O 0,51; yttria 32,87.
Tantalite de Finlande ⁽¹⁰⁾	6,211	25,97	49,56	0,96	2,17	9,86	11,98	Ti O ² 0,77; Ge O ² 0,02.
Niobite de la Caroline du Nord ⁽¹¹⁾	7,514	68,15	11,15	1,29	1,65	15,32	2,61	Ge O ² 0,05
Hjelmitte de Suède ⁽¹³⁾	»	54,62	16,35	0,28	4,60	3,80	5,68	U O ² 4,51; yttria 1,81; cérium 0,48; Ca O 4,05; Mg O 0,45.
Samarskite de l'Oural ⁽¹⁵⁾	5,90	11,18	52,92	1,41	0,70	15,28	0,60	Terres cériques 2,18; yttriques 21,20; U O ² 11,25; Th O ² 1,75, etc.
Cassitérite de Finbo (Suède) (Analyse de Berzelius)	»	12,12	non séparé	»	85,65	1,96	1,10	Ca O : 1,40.

(1) Analyses de Clève et Brøgger. — (2) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 4-4-65. — (3) NORRÉN. An. Ph. Chem. Pogg. 401-620-1857. — (4) RAMMELSBERG. Sitz. protok. Akad. 164-1871. — (5) RAMMELSBERG. (2). — (6) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 450-200. — (7) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 4-4-80. — (8 et 9) RAMMELSBERG. (4). — (10, 11 et 12) CHRISTSCHOFF. Russ. Min. Gesell. 31-412-1894. — (13) RAMMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 920-1870. — (14) MARIÉTAG. Bibl. Genève 25-26-1886. — (15) HENDREN. Am. J. Sc. 41-98-1891. — (16) ROSE. An. Ch. Ph. (3)-43-350-1845. — (17) CONSTOCK, Am. J. Sc. 40-172-1880.

malgré de nombreux travaux sur les tantalites⁽¹⁴⁷⁾ il faut arriver à H. Rose⁽⁷⁷⁾ pour trouver une distinction nette entre le niobium et le tantale. Les remarquables travaux de Marignac⁽⁵⁰⁾ fixèrent définitivement la question.

Préparation. — L'acide tantalique, mélangé de charbon de sucre dans les proportions $Ta^2O^5 + 5C$, est réductible au four électrique dans les mêmes conditions que l'acide niobique. Pour obtenir une fonte ne renfermant que peu de carbone, il est utile d'augmenter de 1/10 la proportion d'acide tantalique. Il est aussi nécessaire de chauffer plus fortement, environ 10 minutes, pour obtenir la fusion du tantale; dans une chauffe insuffisante, les agglomérés d'acide et de charbon conservent leur forme et présentent à la loupe l'aspect d'une masse métallique caverneuse recouverte d'une petite couche jaune ou orangée (Moissan)⁽¹⁴⁸⁾.

Nous rappellerons que Berzélius⁽¹⁴⁹⁾, en chauffant l'acide tantalique dans un creuset de charbon, n'obtint que l'oxyde TaO^2 dont l'aspect métallique le trompa. Plus tard⁽¹⁵⁰⁾, en réduisant le fluotantalate de potassium par le potassium, il obtint, après lavage, une poudre noire de densité 10,08. Rose⁽¹⁵¹⁾ répéta cet essai avec le fluotantalate de sodium et le sodium. Le produit soigneusement lavé ne contenait que 58,3 pour 100 de tantale, le reste était un fluosel acide de soude dont on peut éviter la formation en couvrant le mélange avec une couche de chlorure de potassium fondu. Marignac^(91, 152) pense que le tantale obtenu ainsi contient de l'hydrogène. Pennington⁽⁹⁶⁾ reprit également ces essais, et la réduction dégagait suffisamment de chaleur pour fondre le cylindre de fer dans lequel il opérait. La réduction du chlorure de tantale par le sodium⁽¹⁵¹⁾ occasionnait beaucoup de pertes par volatilisation et le métal était aussi souillé de tantalate acide de soude. L'action de l'ammoniaque sur le chlorure de tantale ne peut donner que l'azoture^(77, 153). Le tantalate de sodium, calciné dans un courant de vapeur de phosphore⁽¹⁵¹⁾, est très partiellement réduit et le produit obtenu ne contient pas plus de 6 pour 100 de tantale métallique. Children⁽¹⁵⁴⁾, par action de l'arc électrique sur l'acide tantalique, obtint des grains durs et cassants d'apparence métallique.

ALLIAGE DE TANTALE. — Par la réduction du fluotantalate de potassium par l'aluminium⁽¹⁵²⁾, le magnésium ou le zinc⁽¹⁴³⁾, on a obtenu des alliages dont celui d'aluminium, étudié par Marignac, offre une composition définie $TaAlF$. L'acide tantalique est réduit également par la poudre d'aluminium à basse température dans un tube de Bohême⁽¹⁴³⁾. Les alliages de fer et de magnésium, obtenus par la même réaction, ne semblent pas offrir de corps défini⁽¹⁴⁹⁾.

13-217-1858. — (148) MOISSAN. C. R. 134-212-1902. — (149) BERZÉLIUS, EGGERTZ et GANN. An. Ch. Ph. (2)-3-140-1816; BERZÉLIUS, GANN et EGGERTZ. J. Chem. Ph. Schweig. 16-437-1816. — (150) BERZÉLIUS. Abhandl i Fys. Kem och Min. 4-148-252-262-1824; An. Ch. Ph. 2-29-303-1825; K. Vet. Akad. Handl. 2-1824. — (151) ROSE. Sitz. prüss. Akad. 385-1856; An. Ph. Chem. Pogg. 99-65-1856. — (152) MARIIGNAC. Arch. Sc. ph. nat. 31-89-1868; J. prakt. Chem. 104-426-1868. — (153) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 69-115-1846. — (154) CHILDREN. J.

Propriétés ⁽¹⁴⁸⁾. — La fonte, obtenue par le procédé de Moissan et dont certains échantillons ne renferment que 0,5 pour 100 de carbone raye le verre et le cristal de roche avec facilité; elle est infusible au chalumeau oxyhydrique. Sa densité est de 12,79 tandis que la densité du tantale de Berzélius était de 10,08, celle du tantale de Rose de 10,78. Le fluor l'attaque avec incandescence à la température ordinaire, le chlore vers 150° et, à 250°, il y a incandescence. Le brome peut être distillé sur la poudre de tantale sans produire de réaction, mais au rouge sombre il se fait un sublimé jaune et l'attaque est complète à plus haute température. L'iode ne réagit pas à 600°. A cette même température, le tantale prend feu dans l'oxygène sec, mais à 700° le soufre, le sélénium, le tellure n'ont pas d'action. L'azote à 1200° ne le transforme pas en azoture, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine sont également sans action (Moissan).

Les métaux ne dissolvent pas le tantale; au four électrique la fonte de tantale, chauffée avec du fer, donne un alliage ne présentant aucune homogénéité. L'acide chlorhydrique gazeux attaque le tantale en produisant un sublimé blanc jaunissant par élévation de température. La vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré ne réagissent pas à 600°. Le gaz ammoniac est décomposé au rouge sombre en azote et hydrogène; la couleur de la poudre de tantale fonce légèrement sans variation de poids. La fonte de tantale est un réducteur énergique du gaz sulfureux à 500°, les oxydes azoteux et azotique réagissent avec incandescence, l'anhydride phosphorique est réduit au-dessous du rouge en dégageant des vapeurs de phosphore sans incandescence. L'anhydride iodique, l'acide arsénique, les composés riches en oxygène comme les bioxydes de plomb ou de manganèse sont facilement réductibles. La potasse en fusion est attaquée par le tantale en dégageant de l'hydrogène. Le chlorate de potassium ne réagit pas même à la température de décomposition; il n'en est pas de même pour le niobium et d'une manière générale les réactions avec le tantale se font avec une énergie moindre que les réactions avec le niobium. Les acides sont sans action sur la fonte de tantale. Seul l'acide sulfurique concentré le dissout lentement à l'ébullition en prenant une coloration brune. L'eau régale est sans action, mais, de même que le silicium et le niobium, le tantale est attaqué avec facilité par le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique (Moissan).

L'analyse de la fonte de tantale, effectuée par combustion, permet de doser l'acide tantalique et le carbone combiné ⁽¹⁴⁹⁾.

Caractères et analyse ⁽¹⁵⁰⁾. — Pour déceler le tantale dans ses combinaisons, on cherche à le séparer à l'état d'acide tantalique, ce qui se fait avec facilité par l'emploi de l'acide sulfurique ou du bisulfate de potassium. Les éléments qui peuvent alors accompagner l'acide tantalique sont : le niobium, le titane, le silicium, le zirconium, des traces de fer, d'étain, de tungstène. Il est très important d'indiquer quelques méthodes permettant de déceler le tantale dans un tel mélange. Les méthodes

Chem. Ph. Schweig. 16-358-1816. — ⁽¹⁵⁵⁾ FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie 7-184-

d'analyses spectrales, les méthodes basées sur les réactions des flammes d'après Bunsen ⁽¹⁵⁶⁾ ne sont pas applicables. Par contre, les essais au tube fermé et au chalumeau donnent quelques précieuses indications. L'acide calciné ne change pas de couleur à chaud. Il se dissout en grande quantité dans la perle de sel de phosphore en donnant une masse limpide, non modifiée à la flamme réductrice. Il se dissout également dans la perle de borax et la perle devient opaque s'il y en a une très grande quantité. Sur le charbon, avec le carbonate de soude il n'y a ni réduction ni formation de perle. La recherche micro-chimique ⁽¹⁵⁷⁾ du tantale est basée sur la préparation du tantalate de soude, qui se présente au microscope comme des tables hexagonales. Ces cristaux sont détruits par l'acide chlorhydrique qui donne de l'acide tantalique caséeux.

L'acide tantalique ne produit aucune coloration avec l'eau oxygénée ⁽¹⁵⁸⁾. Les réactions colorées avec les phénols et les alcaloïdes sont également très précieuses; il est nécessaire d'éliminer très soigneusement toute trace d'acide nitrique ou nitreux ⁽⁵⁹⁾.

L'acide gallotannique donne avec le tantale un précipité jaune soufre, une coloration avec le titane et un précipité rouge brique avec le niobium. L'acide hydrosulfureux, qui produit immédiatement un précipité blanc avec les sels de niobium, ne précipite que lentement les sels de tantale. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité jaune à chaud, le précipité est bleu avec le niobium, blanc avec le titane ⁽¹⁶⁰⁾. Les tantalates ne sont pas réduits par le zinc en solution chlorhydrique. L'attaque des minéraux tantalifères s'effectue comme celle des minéraux niobifères. Ils semblent être cependant plus difficilement attaqués. Les séparations d'avec les éléments des autres groupes sont identiques. La séparation du gallium et du tantale a été décrite avec détails par Lecoq de Boisbaudran ⁽¹⁵⁹⁾.

On peut évaluer la teneur en niobium d'un mélange d'acide niobique et tantalique en opérant volumétriquement. La titration au permanganate de la dissolution réduite par le zinc ne porte que sur l'acide niobique du mélange ⁽¹⁶⁰⁾.

Poids atomique. — Le poids atomique du tantale a été déterminé par Marignac qui a trouvé 182,67 comme moyenne de quatre bonnes analyses de fluotantalate de potassium. Les déterminations antérieures de Berzélius ⁽¹⁴⁹⁻¹⁵⁰⁾, de Rose ⁽¹⁵¹⁾, de Hermann ⁽¹⁶¹⁾, ne sont pas exactes. D'après les calculs récents de Clarke ⁽¹⁶²⁾, le poids atomique serait pour H = 1 de 182,144 et pour O = 16 de 182,56. Nous avons employé dans ce traité le nombre 185.

Le tantale pentavalent avec l'acide et les chlorures tantaliques vient se placer à la suite du niobium dans le groupe de l'azote. Son poids ato-

1899. — ⁽¹⁵⁶⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-257-1866. — ⁽¹⁵⁷⁾ HAUSHOFER. Sitz. baycr. Akad. **13**-436-1884. — ⁽¹⁵⁸⁾ WELLER. Ber. Chem. Gesell. **15**-2592-1882. — ⁽¹⁵⁹⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **97**-750-1885. — ⁽¹⁶⁰⁾ OSBORNE. Am. J. Sc. (3)-**30**-529-1885; Ber. Chem. Gesell. **18**-721-1885. — ⁽¹⁶¹⁾ MARIGNAC. N. Ar. ph. nat. **26**-89-1866. — ⁽¹⁶²⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. **40**-477-1847; **65**-82-1855; **70**-193-1857. — ⁽¹⁶³⁾ CLARKE. Ph. Mag.

mique est très élevé. Il donne par suite un acide très faible, l'acide tantalique, qui est susceptible de s'unir aux autres acides et de jouer ainsi le rôle de base. Il ne forme pas de composés analogues aux wagnérites et aux apatites⁽¹²⁹⁾ et la caractéristique du métal, qui est son affinité considérable pour l'oxygène⁽¹⁴⁸⁾, le rapproche beaucoup du vanadium, du silicium et du titane.

Combinaisons du tantale avec l'hydrogène. — Aucun composé de tantale et d'hydrogène n'a été préparé. Marignac n'a pas répété les expériences de Berzélius⁽¹³⁰⁾ et de Rose⁽¹⁵¹⁾ sur la réduction du fluotantalate de potassium par le sodium et il considère seulement comme probable que le métal obtenu renferme de l'hydrogène⁽⁹²⁾.

Combinaisons du tantale avec le fluor. — La fonte de tantale brûle à froid dans le fluor (Moissan)⁽¹⁴⁸⁾ en donnant un fluorure volatil, condensable sur une paroi froide et dont l'étude complète n'a pas été poursuivie. L'action de l'acide fluorhydrique gazeux anhydre sur la fonte de tantale n'a pas été essayée. Le tantale se dissout dans l'acide fluorhydrique hydraté ou le mélange nitrofluorhydrique; il en est de même de l'acide tantalique hydraté⁽¹⁵⁰⁻¹⁵¹⁾. Par évaporation complète de la dissolution, il se volatilise beaucoup de fluorure de tantale et il reste une masse d'acide tantalique. Berzélius, Rose, Marignac⁽¹⁶⁴⁾, en évaporant à basse température (30°) la solution fluorhydrique d'acide tantalique, ont obtenu une masse dont l'analyse n'a pas été faite et qui peut être un fluorure ou un oxyfluorure de tantale. Les propriétés de la dissolution fluorhydrique d'acide tantalique sont comparables à celles du niobium. Le fluorure de tantale semble cependant plus volatil et l'addition d'acide sulfurique dans la solution ne permet pas d'obtenir, après concentration, tout le tantale à l'état insoluble. Une notable quantité s'est volatilisée. L'ammoniaque en excès précipite totalement l'acide tantalique et permet le dosage. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions fluorhydriques d'acide tantalique. Cette solution forme, avec les fluorures alcalins, des composés doubles très intéressants, étudiés en détail par Berzélius⁽¹⁵¹⁾, puis très complètement par Marignac⁽¹⁶⁴⁾, qui a fondé sur leurs propriétés la meilleure méthode connue de séparation du tantale et du niobium.

Combinaisons du tantale et du chlore. — On ne connaît qu'un composé chloré du tantale, le pentachlorure TaCl⁵. L'absence de composé oxytrichloré analogue à NbOCl³ est une différence très notable entre les deux éléments.

PENTACHLORURE DE TANTALE TaCl⁵ = 360,25 (Ta : 50,79; Cl : 49,20).

Préparation. — 1° Nous avons mentionné l'action du chlore sur la fonte de tantale obtenue au four électrique (Moissan)⁽¹⁴⁸⁾. Cette préparation

(5)-12-101-1881. — (164) MARIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-9-249-1866. — (165) H. ROSE. Sitz. preuss.

serait actuellement la méthode à choisir pour obtenir le chlorure de tantale dans un état de pureté parfaite et avec une grande facilité. Berzélius ⁽¹⁵⁶⁾ avait étudié l'action du chlore sur le tantale et le sulfure de tantale ⁽¹⁵⁵⁾. L'absence de composé oxytrichloré et la volatilité du chlorure formé permet de penser que le corps qu'il étudia était bien $TaCl^5$.

2° On peut obtenir le chlorure de tantale par le même procédé que le chlorure de niobium en soumettant, à l'action du chlore, un mélange calciné d'acide tantalique et de charbon. L'étain qui pourrait souiller l'acide distille sous forme de chlorure liquide plus volatil, le tungstène sous forme d'oxychlorure rouge qu'on peut éliminer également dans les premières portions volatilisées (Rose) ⁽¹⁶⁶⁾.

3° Demarçay ⁽¹⁵⁸⁾ a obtenu le chlorure de tantale par l'action de l'acide tantalique sur le tétrachlorure de carbone en vapeurs. D'après Delafontaine ⁽¹⁶⁷⁾, l'acide tantalique ne donne pas ainsi de chlorure de tantale, mais il se fait de l'oxytrichlorure de niobium volatil si l'acide contient cet élément.

4° L'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide tantalique ⁽⁶⁸⁾ permet d'obtenir le pentachlorure dans les mêmes conditions que le pentachlorure de niobium.

Propriétés. — Le pentachlorure de tantale est un corps jaune clair ⁽¹⁶⁶⁾, cristallin, sublimable dans un courant de gaz carbonique, de chlore ou de vapeurs de sulfure de carbone. Il fond à $221^{\circ},3$ et bout à $241^{\circ},6$ sous 753 millimètres ⁽¹⁶⁹⁾. Il commence à se sublimer en cristallisant ⁽¹⁶⁷⁾ dès 144° . L'oxygène le décompose en donnant un résidu d'acide tantalique, mais il ne se fait pas d'oxytrichlorure par son passage en vapeur sur l'acide tantalique chauffé ⁽¹⁶⁹⁾. L'acide tantalique, précipité par l'action de l'eau, est peu soluble dans l'acide chlorhydrique formé ⁽¹⁶⁸⁾. Le chlorure de tantale se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'acide sulfurique. Les solutions obtenues sont analogues aux liqueurs correspondantes du niobium ; cependant, l'acide tantalique semble moins soluble. L'alcool absolu dissout le chlorure tantalique et forme un éther tantalique analogue à l'éther niobique ⁽¹⁶⁶⁾. Les chlorures alcalins ne donnent pas de sels doubles avec le pentachlorure de tantale ^(166 a). Il est possible de l'employer comme chlorurant en chimie organique ⁽¹⁶⁹⁾. Hermann admettait l'existence d'un hexachlorure de tantale correspondant à l'acide TaO^3 qu'il pensait avoir obtenu ⁽¹⁷⁰⁾.

Combinaisons du brome et du tantale. — On préparerait le bromure de tantale par les mêmes méthodes que le chlorure ⁽¹⁶⁶⁾. Ce corps a été beaucoup moins étudié ⁽¹⁷¹⁾ et l'on ne connaît pas son point d'ébullition ni sa densité de vapeur. Moissan l'a préparé par l'action de la vapeur de brome au rouge sur la fonte de tantale.

Akad. 599-1856 ; An. Ph. Chem. Pogg. 99-575-1856. — ⁽¹⁶⁶⁾ H. ROSE. Sitz. preuss. Akad. 599-1856 ; An. Ph. Chem. Pogg. 99-575-1856. — ^(166 a) H. ROSE. Sitz. preuss. Akad. 385-1856 ; An. Ph. Chem. Pogg. 99-65-1856. — ⁽¹⁶⁷⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 65-54-1855. — ⁽¹⁶⁸⁾ H. ROSE. Sitz. preuss. Akad. 16-1857 ; An. Ph. Chem. Pogg. 100-148-1857. — ⁽¹⁶⁹⁾ WILLGERODT. J. prakt. Chem. (2)-35-391-1887. — ⁽¹⁷⁰⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. (2)-5-66-1872. — ⁽¹⁷¹⁾ SMITH

Combinaison de l'iode et du tantale. — Aucune expérience n'a permis de supposer l'existence d'un composé d'iode et de tantale⁽¹⁴⁶⁾. Le métalloïde n'agit pas sur la fonte de tantale à 600° (Moissan)⁽¹⁴⁸⁾.

Combinaison du tantale avec l'oxygène. — On ne connaît que deux degrés d'oxydation du tantale : le tétrouxyde Ta^2O^4 et le pentouxyde Ta^2O^5 . Hermann a décrit en outre un bioxyde Ta^2O^3 obtenu dans la réduction du fluotantalate de potassium par le potassium sous forme d'une poudre légère de densité 7,35 facile à séparer du métal plus dense (densité 10,08)⁽¹⁷⁰⁾.

De plus, d'après Hermann, le trioxyde Ta^2O^3 existerait dans la columbite de Bodenmais, mais rien n'est moins certain⁽¹⁷⁰⁾.

Tétrouxyde de tantale Ta^2O^4 . — L'acide tantalique, chauffé au chalumeau dans un creuset de charbon, est réduit à l'état de tétrouxyde⁽¹⁴⁹⁾. Cet oxyde, dont l'état d'agglomération peut varier⁽¹⁷¹⁾, est une masse ou une poudre noire^(72 a) métallique, ne conduisant pas l'électricité, insoluble dans les acides, même dans le mélange nitrofluorhydrique. Il brûle dans l'oxygène en fixant 3,5 à 4,2 pour 100 de ce gaz. Il se dissout dans la potasse en fusion et existerait, d'après Berzélius, dans une tantalite de Kimito à forte densité⁽¹⁷²⁾.

PENTOXYDE DE TANTALE $Ta^2O^5 = 446$ (Ta : 82,06; O : 17,93)

Acide ou anhydride tantalique.

Préparation. — Les procédés d'extraction de l'acide tantalique, la séparation et la purification ont été complètement décrits à propos de l'acide niobique. Nous dirons seulement que le fluotantalate de potassium étant peu soluble dans l'eau pure et décomposable à l'ébullition en un sel insoluble plus acide, il est facile d'obtenir un sel de tantale exempt de niobium. Moissan a purifié le fluotantalate du fluoxyniobate qu'il pouvait contenir par 6 épaissements à l'eau bouillante⁽¹⁴⁸⁾. L'acide tantalique, obtenu par décomposition du fluosel par l'acide sulfurique, retient 0,32 de soufre à l'état d'acide sulfurique qui peut lui être enlevé par calcination avec du carbonate d'ammoniaque.

Propriétés physiques. — L'anhydride tantalique pur est une poudre blanche, devenant cristalline par calcination et qu'on peut obtenir cristallisée par les mêmes méthodes que l'anhydride niobique⁽¹¹⁸⁻¹²²⁾. Ebelmen et Mallard ont réalisé ces expériences; Chydénus et Nordenskjöld ont mesuré les cristaux obtenus. La densité de l'acide augmente avec l'intensité de la calcination qu'il subit⁽¹⁶¹⁾. Extrait par le bisulfate et calciné au rouge. Sa densité est 7,055; au rouge blanc : $D = 7,986$. Précipité du chlorure de tantale la densité n'est que de 7,28 après calcination modérée. Par une très violente calcination, la densité semble passer par un maximum pour diminuer ensuite. L'acide cristallisé au

et MAAS. Z. anorg. Chem. 7-96. — ⁽¹⁷²⁾ ROSE. Sitz. preüss. Akad. 401-1857; An. Ph. Chem.

four à porcelaine a une densité de 8,257, celui obtenu par calcination du fluotantalate d'ammoniaque une densité de 8,01.

Propriétés chimiques. — L'acide fortement calciné est soluble dans le bisulfate de potassium fondu, l'acide peu chauffé se dissout rapidement même dans le bisulfate d'ammonium à basse température ⁽¹¹⁵⁾. Il n'est pas soluble dans les acides, même bouillants. L'hydrogène ne paraît pas le réduire (Berzélius) ⁽¹¹⁶⁾. Moissan a démontré que l'acide tantalique était réductible par le charbon à la haute température du four électrique. Les propriétés générales de l'acide niobique se retrouvent pour l'acide tantalique.

Hydrates d'acide tantalique. — La décomposition du chlorure par l'eau ⁽¹¹⁸⁾ permet d'obtenir l'hydrate tantalique comme l'hydrate niobique; il en est de même de la fusion avec le bisulfate de potassium de l'anhydride ⁽¹¹⁵⁾. Enfin, on peut préparer encore l'hydrate en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une solution de tantalate de soude ($4\text{Na}^2\text{O}$, $3\text{Ta}^2\text{O}^5$). Les autres acides faibles, comme l'acide carbonique, précipiteraient un tantalate acide insoluble.

Ces hydrates sont amorphes ou cristallins, ils conduisent bien l'électricité même après dessiccation à 100°. Chauffés, ils présentent un phénomène d'incandescence s'ils ont été desséchés à basse température. Leur teneur en eau à 100° correspond à $\text{Ta}^2\text{O}^5, 2\text{H}^2\text{O}$ ou à $2\text{Ta}^2\text{O}^5, 3\text{H}^2\text{O}$. L'hydrate tantalique est soluble dans l'acide fluorhydrique, les acides oxalique et citrique, le tartrate et l'oxalate de potasse ⁽¹¹⁹⁾. Il n'est pas dissous par les carbonates alcalins.

Berzélius a signalé une combinaison d'acide tantalique et d'acide sulfurique perdant facilement l'acide sulfurique par la chaleur. Hermann ⁽¹⁷⁰⁾ admettait trois sulfates d'acide tantalique qui ne sont pas caractérisés ⁽¹⁷⁴⁾. En outre, il pensait que l'acide tantalique hydraté, précipité d'un sel soluble par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, était en combinaison avec ces acides.

Il existe deux séries principales de sels de l'acide tantalique, l'une correspondant à l'acide métatantalique TaO^3H , l'autre à un acide polytantalique $3\text{Ta}^2\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O}$. Rammelsberg les caractérisait par le rapport de l'oxygène de l'acide à la base 1 à 5 pour les premiers, 4 à 15 pour les seconds. Les métatantalates sont tous insolubles, même les sels alcalins, ils existent dans les tantalates naturels. Les sels alcalins de la seconde série sont solubles, et s'obtiennent par fusion de l'hydrate dans les alcalis ou les carbonates alcalins. Les acides faibles comme l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, précipitent les sels alcalins de la première série. L'acide sulfureux donne, dans les solutions alcalines de polytantalate, un précipité d'hydrate tantalique pur. Les sels neutres, ajoutés aux solutions de tantalates alcalins, précipitent des sels alcalins insolubles. Les acides minéraux les décomposent en acide tantalique plus ou moins soluble dans la liqueur acide. Comme pour les niobates, l'acide arsénieux ou arsénique ne pro-

Pogg. 102-289-1857. — ⁽¹⁷³⁾ BERZÉLIUS. Lehrbuch der Chemie, 5^e édit. 2-372. — ⁽¹⁷⁴⁾ HER-

duit pas de précipité. Il en est de même de l'acide oxalique en excès, des acides tartrique, malique, citrique. L'acide cyanhydrique ou le cyanure de potassium produit une opalescence. Les solutions acides précipitent par le ferrocyanure de potassium, mais non en présence d'acide tartrique. L'acide tannique ou gallotannique est un réactif des tantalates, avec lesquels il donne des précipités jaune soufre en solution acide. Les tantalates alcalins, additionnés de beaucoup d'acide chlorhydrique et de zinc métallique, ne donnent aucune coloration bleue ⁽¹¹⁸⁻¹⁶⁶⁻¹⁶⁸⁻¹⁷³⁾.

Acide pertantalique. — Cet acide, plus stable que l'acide perniobique, a été obtenu également par décomposition du pertantalate de potassium par l'acide sulfurique étendu ⁽¹⁵⁰⁾.

Sulfure de tantale ⁽¹⁵⁰⁾. — La fonte de tantale, chauffée dans la vapeur de soufre, ne réagit pas ⁽¹⁴⁸⁾. Par l'action des vapeurs de sulfure de carbone ⁽¹⁶³⁾ sur l'acide tantalique, de l'hydrogène sulfuré sec sur le chlorure de tantale mais non sur l'acide tantalique, on obtient une masse grise à éclat métallique, brûlant à l'air en formant de l'acide sulfureux et de l'acide tantalique. Chauffé avec de la potasse, il donne du sulfure alcalin et du tantalate de potassium. Il n'a pas les caractères d'un sulfacide que présente d'une façon nette le sulfure de vanadium. Le sulfure de tantale n'est pas complètement attaqué par le mélange nitrofluorhydrique. Les autres acides, l'acide nitrique en particulier, l'attaquent aussi très incomplètement. Les propriétés du sulfure de tantale varient avec le mode de préparation employé, et, le produit obtenu étant amorphe, il est bon de réserver quelques doutes sur la pureté du corps étudié par Berzélius, Rose et Hermann, bien qu'il ait cependant une composition constante. On lui attribue la formule TaS^2 .

Azotures de tantale ⁽⁷⁷⁾. — L'azote agit très faiblement sur l'acide tantalique chauffé à haute température. Aucune variation de poids n'est visible (Rose) ⁽¹⁶⁶⁾. Moissan a démontré qu'une fonte de tantale à 0,5 de carbone chauffée dans un courant d'azote à 1200° n'augmente que très peu de poids et ne se transforme pas en azoture. L'ammoniaque agit à froid sur le chlorure de tantale. Si l'on chauffe légèrement, puis ensuite suffisamment pour volatiliser le sel ammoniac, on obtient une poudre amorphe rouge jaunâtre Ta^3Az^2 , qui, au rouge blanc, se transforme dans un courant d'ammoniac en azoture noir $TaAz$ ⁽¹¹⁸⁾. Ce corps conduit l'électricité, brûle dans l'oxygène en formant de l'acide tantalique et n'est pas attaqué même par l'eau régale. L'acide nitrofluorhydrique le dissout à froid. Les alcalis le décomposent en dégageant de l'ammoniac. Il est également susceptible de perdre de l'azote et de se combiner au carbone pour former des carboazotures quand on le chauffe dans un creuset de charbon à la température de fusion de l'acier (Joly) ⁽¹⁷⁶⁾.

MAURICE MONIOTTE

MANH. J. prakt. Chem. 38-95-1846; 65-54-1355; 68-65-1856; 70-193-1857. — ⁽¹⁷⁶⁾ RAMMELSBERG. J. prakt. Chem. 107-351-1869. — ⁽¹⁷⁶⁾ JOLY. C. R. 82-1195-1876.

BORE B=11

État naturel. — Le bore ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature, mais il s'y trouve combiné avec l'oxygène et l'hydrogène ou certains métaux formant ainsi l'acide borique et ses sels. L'acide borique se rencontre en particulier dans les jets de vapeur qui se dégagent du sol dans certaines régions volcaniques et que l'on désigne, en Toscane, sous le nom de *suffioni*. On a signalé également sa présence, mais toujours en très faibles quantités, dans l'eau de la mer (Nöllner)⁽¹⁾, (Dieulafait)⁽²⁾, dans les cendres du *Fucus vesiculosus* (Forchhammer)⁽³⁾ et des semences d'une myrsinée de l'Afrique boréale, le *Mœsa lanceolata* (Wittstein et Apoiger)⁽⁴⁾, dans les vins de Californie (Crampton)⁽⁵⁾. Plus récemment, dans un travail étendu, Jay⁽⁶⁾ a montré que l'acide borique était beaucoup plus répandu dans le règne végétal qu'on ne l'avait cru jusque-là : les cendres de presque tous les fruits renferment une proportion d'acide borique qui oscille entre 1^{er},50 et 6^{es},40 par kilogramme de cendres ; les végétaux qui absorbent le moins facilement cet acide sont les graminées et, dans les cendres de ces substances, la proportion d'acide borique ne dépasse guère 0^{es},50 au kilogramme. Ajoutons enfin que l'acide borique se rencontre, en petites quantités, dans la nature, sous forme de cristaux tricliniques que les minéralogistes désignent sous le nom de *sassoline*. Quant aux sels de l'acide borique, ceux que l'on rencontre le moins rarement sont le borate de sodium $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$, qui se trouve au Thibet et en Californie, et qui porte le nom de *tinkal*, la *pandermite* qui forme des masses blanches microcristallines, associées au gypse en Asie Mineure, et qui est constituée par un borate de calcium hydraté renfermant environ 50 pour 100 d'anhydride borique, la *boronatrocaltite* $B^4O^7Na^2 + 2(B^4O^7Ca) + 18H^2O$, enfin la *boracite* $4(B^4O^7Mg) + MgCl^2, 2MgO$.

Historique. — On trouve, dans les écrits d'un certain nombre d'alchimistes, le nom de borax, mais il est difficile de dire si c'est bien à la substance que nous désignons aujourd'hui sous ce nom que cette dénomination s'appliquait. Homberg⁽⁷⁾ est le premier qui, en 1702, parvint à extraire l'acide borique du borax, et, ne connaissant pas la véritable nature de ce composé, il le désigna sous le nom de *sel sédatif*. Un peu plus tard Lémery⁽⁸⁾ montra que l'on peut extraire le sel sédatif du borax par

(1) NÖLLNER. J. prakt. Chem. 102-463-1867. — (2) DIEULAFAIT. An. Ch. Ph. (5)-12-318-1877. — (3) FORCHHAMMER. Ph. T. Roy. Soc. 155-203-1865. — (4) WITTSTEIN et APOIGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 103-362-1857. — (5) CRAMPTON. Ber. Chem. Gesell. 22-1072-1889. — (6) JAY. C. R. 124-896-1895. — (7) HOMBERG. Mém. Ac. Sc. 33-1702. — (8) LÉMERI. Mém. Ac. Sc. 275-

l'emploi d'un acide minéral quelconque, mais ce n'est qu'en 1747 que Baron⁽⁹⁾ établit, dans deux mémoires lus devant l'Académie des sciences, que le borax était composé de soude et de sel sédatif. Après l'établissement des principes de la nomenclature chimique, le nom de sel sédatif fut remplacé par celui d'acide borique. L'acide borique correspondait alors à un élément inconnu, le bore, qui en fut extrait en 1808 par Gay-Lussac et Thénard⁽¹⁰⁾, en faisant intervenir l'action réductrice du potassium, et une année plus tard par Davy⁽¹¹⁾ au moyen d'un procédé électrolytique. Le bore fut aussi extrait du fluoborate de potassium par Berzélius⁽¹²⁾ et enfin, en 1857, Wöhler et Sainte-Claire Deville⁽¹³⁾ indiquèrent, à côté du bore amorphe, l'existence de variétés cristallisées qu'ils désignèrent sous les noms de bore graphitoïde et de bore adamantin. Ces deux savants reconnurent que ces cristaux renfermaient toujours du carbone et de l'aluminium, mais ils regardaient la présence de ces corps comme accidentelle. Des recherches ultérieures de Hampe⁽¹⁴⁾, puis celles de Joly⁽¹⁵⁾ ont établi que l'aluminium et le carbone sont des éléments essentiels des cristaux de Wöhler et Sainte-Claire Deville. Les conclusions de Joly sont les suivantes : Parmi les produits de réduction de l'anhydride borique par l'aluminium en présence du charbon, on trouve : 1° le borure AlB^2 en lamelles hexagonales jaune d'or, à éclat métallique; 2° le borure AlB^{12} en grands cristaux lamellaires noirs; 3° des cristaux quadratiques, à éclat adamantin, renfermant du carbone et de l'aluminium; 4° un ou plusieurs borures de carbone provenant de la transformation, à température élevée, des produits précédents par le charbon et l'anhydride borique en excès.

Enfin, en 1892, Moissan⁽¹⁶⁾, en soumettant à l'analyse la poudre verdâtre que Gay-Lussac et Thénard regardaient comme le bore amorphe, a montré que ce n'était pas du bore pur. Quand on fait réagir un métal alcalin sur l'anhydride borique, la réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur et, par suite de l'élévation de température qui en résulte, la majeure partie du bore mis en liberté se combine à l'excès de métal alcalin et attaque le vase dans lequel s'effectue la réaction. Le produit que l'on obtient en reprenant ensuite la masse par l'eau et par l'acide chlorhydrique ne saurait donc être du bore pur; c'est un mélange de bore, de borure alcalin, de borure de fer, de borure d'hydrogène et d'azoture de bore.

Préparation. — La méthode de Moissan⁽¹⁶⁾, pour obtenir le bore pur, consiste à réduire l'anhydride borique par le magnésium; l'anhydride borique doit être parfaitement sec et pur, c'est-à-dire exempt de

1728. — (9) BARON. Mém. Sav. étr. 1-205 et 447-4750. — (10) GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques. Paris. 1-276-1811. — (11) DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 99-75-1809; An. Ch. Ph. 73-16-1810. — (12) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 2-113-1824. — (13) WÖHLER et SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ph. Ch. (3)-52-63-1858; An. Chem. Pharm. Lieb. 101-113 et 347-1857; 105-67-1858; 141-268-1867. — (14) HAMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 183-75-1876. — (15) JOLY. C. R. 97-456-1883. — (16) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-6-296-1895. —

soude, de chaux et de silice, qui en sont les impuretés ordinaires, et le magnésium ne doit contenir ni fer ni silicium.

On mélange intimement la limaille de magnésium avec trois fois le poids d'anhydride borique pulvérisé qu'il serait susceptible de réduire, puis on tasse ce mélange dans un creuset de terre que l'on place dans un fourneau Perrot chauffé préalablement au rouge vif. La réaction se produit bientôt avec un grand dégagement de chaleur qui porte la masse au rouge blanc. On chauffe encore pendant une dizaine de minutes, on retire le creuset du feu et on laisse refroidir.

On trouve au fond du creuset un culot présentant extérieurement une couleur noire, au centre une couleur marron et traversé dans toute la masse par de petits cristaux blancs de borate de magnésium. On sépare avec soin toute la partie marron qui renferme le bore, mélangé de borate et de borures de magnésium, puis d'anhydride borique non réduit. On pulvérise cette masse et on la fait bouillir avec un grand excès d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pour dissoudre tout l'acide borique et décomposer l'un des borures de magnésium. La masse est ensuite traitée à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique bouillant pour enlever le borate de magnésium. Le nouveau résidu est soumis à l'ébullition, dans un alambic de platine, avec de l'acide fluorhydrique moyennement concentré; ce dernier élimine la silice provenant de l'attaque du creuset. Le résidu pulvérulent, séparé par décantation et lavé à l'eau, est enfin séché d'abord sur des plaques de porcelaine poreuse, puis ensuite dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

On obtient ainsi une poudre marron qui ne renferme plus que de petites quantités d'un borure de magnésium indécomposable par l'eau et par les acides. Pour éliminer complètement ce composé, il faut soumettre le produit à une nouvelle calcination avec un grand excès d'anhydride borique (50 fois le poids du produit). On recommence la série des lavages précédemment indiqués, et le nouveau résidu, après dessiccation, constitue le bore amorphe pur, si l'on a eu soin, pour éviter la formation d'une petite quantité d'azoture de bore, de placer le creuset, dans lequel on effectue la calcination, au milieu d'un mélange tassé de charbon et d'anhydride titanique, contenu lui-même dans un creuset plus grand entourant le premier.

Réactions diverses donnant du bore. — Indépendamment du procédé Moissan pour la préparation du bore pur, un certain nombre de réactions, qui toutes ne donnent que du bore plus ou moins impur, ont été successivement proposées pour la préparation de cet élément.

La réaction des métaux alcalins sur l'anhydride borique a été utilisée par Gay-Lussac et Thénard⁽¹⁷⁾, puis par Wöhler et Sainte-Claire Deville⁽¹⁸⁾. Ces savants projettent dans un creuset de fonte préalablement chauffé un mélange de 60 gr. de sodium coupé en morceaux et de 100 gr. de

(17) DUMAS. *Ann. Ch. Ph.* (2)-34-136-1826. — (18) GÜTHER. *Jahresb.* 18-125-1865. — (19) RAW-

fragments d'anhydride borique fondu. Le tout est recouvert de 50 gr. de chlorure de sodium. La masse encore liquide est coulée dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le bore impur recueilli sur un filtre est lavé, puis séché sur des plaques poreuses.

Dumas⁽¹⁷⁾ a retiré du bore du chlorure de bore en faisant passer, dans un tube chauffé au rouge, un mélange d'hydrogène et de vapeurs de ce composé.

La décomposition des fluoborates alcalins par le magnésium et celle du fluorure de bore par les métaux alcalins ont été mises à profit respectivement par Geuther⁽¹⁸⁾ et par Rawson⁽¹⁹⁾.

L'action réductrice du phosphore rouge sur le borax déshydraté et fondu (Dragendorf)⁽²⁰⁾, celle du magnésium sur l'anhydride borique [Jones⁽²¹⁾, Phipson⁽²²⁾, Gattermann⁽²³⁾, Winkler⁽²⁴⁾], ainsi que celle de l'aluminium sur le même composé (Goldschmidt)⁽²⁵⁾, ont été utilisées, mais sans grand succès jusqu'aux recherches de Moissan, pour la préparation du bore.

D'après Hampe⁽²⁶⁾, lorsqu'on soumet à l'électrolyse du borax fondu, le sodium qui tend à prendre naissance à l'électrode négative réduit immédiatement l'anhydride borique et met du bore amorphe en liberté.

Warren⁽²⁷⁾ a indiqué, pour préparer de grandes quantités de bore destiné à être aggloméré avec du graphite et à former des plaques positives d'éléments voltaïques, le procédé suivant qui ne diffère d'ailleurs du procédé Moissan qu'en ce que le magnésium utilisé est produit au contact même de l'anhydride borique. On fait réagir du sodium sur un mélange fondu d'anhydride borique et de chlorure double de magnésium et de sodium. Le produit de la réaction est séparé du creuset et traité par un excès d'acide chlorhydrique : le bore reste seul inattaqué et il n'y a plus qu'à le laver et le sécher.

Moissan a encore préparé du bore par l'action du calcium sur l'anhydride borique, le bromure ou l'azoture de bore^(27a).

Propriétés physiques. — Les propriétés du bore amorphe ont été décrites pour la plupart par Moissan⁽¹⁶⁾. C'est une poudre de couleur marron clair, susceptible de former une masse d'une certaine consistance lorsqu'on l'agglomère par une forte pression. Sa densité est 2,45. A la température de l'arc électrique ce bore, est infusible : le bore placé dans l'arc électrique devient rouge, s'entoure d'une grande auréole verte, puis disparaît sans présenter aucun phénomène de fusion ; après l'expérience, on trouve à l'extrémité des électrodes des masses noires à aspect fondu, constituées par un borure de carbone (Moissan)⁽²⁸⁾. Maintenu dans une

SON. Chem. N. 58-283-1888. — (20) DRAGENDORF. Chem. Centr. Bl. 6-865-1861. — (21) JONES. J. Chem. Soc. 35-41-1879. — (22) PHIPSON. Proc. Roy. Soc. 13-217-1864. — (23) GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. 22-195-1889. — (24) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-772-1890. — (25) GOLDSCHMIDT. Electrochemische Z. 4-494. — (26) HAMPE. Chem. Zeit. 12-841-1888. — (27) WARREN. Chem. N. 74-64-1896. — (27a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-18-289-1899. — (28) MOISSAN. C. R. 117-423-1893. — (29) MOISSAN et H. GAUTIER. An. Ch. Ph. (7)-7-568-1896.

atmosphère d'hydrogène à une température voisine de 1500°, il augmente légèrement de densité, mais sans prendre de consistance. Il est insoluble dans tous les liquides.

La mesure de la chaleur spécifique de cet élément a conduit Moissan et H. Gautier⁽³⁰⁾ aux conclusions suivantes. La chaleur spécifique moyenne du bore est 0,3066 entre 0° et 100°, 0,3407 entre 0° et 192° et 0,3573 entre 0° et 235°. La chaleur atomique du bore croît donc avec la température et d'une manière sensiblement proportionnelle à celle-ci dans les limites des expériences; en admettant que la même loi se poursuive au delà, on trouverait que c'est vers 400° que cette chaleur atomique est égale à 6,4.

Le bore est très mauvais conducteur de l'électricité.

D'après Ghira⁽³⁰⁾, la réfraction atomique du bore est sensiblement indépendante de la nature de la combinaison qui sert à la déterminer.

Propriétés chimiques. — A la température ordinaire, le fluor réagit sur le bore, porte ce dernier à l'incandescence et produit du trifluorure de bore BF_3 (Moissan). Le bore prend feu dans une atmosphère de chlore sec à la température de 410°; il y brûle avec une vive incandescence et se transforme en chlorure de bore. Dans la vapeur de brome, le bore ne s'enflamme qu'à 700° et donne du bromure de bore. A la température ordinaire, l'eau de brome attaque lentement le bore, mais la réaction est plus rapide en présence du bromure de potassium. Quant à l'iode, il est sans action sur le bore, soit qu'on le chauffe jusqu'à 1250°, soit que l'on opère à froid, en présence de l'eau (Moissan).

Les hydracides halogénés réagissent assez difficilement sur le bore. L'acide fluorhydrique gazeux a besoin d'être porté au rouge sombre pour attaquer le bore; il le transforme alors en fluorure de bore. L'acide chlorhydrique gazeux ne réagit qu'au rouge vif; sa solution, saturée à 0°, n'a pas d'action sur le bore amorphe. L'acide iodhydrique gazeux est sans action.

Le bore se combine à l'oxygène avec dégagement de chaleur et de lumière, mais l'oxydation est rarement complète parce que l'anhydride borique, peu volatil, préserve le reste de la matière de l'action de l'oxygène. Dans l'air, le bore s'enflamme à la température de 700° environ; dans un courant d'oxygène, l'inflammation a lieu à une température plus basse et la combustion se produit avec une lumière tellement intense que l'œil ne peut en supporter l'éclat (Moissan).

À une température voisine de 600°, le bore se combine au soufre avec incandescence et se transforme en sulfure B_2S_3 . Avec le sélénium, la transformation en séléniure n'a lieu qu'à une température plus élevée et, quant au tellure, il peut être fondu au contact du bore amorphe sans s'y combiner.

Le bore ne se combine directement à l'azote qu'à une température très

— (30) GHIRA. Gazzet. ch. ital. 23-451-1893. — (31) MOISSAN. C. R. 119-1172-1894. —

élevée : à 900°, avec l'azote pur et sec, il n'y a formation que de très petites quantités d'azoture, mais vers 1250° la combinaison se produit facilement. La vapeur de phosphore ne réagit pas à 750°; il en est de même de celle de l'arsenic; l'antimoine, maintenu à son point de fusion, ne s'y combine pas non plus.

Le carbone et le silicium fortement chauffés ne paraissent pas s'unir au bore; cependant, sous l'action de l'arc électrique dans une atmosphère d'hydrogène, le bore peut se combiner au carbone et produire un borure de carbone cristallisé. D'après Moissan⁽³¹⁾, le bore déplace le carbone de sa combinaison avec le fer dans la fonte en fusion.

Les métaux alcalins peuvent être distillés sur le bore amorphe sans s'y combiner; le magnésium, au contraire, fournit un borure au rouge sombre. Le fer et l'aluminium ne se combinent au bore qu'à haute température, tandis que l'argent et le platine s'y unissent avec plus de facilité.

Doué d'une grande affinité pour l'oxygène, le bore réagit, à une température plus ou moins élevée, sur la plupart des composés oxygénés.

Le bore décompose violemment la vapeur d'eau à la température du rouge. Un mélange de bore et d'acide iodique devient incandescent et donne lieu à un abondant dégagement de vapeurs d'iode dès qu'on le chauffe légèrement. Un peu au-dessous du rouge, l'anhydride sulfureux est réduit par le bore. Les acides sulfurique et azotique transforment le bore en acide borique sous l'influence de la chaleur. Avec l'acide azotique concentré, la réaction se produit à la température ordinaire, et le bore devient incandescent au contact de l'acide. Chauffé au rouge vif dans un courant de protoxyde ou de bioxyde d'azote, le bore donne un mélange d'anhydride borique et d'azoture de bore; si la température est suffisamment élevée, ces réductions peuvent se produire avec incandescence. L'anhydride phosphorique, à la température de 800°, les anhydrides arsénieux et arsenique au rouge sombre, l'oxyde de carbone et la silice vers 1200° sont aussi réduits par le bore. Au rouge sombre, le bore brûle dans l'acide carbonique sec en donnant de l'acide borique et une variété de carbone amorphe exempte d'hydrogène (H. Moissan).

Le bore réduit de même un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques. L'oxyde de cuivre, les oxydes d'étain, l'oxyde de plomb, les oxydes d'antimoine et de bismuth sont réduits dès qu'on les chauffe légèrement et toute la masse devient incandescente. Le bioxyde de plomb broyé au mortier avec du bore détone violemment. Les oxydes de fer et de cobalt sont réduits au rouge vif; les oxydes alcalino-terreux ne sont pas attaqués et, quant aux hydrates alcalins, si on les fait fondre en présence de bore amorphe, ils donnent lieu à un violent dégagement d'hydrogène (H. Moissan).

Le chlorate de potassium en fusion réagit très violemment sur le bore amorphe; chaque parcelle de bore que l'on y projette détermine la pro-

(31) MOISSAN. C. R. 116-1087-1893. — (32) BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 23-160-1818.

duction d'une lumière éblouissante. Les sulfates alcalins et alcalino-terreux de même que les carbonates alcalins sont réduits par le bore à la température du rouge.

Enfin, à froid, un assez grand nombre de solutions métalliques sont également réduites par le bore. Une solution de permanganate de potasse se décolore lentement à son contact ; le chlorure ferrique se transforme en chlorure ferreux. Une solution d'azotate d'argent donne lieu à un dépôt d'argent métallique cristallisé. Les chlorures d'or, de platine et de palladium, sont aussi réduits d'une manière plus ou moins rapide (Moissan).

Le bore réagit assez énergiquement sur certains fluorures métalliques : avec le fluorure d'argent il y a réaction à froid, par simple contact, avec incandescence et détonation ; les fluorures de zinc ou de plomb réagissent au rouge et donnent du fluorure de bore ; les fluorures alcalins et alcalino-terreux ne réagissent pas au rouge vif (H. Moissan).

Avec les chlorures, les réactions sont moins faciles : le chlorure de mercure donne du chlorure de bore vers 700° ; les chlorures de zinc et de plomb ne réagissent pas au rouge et les chlorures alcalins ou alcalino-terreux à aucune température.

Les iodures de plomb, de zinc, de cadmium et de cuivre ne sont pas réduits quand on les chauffe avec le bore.

Analyse. — Le bore, qu'il soit à l'état libre ou à l'état de combinaison, se dose surtout à l'état d'acide borique et, parmi les différents procédés proposés, celui de Gooch modifié par Moissan⁽⁵²⁾, au début de ses recherches sur le bore et ses composés, paraît donner les meilleurs résultats.

On réussit le plus souvent à transformer en acide borique le bore du composé à analyser en traitant celui-ci par l'acide azotique en tube scellé. Le mélange d'acide borique et d'acide azotique inattaqué est introduit dans un ballon et l'on entraîne l'acide borique au moyen de vapeurs d'alcool méthylique. Le produit distillé est versé sur un poids connu de chaux pure hydratée, pesée au préalable à l'état anhydre et contenue dans un creuset de platine. Après un quart d'heure de contact, on évapore au bain-marie, on calcine et l'on pèse de nouveau. Il s'est fait du borate de chaux et l'augmentation de poids donne l'anhydride borique d'où l'on déduit facilement la quantité de bore.

Poids atomique. — La détermination du poids atomique du bore est une de celles qui ont présenté le plus de difficultés, car peu de composés de cet élément se prêtent facilement à des mesures de ce genre.

Les premières expériences tentées dans ce but l'ont été par Berzélius⁽⁵³⁾ sur l'acide borique et par Arfvedson⁽⁵⁴⁾ sur le borax, mais ces expériences présentent trop d'incertitude pour qu'il y ait lieu de s'y arrêter. Quelques années après ses premiers essais, Berzélius⁽⁵⁵⁾ déterminait à nouveau ce

— (52) ARFVEDSON, *J. Chem. Ph. Schweig.* 38-8-1825. — (53) BERZÉLIUS, *An. Ph. Chem. Pogg.*

poids atomique en partant du borax cristallisé $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$; en effectuant l'analyse de ce sel, il reconnut que la proportion en centièmes de l'eau de cristallisation du borax était de 47,10 et que la quantité d'oxygène contenu dans cette eau de cristallisation était dix fois plus grande que celle de la soude unie à l'anhydride borique. Les expériences de Berzélius furent reprises, vingt-cinq ans plus tard, par A. Laurent⁽³⁶⁾, qui montra que le borax, soumis à la fusion, retient toujours une certaine quantité d'eau et indiqua un moyen de l'éliminer complètement; il trouva ainsi, pour la quantité d'eau de cristallisation du borax, dans une première expérience, 47,15, et, dans une seconde, 47,20.

Si l'on prend la moyenne des déterminations de Berzélius et de Laurent, on arrive, pour la proportion en centièmes de l'eau de cristallisation dans le borax, au nombre 47,13, et l'on en déduit alors pour le poids atomique du bore, rapporté à $O = 16$, la valeur 10,964.

En 1859, Dumas⁽³⁷⁾ discuta le chiffre de Berzélius et démontra que ce nombre ne peut pas être regardé comme connu avec une grande certitude. Puis, reprenant les résultats analytiques d'expériences faites antérieurement par Wöhler et Deville⁽³⁸⁾, il calcula d'après ceux-ci le poids atomique du bore et trouve ainsi les valeurs 11,10 et 10,52 en partant d'échantillons différents de chlorure de bore, 10,98 par l'analyse du bromure de bore. Ces nombres ne présentent pas une grande concordance et la raison en est dans les impuretés des produits qui ont servi à ces déterminations analytiques; le chlorure de bore de Wöhler et Deville contenait, en effet, de petites quantités d'oxychlorure de bore et de chlorure de silicium.

En 1889, la question fut reprise en Angleterre par Abrahall⁽³⁹⁾. Celui-ci refit d'abord quelques déterminations de l'eau de cristallisation dans le borax et obtint ainsi un poids atomique variant de 10,57 à 10,86, puis, considérant cette méthode comme sujette à un certain nombre de causes d'erreurs, il entreprit une série de déterminations en dosant volumétriquement le brome dans le bromure de bore, ce qui le conduisit à la valeur 10,84. Peu de temps après, une nouvelle détermination de ce poids atomique fut faite par Sir William Ramsay et Mrs. Emily Aston⁽⁴⁰⁾. Deux méthodes furent employées consistant: l'une à déterminer l'eau de cristallisation dans le borax, l'autre à transformer un poids déterminé de borax déshydraté en chlorure de sodium par distillation de ce borax avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool méthylique. L'ensemble des expériences relatives à la déshydratation du borax a fourni, pour le poids atomique du bore, le nombre 10,94. Quant à la transformation du borax en chlorure de sodium, une première série d'expériences a donné pour moyenne 10,96 et une seconde 10,99.

En 1898, Richards⁽⁴¹⁾, en examinant les diverses déterminations faites

2-126-1824; 8-10-1826. — (36) LAURENT. C. R. 29-7-1849. — (37) DUMAS. *AN. CH. PH.* (5)-55-181-1850. — (38) WÖHLER et SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *AN. CH. PH.* (5)-52-84-1858. — (39) ABRAHALL. *J. Chem. Soc.* 61-630-1892. — (40) W. RAMSAY and Mrs. E. ASTON. *J. Chem. Soc.* 63-207-1895. — (41) RICHARDS. *Am. Chem. J.* 20-545-1898. — (42) ARMITAGE. *Proc.*

antérieurement concluait que la valeur la plus vraisemblable pour le poids atomique du bore était 10,95. Puis, la même année, Armitage ⁽⁴²⁾ refaisait de nouvelles déterminations de l'eau de cristallisation dans le borax et s'arrêtait à la valeur 10,959, chiffre un peu supérieur à celui obtenu par Ramsay et Aston dans des conditions analogues.

Enfin, en 1899, Henri Gautier ⁽⁴³⁾ reprit la détermination de ce poids atomique en partant de divers composés du bore, préparés à l'état de pureté au moyen du bore pur de Moissan. La déshydratation totale du borax présente, en effet, de grosses difficultés expérimentales : Ramsay et Aston disent eux-mêmes qu'ils ont quelquefois observé des fumées s'élevant de la capsule de platine où ils déshydrataient le borax, comme si celui-ci se décomposait et qu'ils n'ont pu tenir compte de ces expériences dans le calcul des poids atomiques. De sorte que si, *a priori*, le borax, en raison de son poids moléculaire relativement plus élevé, paraît plus avantageux que la plupart des autres composés du bore pour la détermination du poids atomique de celui-ci, un certain nombre de ces composés ont sur lui l'avantage non moins appréciable de pouvoir être transformés, pour l'analyse, en des corps de composition bien définie et, par suite, paraissent mieux désignés pour une détermination du poids atomique du bore.

Les matières premières employées pour ces déterminations ont été le sulfure, chlorure et bromure de bore, puis le borure de carbone, composé très stable, bien défini, que l'on peut obtenir parfaitement cristallisé et dont l'analyse est susceptible de conduire avantageusement à la détermination du poids atomique du bore. Ces différentes substances ont fourni respectivement les valeurs suivantes : le sulfure de bore, 11,041 avec une erreur probable de $\pm 0,017$; le chlorure de bore, 11,011 avec une erreur probable de $\pm 0,008$; le bromure de bore, 11,018 avec une erreur probable de $\pm 0,011$; le borure de carbone, 10,997. La moyenne des valeurs trouvées, en partant du chlorure et du bromure de bore, conduit, pour le poids atomique du bore, au nombre 11,016, que l'auteur propose d'adopter. Hinrichs ⁽⁴⁴⁾ a appliqué sa méthode générale de calcul aux données des expériences de H. Gautier, et est arrivé à la valeur moyenne 11,004, ce qui indique bien, d'après lui, que la valeur véritable doit être 11 exactement.

C'est ce dernier nombre qui a été adopté par la Commission internationale des poids atomiques en 1905 ⁽⁴⁵⁾.

Valence. — Le bore est un élément qui fonctionne le plus souvent comme trivalent. Cependant, Frankland ⁽⁴⁶⁾ et, plus tard, Copaux ⁽⁴⁷⁾ ont obtenu certains composés du bore où cet élément se comporte comme

chem. Soc. 14-22-1898. — ⁽⁴³⁾ H. GAUTIER. An. Ch. Ph. (7)-18-352-1899. — ⁽⁴⁴⁾ HINRICHS. C. R. 130-1712-1900. — ⁽⁴⁵⁾ CLARKE, THORPE et SEUBERT. Z. ph. Chem. 42-654-1902. — ⁽⁴⁶⁾ FRANKLAND. Proc. Roy. Soc. 25-165-1876 — ⁽⁴⁷⁾ COPAUX. C. R. 127-719-1898. {—

pentavalent. De même, Moissan a préparé, en 1892, un pentasulfure de bore qui sera décrit plus loin.

HYDRURE DE BORE

Une combinaison de bore et d'hydrogène paraît avoir été entrevue par Davy⁽⁴⁸⁾ parmi les produits de décomposition, par l'eau, du borure de potassium impur. Wöhler et Deville⁽⁴⁹⁾ ont essayé d'obtenir l'hydrogène boré en se plaçant dans des conditions semblables à celles qui réussissent pour le silicium, c'est-à-dire en attaquant du borure d'aluminium par l'acide chlorhydrique, mais l'expérience n'a pas réussi. Gustavson⁽⁵⁰⁾ n'a pas été plus heureux en chauffant à 150° du chlorure de bore avec de l'amalgame de sodium superficiellement oxydé et n'a obtenu dans ces conditions que du bore et de l'hydrogène.

Les recherches de Jones⁽⁵¹⁾ et celles ultérieures de Jones et Taylor⁽⁵²⁾, permettent cependant de regarder comme très vraisemblable l'existence d'un borure gazeux de formule BH^3 . Après avoir obtenu par différents procédés le borure de magnésium Mg^2B^3 , et en traitant ensuite ce borure par l'acide chlorhydrique, ils ont obtenu un gaz que l'on peut recueillir sur l'eau ou bien sur le mercure, en employant le chlorure de calcium comme agent de dessiccation.

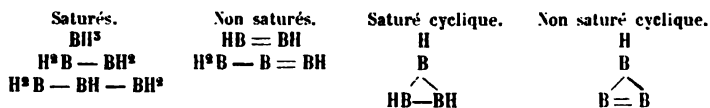
Ce gaz est constitué par de l'hydrogène mélangé d'une petite quantité d'hydrure de bore, et la détermination analytique de l'hydrogène combiné au bore conduit, pour l'hydrure, à une formule très voisine de BH^3 . Ce mélange gazeux est incolore et doué d'une odeur très désagréable; il brûle avec une flamme verte brillante, en produisant de la vapeur d'eau et de l'acide borique. Il réagit sur les solutions d'azotate d'argent en produisant une petite quantité d'un précipité noir, renfermant du bore et de l'argent; il réduit le permanganate de potassium avec formation de bioxyde de manganèse et d'acide borique. Sabatier⁽⁵³⁾ a, de plus, reconnu que ce gaz était détruit en ses éléments par la chaleur rouge et par les étincelles électriques, qu'il attaquait le mercure à la longue et qu'il était immédiatement décomposé par la potasse avec augmentation de volume.

Les recherches de Jones et Taylor ont été reprises ultérieurement par Ramsay et Hatfield⁽⁵⁴⁾. Ceux-ci ont reconnu que, quand on fait passer le gaz de Jones et Taylor à travers un tube, refroidi au moyen de l'air liquide, il s'y dépose des cristaux blancs qui, par réchauffement, se transforment en un gaz d'une odeur désagréable et brûlant avec une flamme verte. Le poids spécifique de ce gaz, rapporté à l'hydrogène, a été trouvé égal à 19,56. Ce gaz est décomposé par une série d'étincelles électriques et le volume occupé par le gaz provenant de la décomposition est, au volume initial, dans le rapport de 5 à 2; ce résultat et une détermination approxima-

(48) DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 99-83-1809. — (49) WÖHLER et DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-52-88-1858. — (50) GUSTAVSON. Z. chem. Ph. Math. (2)-6-522-1870. — (51) JONES. J. Chem. Soc. 35-41-1879. — (52) JONES et TAYLOR. J. Chem. Soc. 39-213-1881. — (53) SABATIER. C. R. 112-865-1891. — (54) RAMSAY et HATFIELD. Proc. chem. Soc. 17-152-1901. — (55) MOISSAN et WIL-

tive du poids du bore mis simultanément en liberté conduisent à assigner à ce gaz la formule B^3H^3 .

Ce gaz est insoluble dans l'eau et assez stable, mais il paraît en exister une autre modification présentant beaucoup moins de stabilité. Les auteurs pensent d'ailleurs, qu'étant donnée la valence du bore, on peut prévoir l'existence de 7 hydrures de bore, représentés par les formules de constitution suivantes :



L'hydrure de Jones et Taylor correspondrait à la première de ces formules, la variété stable de l'hydrure B^3H^3 serait le composé saturé cyclique et sa variété instable, le second composé non saturé. Quant au composé non saturé cyclique, ce serait le dérivé hydrogéné des borures alcalino-terreux décrits par Moissan et Williams⁽⁵⁵⁾; ce dérivé hydrogéné pourrait être l'hydrure de bore solide qui se formerait, d'après Reinitzer⁽⁵⁶⁾, lorsqu'on ajoute par petites portions du borure de potassium à un grand volume d'acide chlorhydrique dilué. La poudre vert brunâtre qui se précipite ainsi, après avoir été lavée à l'eau, puis à l'alcool et séchée à 120°, renferme 2,67 pour 100 d'hydrogène et correspondrait par suite à peu près à la formule $B^{2,5}H$. Cette poudre s'enflamme lorsqu'on la chauffe dans un tube de verre, et laisse dégager un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert.

Enfin Gattermann⁽⁵⁷⁾, puis Winkler⁽⁵⁸⁾, admettent l'existence d'un hydrure solide B^2H , qui se décompose au rouge sombre, qui réduit l'acide permanganique et qui précipite le cuivre, le mercure, l'or et le platine de leurs solutions.

FLUORURE DE BORE $BF^3 = 68$ (B : 16,17; F : 85,83)

Préparation. — Le fluorure de bore a été découvert par Gay-Lussac et Thenard⁽⁵⁹⁾ et obtenu par eux en calcinant au rouge blanc, dans un tube de fer luté, un mélange intime d'anhydride borique avec le double de son poids de fluorure de calcium parfaitement pur. Un peu plus tard, J. Davy⁽⁶⁰⁾ indiqua un procédé plus pratique de préparation qui consistait à chauffer dans un ballon en verre, avec 12 parties d'acide sulfurique concentré, un mélange d'une partie d'anhydride borique et de 2 parties de fluorure de calcium; le seul inconvénient de ce procédé est que, comme l'a montré Berzélius⁽⁶¹⁾, il fournit un gaz toujours mélangé d'une certaine quantité de fluorure de silicium. Enfin H. Schiff⁽⁶²⁾ conseille de chauffer

LIANS. C. R. **125-629-1897**. — ⁽⁵⁶⁾ REINITZER. Sitz. Akad. Wien. **82-736-1881**. — ⁽⁵⁷⁾ GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. **22-195-1889**. — ⁽⁵⁸⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. **23-772-1890**. — ⁽⁵⁹⁾ GAY-LUSSAC et THENARD. Recherches physico-chimiques **2-38**; An. Ch. Ph. **69-204-1809**. — ⁽⁶⁰⁾ J. DAVY. Ph. T. Roy. Soc. **102-365-1812**. — ⁽⁶¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **2-110-1824**. — ⁽⁶²⁾ H. SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. (suppl.) **5-172-1867**. — ⁽⁶³⁾ T. THOMSON. An.

du fluorure double de bore et de potassium avec 15 à 20 pour 100 d'anhydride borique fondu et de l'acide sulfurique concentré. Pour éviter la présence du fluorure de silicium, il convient de remplacer les récipients de verre où l'on prépare le gaz par des récipients en platine et de n'employer, à la préparation, que des produits parfaitement exempts de silice. Ce gaz peut être obtenu à l'état de pureté par condensation à l'état solide au moyen des tubes à boules de Moissan. Dans tous les cas, le gaz est recueilli sur le mercure. Enfin Moissan a préparé du fluorure de bore pur par l'action du fluor sur le bore ⁽⁶⁵⁾.

Propriétés. — Le fluorure de bore est un gaz incolore, d'une odeur suffocante. Sa densité est 2,3709, d'après J. Davy ⁽⁶⁰⁾, 2,3694 d'après T. Thomson ⁽⁶³⁾, 2,3124 d'après Dumas ⁽⁶⁴⁾. Soumis à l'action d'une forte pression, il se transforme vers -100° en un liquide présentant la mobilité de l'éther (Faraday) ⁽⁶⁵⁾. A la pression atmosphérique, il fond à -127° , et entre en ébullition à -101° (H. Moissan) ^(65 a).

L'eau absorbe le fluorure de bore avec une extrême énergie et c'est à cette propriété que ce gaz doit celle de répandre à l'air d'abondantes fumées blanches. Le liquide acide provenant de la condensation du fluorure de bore par l'eau, renferme, à côté de l'acide borique, des composés particuliers dont nous parlerons plus loin sous les noms d'acides *hydrofluoborique* et *fluoborique*. D'après Davy ⁽⁶⁰⁾, l'eau peut absorber 700 fois son volume de gaz fluorure de bore, et, d'après Basarow ⁽⁶⁶⁾, la quantité de gaz absorbé à 0° est de 1057 fois le volume de l'eau. Dans cette réaction de l'eau sur le fluorure de bore, il y a dégagement d'une grande quantité de chaleur qui, d'après Hammerl ⁽⁶⁷⁾, est égale à 24 510 cal.

L'acide sulfurique concentré absorbe le fluorure de bore (environ 50 fois son volume); l'addition d'eau au liquide détermine la précipitation d'acide borique (J. Davy) ⁽⁶⁰⁾. L'essence de térébenthine absorbe le fluorure de bore sans contracter de combinaison avec ce gaz. Vers 20° , l'absorption s'élève à 6 ou 8 pour 100 du poids de l'essence. Le liquide s'échauffe et, après refroidissement, il est devenu visqueux, dichroïque; il a perdu son pouvoir rotatoire et s'est transformé en un liquide presque entièrement volatil à 500° (Berthelot) ⁽⁶⁸⁾.

Le fluorure de bore est un composé très stable qui résiste à l'action des étincelles électriques aussi bien qu'à celle de la plupart des métaux à la température du rouge, sauf cependant à celle des métaux alcalins. Lorsqu'on met le potassium au contact du fluorure de bore, il y a formation de bore et de fluorure double de bore et de potassium qui recouvrent le métal d'un enduit empêchant la réaction de se poursuivre; mais, si l'on élève la température, la réaction a lieu avec incandescence, le métal

als of Philosophy 1-477-1813. — ⁽⁶⁴⁾ DUMAS. Traité de chimie appliquée aux Arts. Paris. 1-582-1828. — ⁽⁶⁵⁾ FARADAY. An. Chem. Pharm. Lieb. 56-152-1845. — ^(65 a) MOISSAN. C. R. 139-711-1904. — ⁽⁶⁶⁾ BASAROW. C. R. 78-1698-1874. — ⁽⁶⁷⁾ HAMMERL. C. R. 90-512-1880. — ⁽⁶⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-38-41-1835. — ⁽⁶⁹⁾ BERZELIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 2-

se volatilise et la transformation peut devenir complète (Berzélius)⁽⁶⁹⁾. Le sodium se comporte de même.

En raison de la grande avidité qu'il présente pour l'eau, le fluorure de bore agit comme l'acide sulfurique sur un grand nombre de matières organiques : il les carbonise. C'est ce qui a lieu à froid avec le bois et le papier, et, en chauffant légèrement, avec le sucre.

Les alcalis réagissent à chaud sur le fluorure de bore ; ainsi, quand on chauffe la chaux dans un courant de fluorure de bore, la réaction a lieu avec un fort dégagement de chaleur et l'on obtient un mélange de borate de calcium et de fluorure double de bore et de calcium.

Lorsqu'on met en présence des volumes égaux de gaz ammoniac et de fluorure de bore, on obtient une combinaison répondant à la formule $\text{BF}^3, \text{AzH}^3$. C'est un corps solide, blanc, opaque, qui peut être sublimé sans décomposition. Si, pour la même quantité de fluorure de bore, on double ou triple le volume du gaz ammoniac, on obtient des liquides dont la composition est représentée par les formules $\text{BF}^3(\text{AzH}^3)^2$ et $\text{BF}^3(\text{AzH}^3)^3$. Par l'action de la chaleur, ces liquides perdent de l'ammoniac et se transforment en composé solide $\text{BF}^3, \text{AzH}^3$ (Davy)⁽⁶⁹⁾.

D'après Besson⁽⁷⁰⁾ le phosphore d'hydrogène gazeux, lorsqu'il est parfaitement sec, peut aussi se combiner au fluorure de bore. La combinaison se produit à -50° ; on obtient une masse solide blanche, de formule $2\text{BF}^3, \text{PH}^3$, qui se décompose à la température ordinaire. Enfin, d'après Kuhlmann⁽⁷¹⁾, le fluorure de bore se combinerait également avec les oxydes et acides de l'azote.

ACIDE FLUOBORIQUE

L'acide fluoborique a été signalé pour la première fois en 1809 par Gay-Lussac et Thenard⁽⁶⁸⁾ qui l'obtinrent, sous forme d'un liquide incolore, fumant à l'air et de consistance sirupeuse, en faisant arriver un excès de fluorure de bore dans de l'eau refroidie. Il se forme également quand on dissout jusqu'à saturation l'acide borique dans l'acide fluorhydrique concentré et refroidi ; on concentre d'abord au bain-marie, puis on fait bouillir jusqu'à ce qu'il se dégage des fumées blanches et on laisse refroidir sous une cloche, à côté d'un récipient contenant de l'acide sulfurique. Berzélius⁽⁷²⁾, qui a étudié ce composé, l'obtint en fondant ensemble 8 1/2 parties de borax cristallisé et 10 parties de fluorure de calcium, puis distillant ce mélange avec 17 parties d'acide sulfurique concentré. Le produit contient toujours un peu de silicium.

C'est un liquide épais, de densité 1,584 et non volatil sans décomposition. Il carbonise les matières organiques et se transforme au contact de l'eau en acides borique et hydrofluoborique.

D'après Basarow⁽⁷³⁾, ce composé ne serait qu'une solution d'acide

138-1824. — (70) BESSON. C. R. 110-80-1890. — (71) KUHLMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 39-319-1841. — (72) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 58-503-1843. — (73) BASAROW. C. R. 78-

borique dans l'acide fluorhydrique. En effet, lorsqu'on soumet à la distillation cet acide fluoborique, on observe qu'à 140° il se dégage du fluorure de bore; à 160-170°, il distille un liquide épais, fumant au contact de l'air et de densité 1,77 et, au fur et à mesure que la température s'élève, on obtient des liquides de plus en plus fluides, donnant des fumées moins abondantes au contact de l'air et dont la densité va en diminuant. A 200° cette densité devient égale à 1,577 et le liquide fume à peine à l'air. L'acide fluoborique peut donc être séparé par distillation, en produits de densités différentes et il ne présente pas les caractères d'un composé défini.

D'après Landolph⁽⁷⁴⁾, il existerait encore deux autres acides fluoboriques qui se formeraient, comme produits secondaires, dans la réaction du fluorure de bore sur certaines matières organiques. L'un $B^2H^4O^7, 3HF$ se forme quand on fait agir le fluorure de bore sur l'amylène liquide; il bout à 160° et se décompose au contact de l'eau. L'autre prend naissance dans la réaction à chaud du fluorure de bore sur l'anéthol; il serait représenté par la formule $B^2H^4O^6, 2HF$; c'est un liquide fumant à l'air, bouillant à 150° et décomposable par l'eau. Nous devons toutefois ajouter qu'on ne connaît aucun sel correspondant à ces acides.

ACIDE HYDROFLUOBORIQUE $BF^3H = 88,01$ (B : 12,50; F : 86,36; H : 1,14)

L'acide hydrofluoborique, qui a été obtenu pour la première fois par Berzélius⁽⁷⁵⁾, se forme lorsqu'on dirige, dans de l'eau refroidie, un courant de fluorure de bore jusqu'à ce que le liquide présente une forte réaction acide. Le quart du bore du fluorure se sépare, dans ces conditions, à l'état d'acide métaborique et les trois autres quarts restent combinés avec le fluor et l'hydrogène. On obtient encore ce composé dans la décomposition de l'acide fluoborique par l'eau et aussi en dissolvant usqu'à saturation de l'acide borique cristallisé dans de l'acide fluorhydrique dilué et refroidi. D'après Landolph⁽⁷⁶⁾, l'acide hydrofluoborique anhydre pourrait être obtenu, sous forme d'un liquide incolore bouillant à 150° avec décomposition partielle, en faisant réagir le fluorure de bore sur l'anéthol. Ce liquide se décomposerait avec une extrême rapidité au contact de l'air humide en acides borique et fluorhydrique.

L'acide hydrofluoborique en solution est un acide fort qui se combine aux bases pour donner les sels BF^3M . L'acide hydrofluoborique dilué n'attaque pas le verre, mais, par concentration, il se dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre et il reste de l'acide fluoborique.

CHLORURE DE BORE $BCl^3 = 117,55$ (B : 9,37; Cl : 90,65)

Préparation. — Davy⁽¹¹⁾ avait signalé, le premier, la combustibilité

1698-1874. — (74) LANDOLPH. Ber. Chem. Gesell. **12**-1585-1879. — (75) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **2**-115-1824. — (76) LANDOLPH. C. R. **86**-605-1878. — (77) BERZÉLIUS. An. Ph.

du bore dans le chlore, mais ne s'était pas occupé de l'étude du composé formé, et ce fut Berzélius⁽⁷⁷⁾ qui indiqua le premier quelques propriétés de ce chlorure. Presque à la même époque, Dumas⁽⁷⁸⁾ préparait ce même composé en soumettant à l'action du chlore sec, à la température du rouge, un mélange intime de borax et de charbon, mais ces deux savants n'obtinrent jamais, chacun de leur côté, que le chlorure de bore à l'état gazeux et Wöhler et Deville⁽⁷⁹⁾ sont les premiers qui parvinrent à isoler ce composé à l'état liquide.

Le procédé de préparation du chlorure de bore, indiqué par Wöhler et Deville, est aujourd'hui encore le plus avantageux. Dans un tube en verre placé sur une grille à analyse, on met du bore amorphe, sans le tasser, puis on y fait arriver un courant d'hydrogène sec, et on chauffe le tube jusqu'à ce que toute humidité soit expulsée du bore et du tube qui le contient. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, puis, ouvrant le tube aux deux extrémités pendant quelques instants, ce qui permet à la majeure partie de l'hydrogène de s'échapper, on fait arriver un courant de chlore sec et pur. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur et les vapeurs de chlorure de bore sont condensées dans un tube en Y entouré d'un mélange réfrigérant. On élimine le chlore libre en agitant avec du mercure le produit de la condensation, puis on distille à nouveau.

Le chlorure de bore se produit encore dans un certain nombre de circonstances. D'après Wöhler et Deville⁽⁷⁹⁾, il se forme, quand on chauffe le bore amorphe soit dans un courant de gaz chlorhydrique, soit avec certains chlorures comme ceux de mercure, de plomb ou d'argent. Gustavson⁽⁷⁹⁾ l'obtint en chauffant pendant 3 ou 4 jours à 150° un mélange intime d'anhydride borique pulvérisé et de perchlorure de phosphore. Moissan et Williams ont indiqué qu'il se formait dans l'action du chlore sur le borure de calcium.

Propriétés. — Le chlorure de bore est un liquide incolore, mobile, très réfringent et fumant à l'air; il est très dilatable. Sa densité à 0° est 1,4558 (Ghira)⁽⁸⁰⁾ et, à 17°, 1,55 (Wöhler et Deville)⁽⁷⁹⁾. Ce liquide entre en ébullition à 17° (Wöhler et Deville)⁽⁷⁹⁾, à 18°,23 (Regnault)⁽⁸¹⁾. Ce dernier chiffre a été déduit par Regnault de la mesure de la tension de vapeur de ce composé à différentes températures et dont voici quelques valeurs :

Température.	Tension de vapeur.	Température.	Tension de vapeur.	Température.	Tension de vapeur.
— 50°	98 ⁼⁼ ,25	+ 10°	562,94	+ 50°	2042,25
— 20°	150 ⁼⁼ ,46	+ 20°	807,50	+ 60°	2658,52
— 10°	250 ⁼⁼ ,54	+ 30°	1127,50	+ 70°	3592,12
0°	381 ⁼⁼ ,52	+ 40°	1535,25	+ 80°	4248,28

De toutes les mesures qu'il a effectuées, Regnault⁽⁸¹⁾ a déduit une

Chem. Pogg. 2-147-1824. — (77) DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-31-456-1826. — (79) GUSTAVSON. Z. chem. Ph. Math. (2)-6-521-1870. — (80) GHIRA. Z. ph. Chem. 12-768-1895. — (81) REGNAULT. Mém. Ac. Sc. (2)-26-658-1862. — (82) REGNAULT. Mém. Ac. Sc. (2)-26-479-1862. —

formule donnant la tension F de la vapeur à la température $T = t - 27$ et qui est la suivante :

$$\log F = 4,8139298 - 2,7690345 \alpha' + 0,0120096 \beta'$$

avec $\log \alpha = 1,9965575$ $\log \beta = 1,9770709$

C'est avec cette formule qu'ont été calculées les valeurs ci-dessus.

La densité de vapeur du chlorure de bore a été trouvée égale à 4,065 (Wöhler et Deville) ⁽⁸⁵⁾. D'après Troost et Hautefeuille ⁽⁸⁶⁾, la chaleur de formation du chlorure de bore est 104 000^{cal}.

Moissan a démontré que chaque bulle de fluor qui pénètre dans le chlorure de bore produit avec flamme un dégagement de fluorure de bore.

D'après Gustavson ⁽⁷⁹⁾ le chlorure de bore peut être distillé sans altération sur le sodium et il résiste jusqu'à 150° à l'action de ce métal; il est sans action sur la poudre de zinc à 200° et sur le soufre à 250°.

Il est décomposé par l'eau et, lorsque cette dernière est en excès, on obtient de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 79 200^{cal} (Troost et Hautefeuille) ⁽⁸⁵⁾. Si l'on ne fait intervenir qu'une petite quantité d'eau, il se formerait, d'après Dumas, un composé solide, un hydrate de chlorure de bore, ou, plus vraisemblablement, un oxychlorure qui est réduit, quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène, en acide chlorhydrique et acide borique.

Le chlorure de bore réagit à 120° sur l'anhydride sulfurique en formant du chlorure de sulfuryle. Il réagit de même facilement sur tous les composés organiques qui renferment les groupements OH ou AzH³.

On connaît un assez grand nombre de produits d'addition correspondant au chlorure de bore. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans du chlorure de bore, il y a dégagement d'une grande quantité de chaleur et formation d'une masse blanche 2BCl³, 3AzH³, sublimable sans décomposition, mais décomposable par l'eau en chlorhydrate et borate d'ammoniaque [Berzélius ⁽⁷⁷⁾, Martius ⁽⁸⁴⁾].

D'après Joannis ⁽⁸⁵⁾ la réaction du gaz ammoniac sur le chlorure de bore serait tout autre. Si l'on fait arriver, dans de l'ammoniaque liquéfié, un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure de bore, on obtient un mélange de chlorure d'ammonium ammoniacal AzH³Cl, 3AzH³ et d'amidure de bore B(AzH³)²; si la réaction entre les deux corps a lieu à 0°, ce dernier est accompagné de chlorure d'ammonium simple et, au-dessus de 0°, l'amidure de bore serait remplacé par de l'imidure de bore B²(AzH³)².

D'après Besson ⁽⁷⁰⁾, le phosphore d'hydrogène est absorbé par le chlorure de bore : la combinaison BCl³, PH³ est une masse blanche solide facilement décomposable et qui donne avec le gaz ammoniac, à 80°, une nouvelle combinaison (BCl³)² (AzH³)⁹.

Le chlorure de bore a une grande tendance à former des combinaisons doubles avec d'autres chlorures.

⁽⁸⁵⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. *Ann. Ch. Ph.* (5)-9-70-1876. — ⁽⁸⁴⁾ MARTIUS. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* 109-80-1859. — ⁽⁸⁶⁾ JOANNIS. *C. R.* 135-1106-1902. — ⁽⁸⁶⁾ GEUTHER. *J. prakt. Chem.*

Geuther ⁽⁸⁶⁾ a décrit une combinaison $\text{BCl}^{\text{F}}, \text{AzOCl}$, obtenue par l'action du chlorure de bore sur le peroxyde d'azote; c'est un corps solide, jaune, fusible à $23^{\circ}\text{-}24^{\circ}$ et décomposable par l'eau en acides borique, chlorhydrique et azotique.

Gustavson ⁽⁸⁷⁾ a obtenu une autre combinaison cristallisée $\text{BCl}^{\text{F}}, \text{POCl}^{\text{F}}$, qui se forme soit quand on fait passer de la vapeur de chlorure de bore dans l'oxychlorure de phosphore, soit quand on chauffe, à $150^{\circ}\text{-}200^{\circ}$, un mélange d'anhydride borique et d'oxychlorure de phosphore, ou bien encore d'anhydride phosphorique et de chlorure de bore. Ce composé, fusible à 73° , se décompose par sublimation en chlorure de bore et oxychlorure de phosphore; par l'eau ou au contact de l'air humide, il se transforme en acides chlorhydrique, borique et phosphorique.

OXYCHLORURES DE BORE

Deux oxychlorures de bore ont été décrits, correspondant aux formules BOCl et BOCl^{F} .

Le composé BOCl a été obtenu par Gustavson ⁽⁷⁹⁾ en chauffant à 150° le chlorure de bore avec l'anhydride borique. C'est un solide, blanc, gélatineux qui, à une température élevée, se dédouble en anhydride borique et chlorure de bore.

L'oxychlorure BOCl^{F} se formerait, d'après Counciler ⁽⁸⁸⁾, comme produit secondaire dans la préparation du chlorure de bore par l'action du chlore sur un mélange d'anhydride borique et de charbon. Il le décrit comme un liquide jaune verdâtre, mais les conditions dans lesquelles cet oxychlorure prendrait naissance ne sont pas très bien déterminées. Counciler aurait obtenu les meilleurs résultats en employant relativement peu de charbon et un courant assez rapide de chlore. Lorenz ⁽⁸⁹⁾ n'aurait pu réussir à préparer cet oxychlorure. Michaelis et Becker ⁽⁹⁰⁾ n'ont pu obtenir d'oxychlorure de bore ni par l'action de l'ozone sur le chlorure de bore, ni en soumettant à l'action d'une série d'étincelles électriques un mélange d'oxygène et de vapeurs de chlorure de bore.

BROMURE DE BORE $\text{BBr}^{\text{F}} = 250,88$ (B : 4,38; Br : 95,62)

Préparation. — Le bromure de bore a été obtenu pour la première fois par Poggiale ⁽⁹¹⁾ en faisant réagir la vapeur de brome sur un mélange d'anhydride borique et de charbon chauffé à la température du rouge, mais Poggiale ne réussit pas à le condenser à l'état liquide. Wöhler et Deville ⁽⁹²⁾ l'obtinrent sous cette forme par un procédé analogue à celui utilisé par eux pour le chlorure; le bore, desséché d'abord dans un courant d'hydrogène, est attaqué par la vapeur de brome, et les vapeurs de bromure de bore viennent se condenser dans un récipient fortement

(86) *G-557-1874*. — (87) GUSTAVSON. *Z. chem. Ph. Math.* (2)-7-417-1871. — (88) COUNCLER. *J. prakt. Chem.* (2)-13-390-1878. — (89) LORENZ. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 247-226-1888. — (90) MICHAELIS ET BECKER. *Ber. Chem. Gesell.* 14-914-1881. — (91) POGGIALE. *C. R.* 22-124-

refroidi, puis on se débarrasse de l'excès de brome par digestion sur le mercure et finalement on rectifie par distillation. Gustavson ⁽⁹²⁾ a obtenu aussi du bromure de bore en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'anhydride borique et de tribromure de phosphore.

Propriétés. — Le bromure de bore est un liquide incolore, très mobile, d'une densité de 2,69 et bouillant à 90°,5 sous la pression ordinaire (Wöhler et Deville) ⁽³⁸⁾; Ghira ⁽⁸⁰⁾ donne 2,649 pour sa densité à 0°. Soumis à l'action du mélange réfrigérant d'acétone et d'anhydride carbonique, il se solidifie sous forme d'une masse incolore fusible à — 44° (H. Gautier) ⁽⁹⁵⁾. Sa densité de vapeur à 195° est 8,78 (Wöhler et Deville) ⁽³⁸⁾; Poggiale ⁽⁹¹⁾ avait donné 8,46.

Le bromure de bore répand à l'air humide des fumées blanches dues à sa décomposition, au contact de l'eau, en acides borique et bromhydrique. Il forme avec le gaz ammoniac sec un composé blanc que l'eau dédouble en bromhydrate et borate d'ammoniac (Nicklès) ⁽⁹⁴⁾. D'après Besson ⁽⁹⁵⁾, cette combinaison, qui ne se forme qu'à 0°, correspond à la formule $BBr^3, 4AzH^3$. A — 10° le gaz ammoniac forme avec les bromures de bore de l'imidure $B^2(AzH)^2$ et du bromure d'ammonium ammoniacal (Joannis) ^(95 a).

Le bromure de bore forme avec le phosphore d'hydrogène le composé BBr^3, PH^3 . C'est un corps solide, blanc, très altérable à l'air où il ne tarde pas à s'enflammer. Soumis à l'action de la chaleur, vers 300°, dans un courant d'hydrogène, il se décompose en phosphore de bore et acide bromhydrique (Besson) ⁽⁹⁶⁾.

Le bromure de bore donne un certain nombre de combinaisons moléculaires avec les dérivés halogénés du phosphore.

La combinaison $PCl^3, 2BBr^3$, qui s'obtient par union des corps constituants, forme des cristaux incolores sublimables à partir de 40°, fusibles à 58° en un liquide incolore, non volatil sans décomposition. Comme les corps qui le forment, il est destructible par l'eau et absorbe le gaz ammoniac avec un vif dégagement de chaleur (Tarible) ⁽⁹⁷⁾.

Le composé $PCl^3, 2BBr^3$, que l'on ne peut obtenir par union directe de ses constituants à la température ordinaire, se forme lorsqu'on chauffe un mélange de ceux-ci en tubes scellés à 150°. Ce sont des cristaux incolores sublimables à partir de 100° et fusibles à 151°. Ses propriétés chimiques sont celles de ses constituants (Tarible) ⁽⁹⁸⁾.

Les combinaisons PBr^3, BBr^3 et PBr^5, BBr^3 se forment lorsque l'on met en présence des solutions sulfocarboniques de leurs constituants. L'évaporation du dissolvant les fournit à l'état cristallisé. Ces corps sont décomposés à froid par l'eau, le chlore et le gaz ammoniac (Tarible) ⁽⁹⁸⁾.

Le composé $P^2I^3, 2BBr^3$ s'obtient soit en faisant réagir l'une sur l'autre des solutions sulfocarboniques de biiodure de phosphore et de bromure

1846. — ⁽⁹²⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 2-661-1869. — ⁽⁹⁵⁾ H. GAUTIER. An. Ch. Ph. (7.-18-574-1890. — ⁽⁹⁴⁾ NICKLÈS. C. R. 60-800-1865. — ⁽⁹⁵⁾ BESSON. C. R. 114-542-1892. — ^(95 a) JOANNIS. C. R. 139-564-1904. — ⁽⁹⁶⁾ BESSON. C. R. 113-78-1891. — ⁽⁹⁷⁾ TARIBLE. C. R.

de bore, soit en chauffant en tubes scellés un mélange de bromure de bore et de triiodure de phosphore. Il forme des cristaux jaune d'or qui commencent à perdre de l'iode à 150° et fondent, en se décomposant partiellement, vers 145°. Il est décomposable par l'eau et le chlore; il absorbe le gaz ammoniac en donnant une poudre blanche amorphe (Tarible) ⁽⁹⁹⁾.

De même que l'ammoniac et le phosphure d'hydrogène, l'arséniure d'hydrogène peut se combiner au bromure de bore. A. Stock ⁽¹⁰⁰⁾ a obtenu le composé BBr^3, AsH^3 en faisant tomber goutte à goutte du bromure de bore dans de l'arséniure d'hydrogène maintenu liquide dans une atmosphère d'hydrogène et refroidi à — 80° ou — 100° au moyen d'air liquide. C'est une masse blanche amorphe très altérable à l'air et pouvant s'y enflammer spontanément; dans l'oxygène pur, l'inflammation a lieu même à — 50°. Déjà à 0° la combinaison se dissocie lentement en ses éléments; à l'obscurité, en quelques semaines, elle se décompose intégralement en bromure de bore, arsenic et hydrogène. Le chlore sec donne lieu à une réaction violente, le composé s'enflamme et le produit solide de la réaction paraît être une combinaison de chlorure d'arsenic et de chlorure de bore. L'eau le décompose avec rapidité et l'acide azotique l'oxyde violemment.

D'après Tarible ⁽⁹⁹⁾, les chlorures d'arsenic et d'antimoine se transforment en bromures au contact du bromure de bore, mais ne contractent pas de combinaisons avec ce dernier; les bromures d'arsenic et d'antimoine ne forment pas non plus de combinaisons doubles.

IODURE DE BORE

Wöhler et Deville ⁽⁹⁸⁾ n'ont pu réussir à obtenir de combinaison du bore et de l'iode, pas plus par union directe des éléments qu'en soumettant à l'action de la chaleur un mélange de bore et d'iodure d'argent. L'iodure de bore BI^3 a été isolé par Moissan ⁽¹⁰¹⁾ qui a pu l'obtenir par différentes réactions: 1° par l'action de l'acide iodhydrique gazeux sur la vapeur de chlorure de bore, à haute température; 2° par l'action de la vapeur d'iode sur le bore amorphe de Wöhler et Deville, à une température de 700 à 800°; 3° par l'action, à haute température, de l'acide iodhydrique gazeux sur ce même bore impur. Cette dernière réaction est celle qui fournit le meilleur procédé de préparation.

Le bore amorphe de Wöhler et Deville est séché à 200°, au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène. Lorsqu'il est refroidi, on le place dans un tube en verre de Bohême, où l'on dirige alors un courant de gaz iodhydrique séché avec soin sur de l'iodure de calcium poreux. Le tube de verre, muni d'une allonge à son autre extrémité, est disposé sur une grille à analyse, et maintenu à une température voisine de son point de ramollissement. Dans ces conditions, on recueille dans l'allonge un produit cristallisé et coloré en rouge par de l'iode; on dissout ces cristaux dans du sulfure de carbone, on agite la solution avec du mercure et, après

132-83-1901. — ⁽⁹⁸⁾ TARIBLE. C. R. 116-1521-1893. — ⁽⁹⁹⁾ TARIBLE. C. R. 132-204-1901. — ⁽¹⁰⁰⁾ A. STOCK. Ber. Chem. Gesell. 34-949-1901. — ⁽¹⁰¹⁾ MOISSAN. C. R. 112-717-1891. — ⁽¹⁰²⁾ MOIS-

séparation de l'iodure de mercure, on fait évaporer le dissolvant qui abandonne l'iodure de bore cristallisé.

Il est à remarquer que le bore amorphe pur de Moissan⁽¹⁰³⁾ ne peut être utilisé dans cette préparation et que, par conséquent, c'est un des borures que contient le produit de Wöhler et Deville qui donne naissance à la réaction.

Le triiodure de bore se présente en lamelles nacrées transparentes, incolores, mais très facilement altérables par la lumière. L'iodure de bore fond à 43° et distille sans décomposition à 210°. Il est soluble dans le sulfure de carbone, dans le tétrachlorure de carbone, dans la benzine et dans un grand nombre de liquides organiques.

Au contact de l'eau, ou simplement de l'air humide, il se décompose en acides iodhydrique et borique. L'hydrogène est sans action, même au rouge. L'iodure de bore brûle dans l'oxygène en fournissant de l'iode et de l'anhydride borique. Le soufre fondu l'attaque en mettant l'iode en liberté. Le phosphore, dès la température ordinaire, donne lieu à une violente réaction. Cet iodure peut être distillé sans décomposition sur du sodium, mais, au rouge, le métal alcalin l'attaque énergiquement. Le magnésium se comporte de même et, quant à l'argent, il est sans action, même à 500° (Moissan).

D'après Besson⁽⁹⁶⁾, l'iodure de bore donne avec le gaz ammoniac un corps solide blanc amorphe dont la composition est représentée par la formule $\text{BI}^3, 5\text{AzII}^3$.

ANHYDRIDE BORIQUE $\text{B}^2\text{O}^3 = 70$ (B : 31,43 ; O : 68,57)

Préparation. — L'anhydride borique est la seule combinaison connue du bore et de l'oxygène. Il se forme lorsque le bore brûle à l'air ou dans l'oxygène, mais, pour le préparer, le procédé le plus pratique consiste à chauffer au rouge l'acide borique qui, dans ces conditions, perd facilement tout son hydrogène à l'état d'eau.

Propriétés physiques. — L'anhydride borique est une masse vitreuse incolore. D'après Le Royer et Dumas⁽¹⁰⁵⁾, sa densité à 4° est 1,83; d'après Ditte⁽¹⁰⁴⁾, cette densité serait de 1,8766 à 0°, 1,8476 à 12°, 1,6988 à 80° et, par suite, le coefficient de dilatation de l'anhydride borique entre 12° et 80° serait 0,001508.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond en prenant l'état pâteux comme le verre et, à cet état intermédiaire, peut être étiré en fils très fins. Il est très long à se déshydrater complètement. D'après Carnelley⁽¹⁰⁶⁾, sa température de fusion peut être évaluée à 577°. De même que le verre, il est susceptible de subir la trempe et cela d'une manière très marquée. Si l'on coule de l'anhydride borique fondu sur une plaque métallique froide, on obtient des plaques dont la face inférieure est trempée, et, par suite,

SAN. AN. CH. PH. (7)-6-514-1895. — ⁽¹⁰⁵⁾ LE ROYER ET DUMAS. J. Ph. Ch. Nat. 92-405-1821. — ⁽¹⁰⁴⁾ DITTE. AN. CH. PH. (5)-13-67-1878. — ⁽¹⁰⁶⁾ CARNELLEY. J. Chem. Soc. 33-278-1878. —

plus dilaté que la face supérieure, pour laquelle le refroidissement a été plus lent; il en résulte une flexion de ces plaques, qui est souvent assez grande pour en déterminer la rupture et la projection en éclats. L'anhydride borique n'est volatil qu'à une température élevée, celle que l'on obtient aux points les plus chauds des fours à porcelaine (Ebelmen) ⁽¹⁰⁶⁾. Il est facilement volatilisé au four électrique (Moissan).

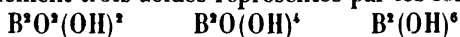
La chaleur spécifique de l'anhydride borique entre 16° et 98° est 0,2374 (Regnault) ⁽¹⁰⁷⁾ et sa chaleur moléculaire de formation 317 200^{cal} (Troost et Hautefeuille) ⁽⁸³⁾. D'après Lapschin et Tichanowitsch ⁽¹⁰⁸⁾, sa résistance électrique est considérable.

Propriétés chimiques. — L'anhydride borique, au contact du fluor, devient incandescent en donnant du fluorure de bore et de l'oxygène (Moissan). Il est réduit par le potassium, le sodium, le calcium, l'aluminium et le magnésium; il ne l'est pas par le phosphore. Le carbone ne le réduit qu'à la température du four électrique; mais, à moins haute température, l'anhydride borique est réduit également par celui-ci s'il se trouve en présence de chlore, de brome, d'azote ou de vapeurs de sulfure de carbone. C'est un corps très avide d'eau, et qui, en s'y combinant, donne lieu à un fort dégagement de chaleur: la chaleur de combinaison d'une molécule d'anhydride borique avec une molécule d'eau est 12 509^{cal} (Ditte) ⁽¹⁰⁴⁾. Parmi les hydracides, l'acide fluorhydrique est le seul à l'attaquer; il y a formation d'eau et de fluorure de bore. Chauffé avec les fluorures métalliques, il donne du fluorure de bore et un oxyde cristallisé (Deville et Caron) ⁽¹⁰⁹⁾.

Sous l'influence de la chaleur, il dissout un certain nombre d'oxydes métalliques. Les oxydes des métaux alcalins se dissolvent facilement; ceux des métaux alcalino-terreux, ainsi que ceux de magnésium, de zinc, de manganèse, de plomb, se dissolvent difficilement. Les oxydes de chrome, fer, nickel, cobalt et cuivre y sont tout à fait insolubles à moins que l'on opère en présence d'une petite quantité d'oxyde alcalin, auquel cas on obtient des verres transparents et colorés comme ceux que fournit le borax avec les mêmes oxydes (Burgess et Holt) ⁽¹¹⁰⁾.

A une température élevée, il met en liberté la plupart des anhydrides des sels en se transformant lui-même en borate; c'est ainsi qu'il décompose les sulfates, azotates, carbonates.

Acides boriques. — A l'anhydride borique B²O³ peuvent correspondre théoriquement trois acides représentés par les formules

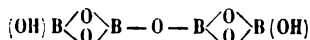


Mais, de ces trois acides, le premier et le dernier seuls sont connus; ce sont: l'acide borique ordinaire, ou acide orthoborique BO³H³, et l'acide métaborique BO²H, qui se forme par déshydratation du précédent. En

⁽¹⁰⁶⁾ EBELMEN. *Ann. Ch. Ph.* (5)-22-211-1848. — ⁽¹⁰⁷⁾ REGNAULT. *Ann. Ch. Ph.* (5)-1-129-1841. —

⁽¹⁰⁸⁾ LAPSCHIN et TICHANOWITSCH. *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg* 4-31-1862. — ⁽¹⁰⁹⁾ DEVILLE et CARON. *C. R.* 46-764-1858. — ⁽¹¹⁰⁾ BURGESS et HOLT. *Proc.*

dehors de ces deux acides, l'étude des nombreux borates connus conduit à admettre l'existence d'un certain nombre d'acides polyboriques qui dériveraient de la condensation de deux ou plusieurs molécules d'acide orthoborique avec élimination de molécules d'eau. On conçoit ainsi l'existence d'acides di-, tri-, tétraboriques. Ces acides n'ont pas, en général, été isolés à l'état libre, sauf un acide de formule $B^4O^8H^6 = 2B^2O^3, 3H^2O$, signalé par Berzélius⁽¹¹¹⁾ et l'acide tétraborique proprement dit, désigné souvent sous le nom d'acide pyroborique, auquel Zulkowski⁽¹¹¹⁾ assigne la formule de constitution suivante :



La tribasicité de l'acide borique ordinaire a été mise hors de doute par l'étude des combinaisons organiques qu'est susceptible de former cet acide, principalement des éthers triméthylque et triéthylque obtenus par Ebelmen et Pouquet⁽¹¹³⁾, et étudiés plus tard par Gasselín⁽¹¹³⁾, en même temps que par la préparation, à l'état pur et cristallisé, d'un certain nombre de borates trimétalliques, tels que ceux d'Ebelmen⁽¹¹⁴⁾ et d'Ouvrard⁽¹¹⁵⁾.

Quant aux acides polyboriques, dont un grand nombre de chimistes regardent l'existence comme probable, en admettant que le bore a la même tendance que le carbone à former des molécules plus ou moins complexes, il faut bien retenir que l'on ne connaît pas d'expériences bien nettes établissant leur existence d'une manière indiscutable et, d'après Le Chatelier⁽¹¹⁶⁾, il n'existerait que quatre types de borates répondant aux formules :

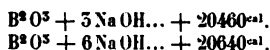
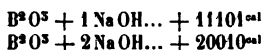


où M représente un métal monovalent. Le borax, qui ne perd son eau de cristallisation que vers 150°, renfermerait de l'hydrogène basique et devrait être représenté par la formule $BO^2Na\frac{1}{2}H\frac{1}{2}$.

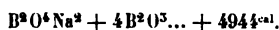
Les acides boriques connus sont des acides faibles, et leurs sels sont facilement décomposés par réaction avec d'autres acides. Ces acides boriques ne se distinguent les uns des autres qu'à l'état solide; Kahlenberg et Schreiner⁽¹¹⁷⁾ ont en effet montré que, si l'on dissout dans l'eau des quantités d'acides méta-, pyro- et orthoboriques proportionnelles à leur poids moléculaire, le point de solidification des trois solutions est le même. Un grand nombre de borates, même les borates alcalins, sont décomposés par l'eau et quelques-uns d'entre eux se convertissent en carbonates sous l'influence de l'acide carbonique contenu dans l'air humide. Certains borates se combinent facilement à l'acide borique pour former des sels acides, mais ces sels, quoique contenant un excès d'acide borique, présentent généralement une réaction alcaline au tournesol.

Chem. Soc. 19-221-1903. — (111) ZULKOWSKI. Chem. Centr. Bl. (5)-7-1041-1900. — (112) EBELMEN et BOUQUET. An. Ch. Ph. (5)-17-54-1846. — (113) GASSELIN. An. Ch. Ph. (7)-3-17-1894. — (114) EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-33-50-1851. — (115) OUVRARD. C. R. 130-172 et 335-1900. — (116) LE CHATELIER. C. R. 113-1054-1891. — (117) KAHLENBERG et SCHREINER. Z. ph. Chem. 20-586-

D'après Thomsen⁽¹¹⁸⁾, la mesure des chaleurs de formation des borates prouve que l'acide obtenu en dissolvant l'anhydride borique dans l'eau est un acide bibasique; les chiffres que ce savant indique sont les suivants :



Il en résulterait que le borate de sodium normal aurait pour formule $B^2O^4Na^2$. L'addition d'acide borique à ce sel est accompagnée d'un dégagement de chaleur.



Comme nous le disions plus haut, il doit se former des sels acides dans ces conditions, mais cependant la réaction de la solution reste alcaline.

ACIDE ORTHOBORIQUE $BO^3H^3 = 62,03$ (B : 17,75; O : 77,59; H : 4,88)

Historique. — L'acide orthoborique, ou acide borique ordinaire, a été extrait du borax, en 1702, par Homberg et fut désigné, pendant tout le xviii^e siècle, sous le nom de *sel sédatif de Homberg*. En 1774, Franz Höfer, pharmacien de Florence, découvrit la présence de l'acide borique dans l'eau des *lagoni* du Monte Rotondo, en Toscane, et, en 1815, une usine fut installée sur place pour extraire l'acide borique de ces eaux, mais l'entreprise ne donna que des résultats assez médiocres, en raison du prix élevé de la vapeur nécessaire à l'évaporation. L'exploitation de ces lagoni ne devint florissante qu'à partir du jour où de Larderel eut l'idée d'utiliser, à l'évaporation des solutions d'acide borique, la chaleur dégagée par les jets de vapeurs, ou *soffioni*, qui cèdent leur acide borique à l'eau des lagoni.

Jusque vers 1860, l'acide borique de Toscane était à peu près le seul que l'on rencontrât sur les marchés européens; mais, depuis cette époque, la découverte d'un certain nombre de gisements de nouveaux composés borifères est venu imposer à l'industrie de l'acide borique des transformations très marquées. Parmi ces nouveaux minerais, nous citerons les *natroborocalcites* du Pérou, du Chili et de la Bolivie, désignés dans le commerce sous le nom de *Tiza*; le borax de la Californie; le borate de calcium hydraté de l'Asie Mineure, et la *boracite* de Stassfurt.

Préparation. — L'acide borique est un produit industriel dont les sources principales sont actuellement les *soffioni* de la Toscane, le borate de calcium de l'Asie Mineure et les autres borates dont nous venons de parler.

Exploitation des soffioni. — Les vapeurs qui forment ces jets gazeux ont une température de 90° à 120° et ne renferment que des traces d'acide borique. Pour en retirer cet acide, on construit des bassins en maçonnerie, ou lagoni artificiels, autour des crevasses qui donnent issue

1896. — (118) THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1-206-1882. — (119) PAVEN.

aux vapeurs et l'on fait arriver dans ces lagoni de l'eau provenant d'une source quelconque. Un certain nombre de lagoni sont échelonnés sur le flanc de la colline, de manière que le liquide puisse couler successivement d'un lagone dans celui qui se trouve immédiatement au-dessous et dans les appareils situés plus bas où se continue l'exploitation. On laisse les vapeurs traverser pendant un certain temps l'eau froide du lagone ; celles-ci y abandonnent leur acide borique et en élèvent la température. L'eau du lagone est alors envoyée dans le lagone inférieur, et ainsi de suite, en s'arrangeant de façon que, quand le liquide atteint le lagone le plus bas, la température de l'eau soit portée à l'ébullition. Elle contient alors environ 2 pour 100 d'acide borique et la saturation ne peut être poussée plus loin parce que la vapeur d'eau entraîne alors l'acide borique.

L'eau du lagone tient en suspension des matières boueuses, et, avant de la soumettre à l'évaporation, on la laisse séjourner quelque temps dans des réservoirs en maçonnerie où les boues se déposent. De ces clarificateurs la solution claire s'écoule lentement sur une plaque en plomb, de 100 mètres de longueur environ et de 2 mètres de large, légèrement inclinée et présentant des cannelures destinées à augmenter encore la surface d'évaporation. Cette plaque est disposée sur des traverses en fer au-dessus d'une chambre en maçonnerie où viennent déboucher des soffioni qui fournissent la chaleur nécessaire à l'évaporation. La température de la plaque ne dépasse pas 50° à 60°; on évite ainsi l'entraînement de l'acide par la vapeur d'eau, lequel est très notable au-dessus de cette température ; cette disposition permet d'évaporer jusqu'à 20 000 litres d'eau par vingt-quatre heures.

Du point le plus bas de la plaque métallique, le liquide tombe dans une chaudière rectangulaire chauffée également par des soffioni trop peu importants pour être exploités ; la concentration s'y continue jusqu'à 10°B. On envoie alors la solution dans des cuiviers en bois, où l'acide borique cristallise ; l'eau mère est soumise à une nouvelle évaporation.

L'acide borique, ainsi obtenu, est égoutté et desséché à l'étuve. D'après Payen⁽¹¹⁹⁾, il contient de 18 à 25 pour 100 d'impuretés, et, d'après Wittstein⁽¹²⁰⁾, un échantillon d'acide borique brut de Toscane aurait donné à l'analyse les résultats suivants :

Acide borique cristallisé.	76,494
Sulfate d'ammoniaque.	8,508
Sulfate de magnésie.	2,652
Sulfate de chaux.	1,018
Sulfate de soude.	0,917
Sulfate de potasse.	0,369
Sulfate de fer.	0,365
Sulfate d'alumine.	0,520
Sulfate de manganèse.	traces
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0,298
Acide sulfurique combiné avec l'acide borique.	1,522
Silice.	1,200
Eau de cristallisation des sels.	6,557
Matières organiques.	traces
	<hr/>
	100,000

Pour purifier l'acide borique brut, on le traite par le carbonate de sodium, qui le transforme en borax. Celui-ci est, à son tour, purifié par cristallisation, puis, pour en extraire l'acide borique, on en fait une solution dans l'eau bouillante et l'on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à très léger excès; par refroidissement, l'acide borique cristallise. On chasse l'acide chlorhydrique dont les cristaux sont imprégnés en les maintenant quelque temps à 100°, puis on soumet l'acide à une nouvelle cristallisation dans l'eau pure.

C'est ainsi que l'on obtient l'acide borique *cristallisé*. Quant à l'acide *en paillettes*, il s'obtiendrait en mélangeant, à la solution d'acide borique, une petite quantité de matières protéiques; le tour de main consisterait dans le choix de ces matières, ainsi que dans les proportions ajoutées.

Traitement du borate de calcium. — La pandermite, finement pulvérisée, est mise en suspension dans l'eau et traitée par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre tout l'acide borique en liberté. Le mélange est remué au moyen d'un agitateur mécanique et l'on y dirige un courant de vapeur d'eau qui fait dissoudre l'acide borique en même temps qu'il permet d'obtenir un précipité de sulfate de calcium plus compact et, par suite, plus facile à séparer. Il faut d'ailleurs éviter de dépasser la température de 80°, pour ne pas perdre d'acide borique par entraînement. Le liquide clair, séparé par filtration du sulfate de calcium, est abandonné au refroidissement; il laisse déposer l'acide borique, que l'on purifie par cristallisation.

Au lieu d'acide sulfurique, on emploie souvent, pour décomposer le borate de calcium, une solution chaude d'acide chlorhydrique. L'acide borique se sépare par refroidissement; on le débarrasse de l'acide chlorhydrique entraîné et on le purifie, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Traitement des autres borates. — On a proposé, pour le traitement de ceux-ci, des méthodes assez variées.

D'après Gutzkow⁽¹²¹⁾, l'extraction de l'acide borique de la boronatrocalcite s'effectuerait de la façon suivante dans l'Amérique du Nord. On évapore le minerai, avec de l'acide sulfurique, dans des capsules en plomb, jusqu'à consistance de bouillie épaisse qu'on sort de l'appareil et qui durcit par refroidissement. On introduit alors la masse dans des cylindres en fonte qu'on porte au rouge et que l'on fait traverser par un courant de vapeur d'eau. Celle-ci entraîne l'acide borique qui vient se condenser dans des caisses doublées de plomb. On se débarrasse de l'acide sulfurique en faisant passer les vapeurs à travers une couche de coke disposée dans le haut du cylindre et qui convertit l'acide sulfurique en gaz sulfureux et oxygène.

Marquardt et Schulz⁽¹²²⁾ traitent les boronatrocalcites par une solution aqueuse de bisulfite de sodium; dans ces conditions, tout l'acide borique

An. Ch. Ph. (5) 1-247-1841. — ⁽¹²⁰⁾ WITTESTEIN, Rep. für Pharm. 72-145-1840. — ⁽¹²¹⁾ GUTZKOW, Jahresh. Techn. 20-457-1874. — ⁽¹²²⁾ MARQUARDT et SCHULZ, Z. angew. Chem. 8-385-

se dissout sous forme d'un borate $2\text{Na}^2\text{O}, 5\text{B}^2\text{O}^3$, tandis que la chaux se précipite à l'état de sulfite de calcium. Le bisulfite de calcium se comporte comme celui de sodium, mais fournit un borate de sodium plus acide $\text{Na}^2\text{O}, 5\text{B}^2\text{O}^3$. L'acide borique est ensuite extrait de ces borates de sodium au moyen de l'acide chlorhydrique.

Le même traitement peut être appliqué à la pandermite et si, avec celle-ci, on emploie le bisulfite de calcium on obtient immédiatement l'acide borique.

Chenal et Douilhet ⁽¹²⁵⁾ attaquent à l'ébullition les borates calcinés par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque : il se forme des chlorures alcalins et alcalino-terreux, de l'acide borique et de l'ammoniaque qui se dégage. Mais au fur et à mesure que l'acide borique se concentre dans le liquide, il tend, par une réaction inverse, à régénérer le borate primitif : on évite cet inconvénient en décantant à chaud une partie du liquide, le faisant refroidir pour en extraire l'acide borique et renvoyant l'eau mère sur les borates ; dans ces conditions, l'acide borique ne peut réagir ni sur les chlorures formés, ni sur le chlorhydrate d'ammoniaque restant.

Pour extraire l'acide borique de la boracite et de la pandermite, Clifton Moore ⁽¹²⁴⁾ propose le procédé suivant. Le borate, finement pulvérisé, est mis en suspension dans de l'eau maintenue à une température de 60 à 80° et l'on y dirige un courant de chlore. On obtient ainsi un mélange de chlorure et de chlorate de magnésium ou de calcium, en même temps que l'acide borique se dissout. Par refroidissement, l'acide borique se dépose et on le purifie par cristallisation ; en concentrant et en refroidissant à nouveau, on extrait encore de l'acide borique, puis la solution est alors traitée pour l'extraction des chlorates.

Propriétés. — L'acide borique se présente sous la forme de cristaux incolores appartenant au système triclinique d'après Miller ⁽¹²⁵⁾, au système monoclinique d'après Kenngott ⁽¹²⁶⁾. Stolba ⁽¹²⁷⁾ donne 1,454 pour la densité des cristaux à 15° et Ditte ⁽¹⁰⁴⁾ a trouvé, aux différentes températures, les valeurs suivantes :

Température.	Densité.	Température.	Densité.
0°	1,5463	60°	1,4165
12°	1,5172	80°	1,5828
14°	1,5128		

On peut déduire de ces chiffres, pour le coefficient de dilatation de l'acide borique, entre 12° et 80°, la valeur 0,0014785.

La solubilité de l'acide borique dans l'eau a été déterminée d'abord par Brandes et Firnhaber ⁽¹²⁸⁾, puis par Ditte ⁽¹⁰⁴⁾.

1895. — ⁽¹²⁵⁾ CHENAL et DOUILHET. Brevets d'invention. Paris, n° 292 630-1899. — ⁽¹²⁴⁾ CLIFTON MOORE. Chem. Centr. Bl. (5)-4-547-1901. — ⁽¹²⁵⁾ MILLER. An. Ph. Chem. Pogg. 23-558-1851. — ⁽¹²⁶⁾ KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. 12-26-1854. — ⁽¹²⁷⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. 90-457-1863. — ⁽¹²⁸⁾ BRANDES et FIRNHABER. Ar. Apot. 7-50-1824. — ⁽¹²⁹⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig. 3-196-1885. — ⁽¹³⁰⁾ HOOPER. Pharm. J. (5)-13-258-1882. —

D'APRÈS BRANDES ET FIRNHABER		D'APRÈS DITTE	
Température.	Poids d'acide borique dissous par 1 litre d'eau.	Température.	Poids d'acide borique dissous par 1 litre d'eau.
19°	59 ^{er} , 0	0°	19 ^{er} , 47
25°	67 ^{er} , 20	12°	29 ^{er} , 20
37° . 5	79 ^{er} , 00	20°	39 ^{er} , 02
50°	98 ^{er} , 40	40°	69 ^{er} , 01
62° . 5	165 ^{er} , 40	62°	114 ^{er} , 16
75°	211 ^{er} , 50	80°	168 ^{er} , 15
87° . 5	281 ^{er} , 70	102°	201 ^{er} , 16
100°	350 ^{er} , 70		

Ditte a déduit de ses expériences une formule empirique donnant, pour une température t , la quantité Q d'acide borique dissoute par 1 litre d'eau :

$$Q = 19,4 + 0,63636 t + 0,016608 t^2 - 0,00001604 t^3.$$

D'après Ditte (*loc. cit.*), la chaleur de dissolution moléculaire de l'acide orthoborique dans l'eau à 15° est de -5186^{cal} ,7; cette valeur correspond à la formation d'une solution à peu près saturée à 15°, soit environ 1^{mol} d'acide pour 100^{mol} d'eau. La dilution de cette solution n'entraîne qu'une très faible absorption de chaleur. D'après Thomsen ⁽¹³⁰⁾, la chaleur de dissolution moléculaire de l'acide dans 800^{mol} d'eau est de -5395^{cal} , nombre assez différent de celui donné par Ditte.

L'acide borique se dissout plus facilement dans l'acide chlorhydrique étendu que dans l'eau pure, mais il ne paraît pas exister de combinaison entre les deux acides.

L'acide borique se dissout également dans l'alcool ordinaire et dans un grand nombre d'alcools : Hooper ⁽¹³⁰⁾ a trouvé que 100 gr. de glycérine de densité 1,26 dissolvent, à 0°, 20^{er}, à 20°, 28^{er}, à 50°, 44^{er}, à 100°, 75^{er} d'acide borique. L'acide borique est également soluble dans un certain nombre d'huiles essentielles (Rose) ⁽¹³¹⁾, mais l'éther ordinaire n'en dissout que des traces.

L'acide borique est entraîné par la vapeur d'eau ainsi que par celle d'alcool. D'après de Koningh ⁽¹³²⁾, les solutions étendues d'acide borique peuvent perdre par évaporation la moitié de leur eau sans entraînement d'acide borique : l'entraînement ne commence que quand la solution est presque à sec. Quand on chauffe l'acide cristallisé de façon à lui faire perdre son eau de cristallisation, la vapeur de celle-ci entraîne de 10 à 15 pour 100 d'anhydride borique. Si l'on fait passer de la vapeur d'eau à travers des tubes, contenant de l'anhydride borique, chauffés soit à 110°, soit à 150°, et que l'on condense les vapeurs, on obtient dans le premier cas des cristaux d'acide orthoborique, dans le second de l'acide métaborique (Tchijewski) ⁽¹³³⁾.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide orthoborique cristallisé, celui-ci peut être porté jusqu'à 70° sans perdre d'eau; à 100°, il

⁽¹³¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 80-262-1850. — ⁽¹³²⁾ DE KONINGH. J. Am. Chem. Soc. 19-585-1897. — ⁽¹³³⁾ TCHJEWSKI. B. Soc. Ch. (2)-42-524-1884. — ⁽¹³⁴⁾ MERZ. J. prakt. Chem.

se transforme en acide métaborique, à 160° on obtiendrait l'acide pyroborique et, au rouge, l'anhydride borique (Merz) ⁽¹³⁴⁾. Les acides méta- et pyroboriques se présentent sous forme de masses vitreuses amorphes.

Les solutions chaudes et concentrées d'acide borique dissolvent un certain nombre d'oxydes et de sulfures (Tissier) ⁽¹³⁵⁾; elles décomposent les carbonates alcalins et alcalino-terreux (Popp) ⁽¹³⁶⁾.

Caractères de l'acide borique et des borates. — Les solutions d'acide borique ne rougissent que faiblement le tournesol, elles colorent en rouge brun le papier de curcuma et la coloration passe au violet en présence de quelques gouttes d'ammoniaque. L'acide borique se dissout dans l'alcool et la solution brûle avec une flamme bordée de vert.

Un grand nombre de borates sont peu solubles dans l'eau, mais il n'en existe pas de complètement insolubles. Les borates peu solubles, tels que ceux d'argent et de mercure, sont facilement décomposables par l'eau. Ainsi une solution d'azotate d'argent qui, dans des conditions déterminées de température, donne avec une solution concentrée de borax un précipité blanc de borate d'argent, précipitera en brun si la solution de borax est étendue. Ceux qui sont très solubles, comme les borates alcalins, sont aussi décomposables, mais plus difficilement : ainsi une solution concentrée d'un borate alcalin rougit faiblement le tournesol ; mais, par addition d'une grande quantité d'eau, le tournesol passe au bleu.

Les solutions de borates alcalins absorbent l'acide sulfhydrique et l'anhydride carbonique, elles décomposent les sels ammoniacaux à l'ébullition. Tous les borates sont fusibles à une température plus ou moins élevée et se solidifient, par refroidissement, en masses ayant l'aspect d'un verre souvent coloré. Si l'on chauffe ces verres à des températures très élevées, ils se dissocient, perdent de l'anhydride borique et laissent un résidu d'oxyde cristallisé. L'acide borique des borates se caractérise le mieux par l'une des réactions suivantes : Un borate additionné d'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction nettement acide, colore en rouge le papier de curcuma. En ajoutant à de l'alcool un mélange d'un borate et d'acide sulfurique concentré, on obtient un liquide qui brûle avec une flamme verte. Enfin, en chauffant un mélange d'un borate solide avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique, on obtient un fluorure de bore qui fume fortement à l'air et communique à la flamme d'un bec de Bunsen une belle coloration verte ; cette réaction très sensible peut se faire simplement, en introduisant, dans la flamme du bec, la boucle d'un fil de platine trempée dans le mélange de borate, de fluorure et d'acide.

Applications. — Les usages de l'acide borique sont très nombreux. On l'utilise comme antiseptique, on l'emploie en céramique pour faire des vernis de faïence, qu'il empêche de se fendiller ; il entre dans la composition de certains verres tels que le strass. Il est utilisé dans l'industrie des bougies stéariques et pour la soudure des métaux.

Acide perborique. — Étard ^(136 a) a signalé un perborate de baryum $B^2 O^5 Ba$, $5 H^2 O$ dans l'action de l'acide borique sur le bioxyde de baryum hydraté. Melikoff et Pissarjewski ⁽¹³⁷⁾ ont obtenu un perborate de sodium par l'eau oxygénée sur une solution alcaline de borax. Ce perborate correspondrait à un acide $BO^3 H$ monobasique ⁽¹³⁸⁾. Jaubert ^(138 a) a préparé le perborate $BO^3 Na$, $4 H^2 O$ par l'action du peroxyde de sodium sur l'acide borique. On obtient d'abord un sel $B^4 O^8 Na^2$, $10 H^2 O$ qui se dédouble en perborate et borate.

SULFURE DE BORE $B^2 S^5 = 118,18$ (B : 18,61; S : 81,59)

Le sulfure de bore prend naissance dans un certain nombre de circonstances. La combinaison directe du bore amorphe avec la vapeur de soufre donne lieu à la formation de sulfure de bore [Berzélius ⁽⁷⁷⁾, Moissan ⁽¹³⁹⁾]; la réaction de l'acide sulfhydrique sur le bore chauffé au rouge [Wöhler et Deville ⁽¹¹⁰⁾, Moissan ⁽¹³⁹⁾] produit le même composé, lequel a été également obtenu par Fremy ⁽¹¹¹⁾ en faisant réagir la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange, chauffé au rouge, d'anhydride borique et de charbon. On l'obtient encore par l'action de l'iodure de bore sur le soufre et par l'action sur le bore soit du sulfure de carbone, soit de quelques sulfures (Moissan) ⁽¹³⁹⁾.

Parmi ces différentes réactions, celle qui convient le mieux pour la préparation du sulfure de bore pur consiste à faire agir l'acide sulfhydrique sur le bore pur; mais, pour obtenir ce composé absolument exempt soit de soufre libre, soit de pentasulfure de bore, soit d'acide borique, il faut prendre certaines précautions indiquées par H. Gautier ⁽¹⁴²⁾ : il faut employer de l'acide sulfhydrique dilué d'un assez grand volume d'hydrogène, dessécher soigneusement ce mélange gazeux, maintenir toujours le bore en excès et recevoir le sulfure dans une cloche tubulée permettant de le faire passer, sans contact avec l'atmosphère, dans un flacon où il doit être conservé.

Ses propriétés ont été surtout étudiées par Moissan ⁽¹³⁹⁾. Le sulfure de bore forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 510^0 et dont la densité est voisine de 1,55. Il est volatil sans décomposition dans un courant d'hydrogène.

L'hydrogène, même à la température du rouge blanc, ainsi que l'azote, le phosphore, le carbone et le silicium au rouge, sont sans action sur le sulfure de bore. Le sulfure de bore s'enflamme dans le chlore à froid, dans la vapeur de brome légèrement chauffée, dans l'oxygène au rouge sombre; dans ces conditions, chacun de ses éléments se transforme en chlorure, bromure ou oxyde. Le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium donnent lieu à de vives décompositions au rouge sombre, tandis que le fer, le zinc, le cuivre, le mercure et l'argent sont sans

(suppl.) 8-10-1870. — ^(136 a) ÉTARD. C. R. 91-951-1880. — ⁽¹³⁷⁾ MELIKOFF et PISSARJEWSKI. Ber. Chem. Gesell. 31-678 et 955-1898. — ⁽¹³⁸⁾ CONSTAM et BENNETT. Z. anorg. Chem. 25-265-1900. — ^(138 a) JAUBERT. C. R. 139-796-1904. — ⁽¹³⁹⁾ MOISSAN. C. R. 115-205-1892.

action. L'eau décompose violemment le sulfure de bore à la température ordinaire avec formation d'acides borique et sulfhydrique.

Pentasulfure de bore B^2S^5 . — Ce composé, qui n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté parfaite, se forme, d'après Moissan ⁽¹⁴⁵⁾, quand on fait réagir, en solutions sulfocarboniques, l'iodure de bore sur le soufre en excès. Après un certain temps, la solution laisse déposer un corps blanc cristallisé très altérable, fusible à une température beaucoup plus élevée que le sulfure de bore, mais retenant toujours de 10 à 15 pour 100 d'iode dont il est très difficile de le débarrasser.

Sulphhydrate de sulfure de bore B^2S^5, H^2S . — Ce composé s'obtient en saturant d'acide sulfhydrique une solution sulfocarbonique de bromure de bore, évaporant dans le vide la solution et faisant cristalliser le résidu soit dans le sulfure de carbone, soit dans la benzine (Stock et Blix) ⁽¹⁴⁴⁾.

Ce sont des aiguilles blanches ayant une forte odeur d'acide sulfhydrique, solubles dans la benzine et le sulfure de carbone. Chauffé en tube scellé, le sulphhydrate de sulfure de bore commence à fondre à 120° et, à 140°, forme un liquide transparent qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline blanche. A l'air sec, il perd facilement de l'acide sulfhydrique, surtout sous l'influence de la chaleur et, à 500°, laisse rapidement un résidu de sulfure de bore.

Sulfure de bore ammoniacal $B^2S^5, 6AzH^3$. — Stock et Blix ⁽¹⁴⁴⁾ l'ont obtenu en faisant évaporer de l'ammoniaque liquide au contact du composé précédent B^2S^5, H^2S . Le résidu forme des cristaux d'un jaune intense, vraisemblablement identiques au produit signalé par Moissan ⁽¹³⁹⁾ dans la réaction du sulfure de bore sur le gaz ammoniac. Cette combinaison, chauffée à 120° dans un courant d'hydrogène ou de gaz ammoniac, se transforme en sulfure d'ammonium et imidure de bore $B^2(AzH)^5$, mais cette transformation moléculaire ne se produit qu'à chaud ⁽¹⁴⁵⁾.

Chlorosulfure de bore B^2S^5, BCl^3 . — Ce composé, bien cristallisé, a été obtenu par Stock et Blix ⁽¹⁴⁴⁾ par un procédé de tout point semblable à celui qui leur a fourni le bromosulfure.

Bromosulfure de bore B^2S^5, BBr^3 . — Il s'obtient en dissolvant le sulphhydrate de sulfure de bore dans un excès de bromure de bore et évaporant ensuite dans le vide. Ce sont des cristaux incolores, fusibles au-dessus de 100° et qui, par l'action d'une température plus élevée ou par une longue ébullition avec le sulfure de carbone, se dissocient en leurs constituants, bromure et sulfure de bore.

Acides borosulfuriques. — Ces composés doubles, dont l'existence n'est pas parfaitement démontrée, auraient été obtenus dans les conditions suivantes : Merz ⁽¹⁵⁴⁾ indique l'existence d'un composé

— ⁽¹⁴⁰⁾ WÖHLER et DEVILLE. *AN. CH. PH.* (5)-52-90-1858. — ⁽¹⁴¹⁾ FREMY. *AN. CH. PH.* (5)-38-519-1853. — ⁽¹⁴²⁾ H. GAUTIER. *AN. CH. PH.* (7)-18-565-1899. — ⁽¹⁴³⁾ MOISSAN. *C. R.* 115-271-1892. — ⁽¹⁴⁴⁾ STOCK et BLIX. *Ber. Chem. Gesell.* 34-5059-1901. — ⁽¹⁴⁵⁾ STOCK et

$5B^2O^3, 2SO^4H^2$ qui se formerait en chauffant à 250° l'acide borique avec un excès d'acide sulfurique, mais dont la production échoue quelquefois; Schultz-Sellak ⁽¹⁴⁶⁾, en saturant d'anhydride borique l'acide sulfurique fumant, aurait obtenu, après un certain temps, le dépôt de cristaux de formule $B^2O^4H^2, 3SO^2$; Gustavson ⁽¹⁴⁷⁾ a décrit de son côté une combinaison $B^2O^3SO^2$; enfin, d'Arcy ⁽¹⁴⁸⁾ n'aurait pu réussir à obtenir les composés précédents, mais seulement une combinaison $BO^2H^25SO^2$.

SÉLÉNIURE DE BORE

Le séléniure de bore B^2Se^3 a été obtenu par Sabatier ⁽¹⁴⁹⁾ en dirigeant, sur du bore chauffé au rouge, soit des vapeurs de sélénium, soit un courant de gaz sélénydrique.

Le séléniure de bore est un corps jaune, très altérable à l'air humide et y répandant l'odeur irritante de l'acide sélénydrique, en même temps qu'il y a formation d'acide borique.

AZOTURE DE BORE $BAz = 25,04$ (B : 45,93; Az : 56,07)

Historique. — L'azoture de bore a été obtenu pour la première fois par Balmain ⁽¹⁵⁰⁾ en fondant de l'acide borique en présence du cyanure de potassium. L'étude qu'il fit tout d'abord de ce produit le conduisit à penser que, semblable au cyanogène, ce corps était susceptible de se combiner avec les métaux, et il donna à ce radical le nom d'*éthogène* (αἰθός, brillant) pour rappeler sa propriété de donner une lueur verdâtre lorsqu'on l'introduit dans la partie oxydante d'une flamme. Plus tard, Balmain ⁽¹⁵¹⁾ reconnut qu'il s'était trompé sur la véritable nature des soi-disant combinaisons de l'éthogène et des métaux, qu'il s'agissait dans tous les cas d'un seul et même composé, l'azoture de bore qui se formait quand on fondait l'acide borique aussi bien avec le cyanure de potassium qu'avec le cyanure de zinc ou encore un mélange de soufre et de cyanure de mercure. Enfin Wöhler ⁽¹⁵²⁾ obtint ce même composé en chauffant au rouge vif un mélange de borax et de sel ammoniac, puis établit la composition de cet azoture.

État naturel. — Warington ⁽¹⁵³⁾ admet que l'acide borique, que l'on rencontre dans certaines régions volcaniques, provient de la décomposition de l'azoture de bore, et il signale, à l'appui de cette hypothèse, la présence de traces d'azoture de bore dans certains échantillons de chlorhydrate d'ammoniaque naturel provenant de régions volcaniques.

Préparation. — Les meilleurs procédés pour obtenir l'azoture de bore paraissent être les deux suivants :

On chauffe au rouge vif, dans un creuset de platine, un mélange

Blix. Ber. Chem. Gesell. **36**-319-1905. — ⁽¹⁴⁶⁾ SCHULTZ-SELLAK. Ber. Chem. Gesell. **4**-15-1871. — ⁽¹⁴⁷⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. **6**-10-1875. — ⁽¹⁴⁸⁾ D'ARCY. J. Chem. Soc. **55**-155-1889. — ⁽¹⁴⁹⁾ SABATIER. C. R. **112**-1000-1891. — ⁽¹⁵⁰⁾ BALMAIN. Ph. Mag. (5)-**21**-270-1842; **22**-467-1845. — ⁽¹⁵¹⁾ BALMAIN. Ph. Mag. (5)-**24**-191-1844. — ⁽¹⁵²⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-70-1850. — ⁽¹⁵³⁾ WARINGTON. J. prakt. Chem. **64**-458-1855. — ⁽¹⁵⁴⁾ MARTIUS. An. Chem.

intime de une partie de borax anhydre et de deux parties de sel ammoniac : le produit de la réaction est finement pulvérisé, puis on le fait bouillir avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'acide borique, on le lave à l'eau bouillante et on le sèche (Wöhler).

On fait passer dans un tube, chauffé au rouge, du gaz ammoniac chargé de vapeurs de chlorure de bore ammoniacal 2BCl^3 , 5AzH^3 (Martius) ⁽¹²²⁾.

Indépendamment de ces deux procédés de préparation, l'azoture de bore se forme dans un grand nombre de circonstances. On l'obtient par la combinaison directe de l'azote et du bore [Wöhler et Deville ⁽²⁸⁾ Moissan ⁽¹⁶⁾], par la réaction du bore sur le gaz ammoniac ; ainsi que par celle de l'azote sur un mélange chauffé au rouge d'anhydride borique et de charbon (Wöhler et Deville) ⁽²⁸⁾ ; par calcination d'un mélange de borax et d'urée (Darmstadt) ⁽¹²³⁾ ; en chauffant à 200° la combinaison de chlorure de bore et d'éthylamine (Gustavson) ⁽⁷⁹⁾ ; en maintenant à 150° l'imidure de bore (Stock et Blix) ⁽¹⁴⁴⁾.

Propriétés. — L'azoture de bore est une poudre blanche, très légère, amorphe ou paraissant telle, même sous un grossissement de 500 diamètres. Frotté sur la peau, il se comporte comme le talc et lui donne du poli. Il est infusible et insoluble dans l'eau ; par l'action de la chaleur, il devient phosphorescent avec une teinte verdâtre.

D'après Darmstadt ⁽¹²³⁾, il peut être chauffé sans altération au contact de l'hydrogène, de l'iode, de l'oxygène, de l'anhydride carbonique, du sulfure de carbone, et le chlore ne le transforme en chlorure de bore qu'à une température extrêmement élevée. D'après Wöhler ⁽¹⁵²⁾, lorsqu'on le chauffe soit avec de la vapeur d'eau, soit avec de l'eau, en tubes scellés à 200° , ou encore si on le fond avec de la potasse, il se transforme en ammoniac et acide borique. L'acide sulfurique concentré ne l'attaque que très difficilement et, quant à l'acide fluorhydrique, il le dissout lentement en donnant naissance à de l'hydrofluoborate d'ammoniaque BF^3AzH^4 . La fusion avec le carbonate de potassium le transforme en un mélange de borate et de cyanate qui peut être accompagné de cyanure de potassium si l'azoture de bore se trouve en excès. Enfin, les oxydes de plomb, de cuivre et de mercure sont réduits par l'azoture de bore avec formation de bioxyde d'azote ou d'anhydride azoteux.

D'après Stock et Blix ⁽¹⁴⁴⁾, l'azoture de bore existerait sous deux modifications, et la seconde, obtenue par décomposition de l'imidure de bore, aurait une tendance beaucoup plus grande que la première à entrer en réaction ; ainsi, sous cette variété, l'eau chaude et les solutions alcalines le décomposeraient facilement avec dégagement d'ammoniac, mais une courte calcination amènerait le passage à la variété indifférente.

Amidure de bore $\text{B}(\text{AzH}^2)^3$. — Cet amidure, qui n'a pas été isolé à l'état de pureté, paraît se former, d'après Joannis ⁽⁸⁵⁾, dans la réaction du gaz ammoniac sur le chlorure de bore à basse température :

il est accompagné de chlorhydrate d'ammoniaque dont on ne peut le débarrasser que très incomplètement par des lavages au gaz ammoniac liquéfié.

Imidure de bore $B^2(AzH)^2$. — Ce composé a été obtenu par Stock et Blix⁽¹⁴⁴⁾ en chauffant longtemps, à 115° - 120° , dans un courant d'hydrogène ou de gaz ammoniac sec, la combinaison de sulfure de bore et d'ammoniac $B^2S^3, 6AzH^3$; il se forme simultanément du sulfhydrate d'ammoniaque. Il a été reproduit, par Joannis⁽¹⁴⁵⁾, par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de bore et séparation ultérieure du chlorhydrate d'ammoniaque au moyen du gaz ammoniac liquéfié dans lequel l'imidure de bore est presque insoluble.

L'imidure de bore forme une masse spongieuse, blanche, insoluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Soumis à l'action de la chaleur, il commence, vers 125° - 150° , à laisser dégager de l'ammoniac et, à une température un peu plus élevée, il se décompose complètement en ammoniac et azoture de bore. Fortement chauffé avec de l'eau, l'imidure de bore donne de l'acide borique et de l'ammoniac. L'imidure de bore se combine au gaz chlorhydrique pour former le composé blanc $B^2(AzH)^2, 5HCl$, insoluble dans les dissolvants organiques, détruit par l'eau et décomposable par la chaleur en azoture de bore, acide chlorhydrique et chlorhydrate d'ammoniaque (Stock et Blix)⁽¹⁴⁴⁾.

Phosphures de bore. — L'existence de combinaisons du phosphore et du bore a été signalée pour la première fois par Moissan⁽¹⁵⁶⁾; ces composés ont été préparés presque simultanément par Besson⁽¹⁵⁷⁾ et Moissan⁽¹⁵⁸⁾, mais leur composition n'a été définitivement fixée qu'après les recherches de Moissan⁽¹⁵⁸⁾.

Phosphure de bore PB. — La méthode de Moissan, pour préparer ce composé, consiste à partir du phosphoiodure PBI^2 et à éliminer l'iode de ce dernier au moyen de différents corps, tels que le phosphore, l'argent en poudre, le mercure ou, de préférence, par l'hydrogène. Le phosphoiodure de bore est chauffé dans un tube de verre, à une température de 450° - 500° , et soumis, dans ces conditions, à l'action d'un courant d'hydrogène.

Le même phosphure de bore se forme, d'après Besson, par décomposition pyrogénée de la combinaison du bromure de bore avec le phosphure d'hydrogène BBr^3, PH^3 .

Ce phosphure de bore est une poudre très légère, amorphe, de couleur marron, insoluble dans tous les dissolvants minéraux ou organiques. Il s'enflamme dans le chlore à froid en donnant des chlorures de bore et de phosphore. L'attaque par le brome n'a lieu que sous l'influence d'une légère élévation de température. Quant à l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, ils sont absolument sans action, même à la température du rouge. Dans l'oxygène, le phosphure de bore s'enflamme vers 200° et s'y

⁽¹⁵⁶⁾ MOISSAN. C. R. 112-717; 113-19-1891. — ⁽¹⁵⁷⁾ BESSON. C. R. 113-78 et 772-1891. — ⁽¹⁵⁸⁾ MOISSAN. C. R. 113-726 et 787-1891. — ⁽¹⁵⁹⁾ MOISSAN. C. R. 113-624-1891. — ⁽¹⁶⁰⁾ Vo-

transforme en anhydrides phosphorique et borique; avec la vapeur de soufre, il y a formation de sulfures de phosphore et de bore. Un certain nombre de métaux, tels que le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le cuivre, l'argent, le platine l'attaquent à une température plus ou moins élevée. Enfin, le phosphure de bore est très vivement oxydé par l'acide azotique monohydraté et les nitrates alcalins en fusion.

Sous-phosphure de bore P^2B^2 . — Le phosphure de bore, chauffé à 1000° dans un courant d'hydrogène sec, se transforme en sous-phosphure (Moissan) ⁽¹⁵⁸⁾. Le sous-phosphure est d'un brun plus clair que le phosphure, insoluble comme lui dans tous les dissolvants. Il se distingue du phosphure en ce qu'il ne s'enflamme à froid, ni dans le chlore, ni dans l'acide azotique monohydraté et, d'une manière générale, par une stabilité beaucoup plus grande vis-à-vis des différents réactifs.

Phosphiodure de bore PBI^2 . — Ce composé, découvert par Moissan ⁽¹⁵⁹⁾, s'obtient par la réaction du phosphore sur l'iodure de bore, tous deux en solution sulfocarbonique. L'iodure de phosphore formé simultanément est éliminé par des lavages au sulfure de carbone effectués dans une atmosphère de gaz carbonique sec.

C'est une poudre d'un rouge foncé, fusible, dans le vide, entre 190° et 200° ; à une température un peu plus élevée, il se sublime en cristaux rouges. Il est vivement attaqué par le chlore, par l'oxygène, par un certain nombre de métaux; il est très altérable par l'eau qui le transforme en un mélange assez complexe de différents corps où l'on reconnaît cependant la présence des acides iodhydrique, phosphoreux et borique.

Phosphiodure de bore PBI . — Cet autre composé s'obtient en soumettant le précédent à l'action de l'hydrogène à la température de 160° qu'il convient de ne pas dépasser pour ne pas former de phosphure de bore PB . Il est sublimable (Moissan) dans le vide, sans fusion préalable, et fournit des cristaux jaune orangé; ses autres propriétés sont très voisines de celles du phosphiodure PBI^2 .

Acide phosphoborique PBO^4 . — Cet acide a été signalé pour la première fois par Vogel ⁽¹⁶⁰⁾ qui l'obtenait par l'action de l'acide borique cristallisé sur une solution bouillante d'acide phosphorique pur. Il se forme aussi, d'après Gustavson ⁽⁸⁷⁾, soit en faisant fondre l'anhydride borique en présence d'anhydride phosphorique, soit par la réaction de l'anhydride borique sur le pentachlorure ou l'oxychlorure de phosphore et, d'après Meyer ⁽¹⁶¹⁾, en évaporant à sec un mélange de solutions d'acides borique et phosphorique et faisant fondre le résidu. D'après Vogel (*loc. cit.*) l'acide phosphoborique est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, inattaquable par celle-ci, même à l'ébullition; les acides concentrés sont également sans action et les alcalis seuls le dissolvent.

HENRI GAUTIER,

Professeur à l'École supérieure de pharmacie
de l'Université de Paris.

CARBONE $C = 12$

Généralités. — Le carbone est un élément qui se rencontre soit dans la nature, soit dans les produits de l'industrie sous des formes très diverses. Le noir de fumée, le graphite, le charbon de sucre, le charbon de bois, les diverses variétés de diamant, sont du carbone. Les caractères extérieurs et les propriétés physiques de ces différents corps présentent de tels contrastes qu'ils ne peuvent être d'aucun secours pour établir leur définition. La plupart de leurs propriétés chimiques ne sont pas identiques, mais un caractère va les rapprocher les uns des autres : ils brûlent tous dans l'oxygène en fournissant, pour 12 gr. de matière brûlée, 44 gr. d'anhydride carbonique. Cette réaction doit être choisie pour caractériser le corps simple.

Nous donnerons donc le nom de carbone à toute substance dont 12 gr. sont susceptibles de brûler dans l'oxygène en produisant 44 gr. d'anhydride carbonique.

On rencontre dans la nature quelques échantillons de diamant ou de graphite satisfaisant à cette condition, mais le plus souvent les variétés de carbone sont impures et renferment diverses substances minérales. Les anthracites, les lignites, certains graphites contiennent de l'hydrogène en proportions très variables. Le carbone, à l'état de combinaisons hydrogénées, nous donne les pétroles, les bitumes, les gaz combustibles (grisou, gaz des marais). Uni à l'hydrogène, à l'oxygène et à une quantité variable de matières minérales, il forme la houille. Combiné à l'oxygène, il donne l'anhydride carbonique, dont la présence est constante dans l'atmosphère et provient de causes diverses : respiration des animaux et des végétaux, émanations volcaniques, combustions vives et combustions lentes des produits carbonés. Cet anhydride carbonique va se trouver en grande quantité dans les gaz retirés du sol, nous le rencontrerons dans les eaux courantes et dans la mer. A l'état de combinaisons avec les oxydes métalliques, ce même composé nous fournit un certain nombre de minéraux importants tels que les divers calcaires, les carbonates alcalino-terreux, les carbonates de magnésium, de manganèse et de fer.

Dans les premières périodes géologiques des astres, il est vraisemblable que le carbone existait à l'état de carbures métalliques. Puis dans des périodes plus rapprochées, c'est le composé oxygéné, l'acide carbonique qui devient important et enfin, lorsque la température est suffisamment abaissée pour que la vie soit possible, le règne végétal et le

⁽¹⁾ BOUTAN. Le Diamant. Encyclopédie chimique. Paris 8-1886. — ⁽²⁾ CHAPER. C. R. 98-115-1884. — ⁽³⁾ MEDLICOTT. Geol. survey Mem. 2. 4-1860. — ^(3 a) HORNERS et LÉONHARDS. Jahrb.

règne animal ne peuvent se laisser produire qu'en utilisant les multiples transformations des composés du carbone.

Dès lors l'anhydride carbonique joue un rôle considérable dans les échanges du règne minéral, du règne végétal et du règne animal. La mer devient le grand réservoir de l'acide carbonique gazeux et, le plus souvent, les végétaux préparent l'élaboration des composés mis en œuvre par le règne animal. Pas un tissu, pas une cellule vivante ne se formeront sans composés carbonés. L'importance des composés du carbone est devenue si grande que leur étude a formé un chapitre de notre science d'une incomparable grandeur, la chimie organique.

Toutes les variétés de carbone peuvent être divisées en trois groupes bien nets : les diamants, les graphites et les carbones amorphes.

DIAMANTS

Etat naturel. — La découverte du diamant remonte à la plus haute antiquité, mais jusqu'au commencement du dix-huitième siècle, il provenait uniquement des mines de l'Inde. Boutan ⁽¹⁾, dans son remarquable ouvrage sur le diamant, a réuni un grand nombre de documents concernant les gisements de ce précieux minéral.

Les gisements de l'Inde occupent trois régions distinctes. Un premier groupe de mines est situé dans le voisinage de la rivière Kistna dans le Nisam, avec quelques gites plus au sud, dépendant de la province de Madras. Dans les provinces centrales entre les rivières de Godavari et de Mahanadi, et notamment dans la région de Sambalpur, on rencontre un second ensemble de gites diamantifères auquel on peut adjoindre les mines de Waigararh et celles plus éloignées du Chutia Nagpur, situées sur la rive gauche du Mahanadi dans le sud du Bengale. Enfin le troisième groupe occupe la région du Bundelkhand aux environs de la ville de Panna. Tous ces gisements paraissent être d'origine sédimentaire. Les uns sont formés par les alluvions de rivières dans lesquelles le diamant est charrié, dans la saison des crues, d'autres proviennent de dépôts plus anciens souvent superficiels. Le diamant se rencontre donc presque toujours entièrement isolé au milieu de minéraux entraînés comme lui sous l'action des eaux, rarement il a pu être retrouvé au sein de sa gangue primitive. Chaper ⁽²⁾, dans un voyage aux mines du district de Bellary, a constaté la présence du diamant dans une pegmatite à orthose rose, contenant de l'épidote, de l'oligoclase et du microcline. D'autre part Medicott ⁽³⁾ rapporte que les mineurs des environs de Panna affirment avoir trouvé des diamants dans l'intérieur de cailloux paraissant provenir des grès de Semri ou de Banaganpilly.

Après les mines de l'Inde se placent, au point de vue chronologique, celles de Bornéo ^(3 a). Ici encore le diamant se rencontre dans le lit des

f. Min. 8-1858. — ⁽⁴⁾ DERNY. Am. J. Sc. (5)-23-97-1882; 24-54-1882. — ⁽⁵⁾ DE BOVET. An. Min. (8)-3-85 et 125-1885; 5-465-1884; 7-450-1885. — ⁽⁶⁾ GORCEIX. C. R. 93-981-1881; B. Soc.

ruisseaux et des rivières ou dans des alluvions anciennes au pied des montagnes. Les gisements se trouvent à l'ouest et au sud-est de l'île. Leur exploitation paraît remonter à l'époque de la colonisation de Bornéo par les Malais.

La découverte du diamant au Brésil date de la première moitié du dix-huitième siècle. Les gisements les plus anciennement connus et aussi les plus importants sont ceux de Diamantina (Minas Geraes). Des centres importants d'exploitation existent aussi dans la province de Bahia. En outre, le diamant a été rencontré dans les provinces de Goyaz, de Parana, de Saint-Paul et de Mato-Grosso. Ces différents gisements ont été décrits par de nombreux auteurs parmi lesquels nous citerons plus particulièrement Derby⁽⁴⁾, De Bovet⁽⁵⁾ et Gorceix⁽⁶⁾. A Diamantina, le diamant se trouve sur un vaste plateau à 1100 et 1200 mètres d'altitude, ainsi que dans les ruisseaux voisins. Il est accompagné par un grand nombre de minéraux parmi lesquels existent, constamment, les trois variétés d'oxyde de titane (rutile, anatase, brookite et arkansite), le fer titané, le fer oligiste ordinaire et octaédrique, le fer magnétique, et plus de trente espèces minérales, différentes et en particulier le graphite [Damour⁽⁷⁾, Gorceix⁽⁸⁾, Derby⁽⁴⁾, Döll⁽⁹⁾, Hussak⁽⁹⁾], réunis en une sorte de gravier plus ou moins roulé. Ce gravier, mélangé d'une terre rouge, forme dans les gisements de plateaux des couches horizontales souvent intercalées entre deux couches d'argile rouge. Dans les gisements de rivière le diamant se trouve au fond de l'eau à des profondeurs variables, accompagné de diverses espèces minérales citées plus haut, les plus légères y prédominant. Au-dessus, des sables stériles, puis des blocs de rocher les recouvrent. Il se produit parfois, dans les points tourbillonnants des rivières, un véritable centre d'enrichissement du minerai. Les eaux, entraînant dans leur mouvement les cailloux, en produisent la fragmentation et l'élimination alors que les diamants s'accumulent dans ces marmites de géants torrentielles.

Tous les gisements diamantifères du Brésil présentent entre eux de grandes ressemblances et le diamant s'y trouve presque uniquement dans des alluvions. Gorceix⁽¹⁰⁾ a cependant rencontré des diamants en place dans des micas quartzeux du Brésil.

En 1829, la présence du diamant fut signalée dans l'Oural^(11 à 14), mais le nombre de pierres trouvées fut toujours restreint et l'authenticité même des gisements fut mise en doute.

Des diamants furent rencontrés pour la première fois en Australie en 1852, dans des sables de plusieurs gîtes aurifères⁽¹⁵⁾. Phipson⁽¹⁶⁾, en 1867, reconnut de petits diamants microscopiques dans les sables de

Geol. 10-135-1882; Neues Jahrb. Min. 11-1881-1885-84. — (7) DAMOUR. B. Soc. Geol. 13-542-1855-56. — (8) DÖLL. Jahresb. 1401-1880. — (9) HUSSAK. J. Chem. Soc. 76-494-1899. — (10) GORCEIX. Revue scientifique. (5)-3-555-1882; C. R. 105-1139-1887. — (11) HUMBOLDT. An. Ph. Chem. Pogg. 31-608-1854. — (12) BERZÉLIUS. Jahresb. Berzelius 15-215-1855. — (13) G. ROSE. Ber. Chem. Gesell. 4-905-1871. — (14) CHAPER. B. Soc. Geol. 8-1879. — (15) DANA. Am. J. Sc. (2)-15-455-1855. — (16) PHIPSON. C. R. 64-87-1867. — (17) CLARKE.

Freemantle, et à la même époque furent signalés des gisements assez importants dans la Nouvelle-Galles du Sud^(17 à 21).

L'importante découverte des gisements du sud-africain fut faite également en 1867⁽²¹⁾. Les premiers diamants provenaient des bords du Vaal et, en 1869, près de deux mille blancs étaient occupés à la recherche de ce précieux minéral.

En 1870, un mineur du Vaal, de passage à la ferme de Voornitzicht, reconnu, entre les mains des enfants du fermier, un grand nombre de petits diamants qu'ils avaient ramassés dans les environs. Peu à peu cette histoire se répandit et une nuée de mineurs envahirent rapidement les terres du fermier boer. Les diamants y furent rencontrés en abondance, ce fut la première des mines de l'intérieur, précisément celle de *Du Toit's Pan* près de laquelle un an après s'élevait une véritable ville. Des recherches furent poursuivies de tous côtés et l'on découvrit successivement les mines de *Bultfontein*, d'*Old de Beer's*, de *Kimberley*, puis de *Jagersfontein* et *Cofffontein*.

Les mines des bords du Vaal et de l'Orange ou *river diggings* sont des mines d'alluvions, mais celles de l'intérieur des terres ou *dry diggins* ne ressemblent à aucun des autres gisements^(22 à 27). Elles sont d'origine éruptive, et constituées par de grands puits verticaux dont l'ouverture a la forme d'une ellipse ou d'un cercle d'un diamètre variant de 20 à 450 mètres, mais mesurant le plus souvent 200 à 300 mètres. Elles se terminaient, avant l'exploitation, par une sorte de monticule de quelques mètres de hauteur désigné sous le nom de *kopje*. Boutan⁽⁴⁾ compare la croûte terrestre en ce point à une tôle ou mieux à une série de feuilles de tôle superposées pour tenir compte des variétés de terrains qui la composent, et les cheminées diamantifères à autant de rivets qui les traversent. Ces puits verticaux ou cheminées sont remplis d'une brèche serpentineuse désignée sous le nom de *blue ground*, dans laquelle se rencontre le diamant. Au point d'affleurement le *blue* était recouvert de roche plus ou moins altérée. Cette brèche, qui cimenté en quelque sorte les diamants et les nombreuses espèces minérales qui les accompagnent, contient à Kimberley, selon Maskelyne, pour 100 parties : 59,752 de silice, 24,419 de magnésie, 10,162 de chaux, 9,690 de protoxyde de fer, 2,509 d'alumine, 6,556 d'acide carbonique et 7,547 d'eau. Dans certaines roches, la proportion de carbonate de calcium est beaucoup plus grande, elle atteint 60 pour 100 à Bultfontein.

Chem. N. 24-16-40-64 et 78-1871. — ⁽¹⁸⁾ SILLIMAN. Chem. N. 27-212-1875. — ⁽¹⁹⁾ LIVERSIDGE. Jahresh. 1827-1885. — ⁽²⁰⁾ FRIEDEL. B. Soc. Min. 9-64-1880. — ⁽²¹⁾ MILNE CURRIE. J. Proc. Roy. Soc. N. S. W. 30-214-1896-97. — ⁽²²⁾ JACOBS et CHATRIAN. Le Diamant. Paris. Masson, 1884. — ⁽²³⁾ ADLER. Neues Jahrb., 1870. — ⁽²⁴⁾ SHAW. Am. J. Sc. (5)-4-69-1871. — ⁽²⁵⁾ KOBELL. Jahresh. 1080-1872. — ⁽²⁶⁾ GRÖGER. Jahresh. 1157-1875. — ⁽²⁷⁾ COHEN. Neues Jahrb., 1875-1881. — ⁽²⁸⁾ DESDERMAINE-HEGON. C. R. 77-945-1875. — ⁽²⁹⁾ DENN. Quart. J. Geol. Soc. Lond. 1874-1877 et 1881. — ⁽³⁰⁾ MASKELYNE et FLIGHT. Quart. J. Geol. Soc. Lond. 1874. — ⁽³¹⁾ CHAPER. B. Soc. Min. 2-105-1879. — ⁽³²⁾ ROORDA SMITH. Ar. néerl. 15-61-1880: Jahresh. 1400-1880. — ⁽³³⁾ COHEN. Jahresh des Vereins f. Erdk. 1882. — ⁽³⁴⁾ MOULLE. An. Min. (8)-7-195-1885. — ⁽³⁵⁾ WINKLENER. Chem. Centr. Bl. 192-188. — ⁽³⁶⁾ KNOP. Chem. Centr.

Des analyses plus récentes des gangues diamantifères sud-africaines ont été faites par De Launay⁽⁸⁸⁾ qui les a résumées dans le tableau ci-dessous.

N°	SILICE	ALUMINE	POTASSE	SOUDE	OXIDE DE FER	MAGNÉSIE	CHAUX	PERTE AU FEU	TOTAL
1 a.	49,50	18,40	1,48	4,65	15,10	5,25	2,24	5,25	99,85
1 b.	46,60	16,90	0,65	4,67	11,60	9,55	2,87	7,12	99,74
2	47,00	16,60	0,46	3,00	11, »	9,80	11,58	1,80	101,15
3	40,30	9,45	0,90	1,95	7,50	21,20	5,48	16, »	100,56
4	27,00	6,75	0,61		9,60	27,70	11,20	16,50	99,16

N° 1 a. — Type hard-rock. — Roche amygdaloïde gris verdâtre, avec amandes de chlorite compacte, de quartz et pyrite et même roche sans amandes recueillie sur les bords du Vaal.

N° 1 b. — Type hard-rock. — Roche gris bleuâtre assez homogène avec quelques amandes formant la coulée inférieure de la mine de Kimberley.

N° 2. — Type qualifié basalte de Kimberley. — Moyenne de deux échantillons pris à 35 pieds de profondeur dans le puits Victoria à Kimberley.

N° 3. — Brèche diamantifère, blue-ground de Kimberley. L'analyse montre des traces de manganèse.

N° 4. — Type snake. — Veine recoupant la roche diamantifère et qualifiée autrefois de porphyre ou de wackite avec périclote et mica noir. La roche est magnétique et contient du calcaire.

Les espèces minérales qui accompagnent le diamant dans ces roches sont très nombreuses, leur détermination a été faite par divers auteurs^(38 à 41). Stanislas Meunier⁽⁴²⁻⁴⁵⁾ en a reconnu plus de quatre-vingts parmi lesquels le grenat, le fer titané et la magnétite sont les plus abondants, mais tous ces minéraux ne forment guère que les quatre millièmes de la brèche serpentineuse dans laquelle le diamant n'entre que pour 0 gr 1 à 0 gr 5 par mètre cube.

Antérieurement à la découverte des mines de l'Afrique australe, la présence du diamant avait déjà été signalée dans quelques régions de l'Amérique du Nord⁽⁴¹⁻⁴³⁾. Depuis, ce minéral a été rencontré dans quelques laveries d'or [Caroline du Nord⁽⁴⁶⁾, Virginie⁽⁴⁷⁾, Wisconsin⁽⁴⁸⁾, Californie⁽⁴⁹⁾], mais toujours en très faible quantité.

Mais le diamant n'est pas seulement un minéral terrestre, l'examen de quelques météorites est venu démontrer son existence dans d'autres

Bl. 875-1801. — ⁽³⁷⁾ BOKNEY. Proc. Roy. Soc. 65-225-1899. — ⁽³⁸⁾ HOCHSTETTER. Jahresh. 1129-1871. — ⁽³⁹⁾ GEINITZ. Jahresh. 1150-1871. — ⁽⁴⁰⁾ COHEN. Neues Jahrb. 1877 et 1879. — ⁽⁴¹⁾ LEWIS. Chem. N. 56-153-1887. — ⁽⁴²⁾ STANISLAS MEUNIER. C. R. 84-250-1877. — ⁽⁴³⁾ DAUBRÉE. C. R. 84-1124 et 1277-1877. — ⁽⁴⁴⁾ PATTERSON. Am. J. Sc. (2)-8-294-1849. — ⁽⁴⁵⁾ SILLIMAN. Chem. N. 27-212-1875. — ⁽⁴⁶⁾ KENTZ. Chem. Centr. Bl. 415-1888. — ⁽⁴⁷⁾ KENTZ. Chem. Centr. Bl. 900-1895. — ⁽⁴⁸⁾ KENTZ. Chem. Centr. Bl. 915-1892. — ⁽⁴⁹⁾ BURKART. Jahresh. 1150-1871. — ⁽⁵⁰⁾ DAUBRÉE. C. R. 110-18-1890. — ⁽⁵¹⁾ G. ROSE.

planètes. Daubrée⁽⁵⁰⁾ mentionne qu'en 1846 Partsch et Haidinger avaient observé, dans le fer météorique de Mangoura en Hongrie, plus connu sous le nom de fer d'Arva, dénomination du comté, du graphite sous une forme cristalline, appartenant au système cubique. Gustave Rose⁽⁵¹⁾ y reconnut une forme holoédrique, celle du cube portant des pyramides sur ses faces. Il pensa que ces cristaux devaient provenir de la transformation de cristaux de diamants.

Le même fait fut observé en 1888 par Fletcher dans des fers météoriques ou holosidères de deux autres provenances. Peu après. Brézina⁽⁵²⁾, dans un nouvel examen de la météorite d'Arva, isolait des cubes de graphite de 2^{mm},5 de côté. Ces intéressantes observations permettaient de concevoir l'existence probable du diamant dans ce milieu avant sa transformation en graphite *in situ*. L'étude de la météorite de Novo-Urei (gouvernement de Penza, Russie), faite par Jerofeieff et Latschinoff⁽⁵³⁾, leur fit découvrir, dans le résidu charbonneux de cette dernière, une poussière fine, ayant la dureté du diamant et se transformant en anhydride carbonique par combustion dans l'oxygène. Ce fait a été vérifié plus tard par Moissan sur un échantillon adressé par Jerofeieff et Latschinoff au Muséum d'histoire naturelle de Paris. D'autre part Weinschenk⁽⁵⁴⁾ reconnut, dans le fer d'Arva, de petits grains transparents, incolores, rayant facilement une face polie de rubis, d'une densité de 5,1 et fournissant, par combustion, une quantité d'anhydride carbonique correspondant à 95,4 de carbone pour 100 de leur poids. Cet auteur admit la présence du diamant dans cette météorite. Cependant Berthelot ne put de son côté retrouver le diamant dans le fer d'Arva. Le doute planait donc sur cette intéressante question de la présence du diamant dans les météorites.

En 1891, la découverte d'un fer météorique* dans l'Arizona près de Cañon Diablo réalisée par Foote⁽⁵⁵⁾ a permis de résoudre définitivement ce problème. Ce fer examiné par le professeur Kœnig présentait des parties très dures contre lesquelles les meules d'émeri s'usaient rapidement. Mallard⁽⁵⁶⁾ (1892) put constater, sur une surface polie, des cavités contenant des grains noirâtres de 0^{mm},5 à 1 millimètre de diamètre rayant le corindon et même des clivages de diamant blanc. Il les considéra comme du diamant noir.

Peu après, Friedel⁽⁵⁷⁾ réussit à isoler une quantité suffisante de cette matière noire, pour en faire l'analyse et en déterminer la densité qui fut trouvée égale à 5,5.

Beschreibung und Entstehung der Meteoriten 40-1864. — ⁽⁵²⁾ BRÉZINA. Z. Kryst. 20-292-1892. — ⁽⁵³⁾ JEROFEIEFF et LATSCHINOFF. Z. Kryst. 15-550-1888-89 et Verhandlungen der russisch-kaiserliche mineralogische gesellschaft. 24. Saint-Petersbourg. 1888. — ⁽⁵⁴⁾ WEINSCHENK. Z. Kryst. 20-291-1892. — ^(54 a) E. COHEN. Meteoritenkunde-Stuttgart. 1894 et 1905. — ⁽⁵⁵⁾ FOOTE. Chem. Centr. Bl. 756-1892. — ⁽⁵⁶⁾ MALLARD. C. R. 114-812-1892. — ⁽⁵⁷⁾ FRIEDEL.

* Ce fer de Cañon Diablo a été regardé par certains géologues comme une météorite, et par d'autres comme un fer terrestre analogue au fer d'Ovifak découvert au Groenland par Nordenskiöld ^(54 a).

Enfin Moissan⁽⁵⁸⁾, en dissolvant un fragment de cette même météorite qui présentait un pointement très dur, rayant une meule d'acier, trouva, à côté du diamant noir, des diamants transparents. Ces derniers étaient au nombre de deux : le plus gros mesurait 0^{mm},7 sur 0^{mm},5, il possédait une teinte jaune et une surface rugueuse ; il tombait dans l'iode de méthylène, et brûlait au rouge dans l'oxygène en laissant une cendre ocreuse, très légère, qui avait conservé la forme du fragment (fig. 1). Moissan fit en outre l'analyse de cette météorite et constata qu'elle présentait une grande hétérogénéité. Elle contient de 91 à 95 pour 100 de fer et 1 à 7 pour 100 de nickel, et des quantités très variables de phosphore, de soufre, de carbone et de silicium. En outre, il existe, à côté des parties de couleur foncée où se trouve le diamant, deux variétés de carbone amorphe, l'une très légère en poussière impalpable, l'autre en fragments très minces, rubanés, de couleur marron au microscope, paraissant déchiquetés. Cette dernière variété se rencontre également, ainsi que nous le verrons plus loin, dans la gangue ferrifère des diamants de synthèse.

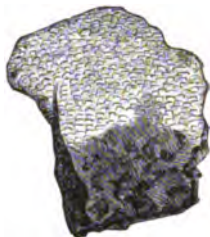


Fig. 1.

Récemment Moissan a repris l'étude d'un échantillon de cette météorite de Cañon Diablo pesant 185^{kg} et, après l'avoir fait scier, il a reconnu que ce bloc (fig. 2) renfermait des nodules (fig. 3) riches en sulfure de

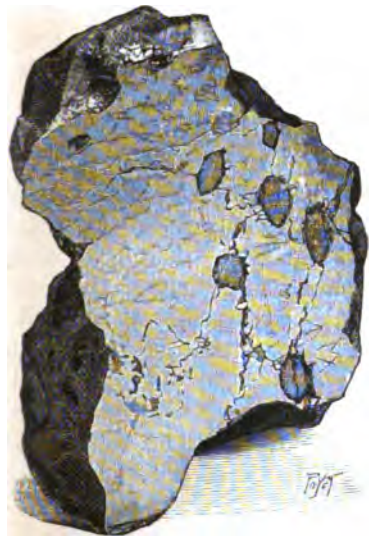


Fig. 2.



Fig. 3.

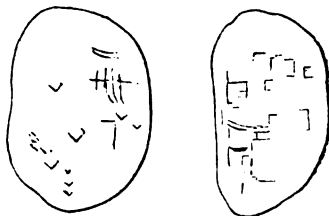


Fig. 4.

fer, du siliciure de carbone, du graphite, du diamant noir, du diamant transparent en forme de gouttes (fig. 4), des octaèdres microscopiques à arrêtes arrondies et des diamants à crapauds^(58a).

C. R. 115-1057-1892 ; 116-290-1895. — (58) MOISSAN. C. R. 116-288-1895. — (58a) MOIS-

Le diamant fut encore retrouvé et caractérisé par sa dureté dans un autre fragment de la météorite de Cañon Diablo par Kunz et Huntington⁽⁵⁹⁾, mais de nombreux échantillons ne contiennent ni diamants noirs ni diamants transparents.

Historique. — Le diamant paraît avoir été connu dans l'Inde dès la plus haute antiquité. Mais il ne fit son apparition en Occident que beaucoup plus tard. Pline peut être considéré comme l'un des premiers écrivains qui en firent mention. La nature du diamant resta longtemps mystérieuse. Sa transparence, sa belle limpidité, sa dureté, son inaltérabilité, le faisaient regarder comme ce que la nature pouvait produire de plus parfait et on lui attribuait une foule de vertus surnaturelles. En 1694 et 1695, le grand-duc de Toscane Cosme III fit faire des expériences à Florence, par Averani, précepteur de son fils et Targioni, de l'Académie del Cimento⁽⁶⁰⁾. Le diamant, étant soumis à l'action de la chaleur d'un miroir ardent, fut détruit, comme volatilisé. Une expérience du même ordre et qui conduisit au même résultat fut répétée plus tard par François I^{er}, empereur d'Autriche, à l'aide du feu des fourneaux⁽⁶¹⁾. En 1704, Newton⁽⁶¹⁾, dans son *Optique*, s'occupant des relations qui existent entre la puissance réfractive des corps et leur densité, fut conduit à émettre l'opinion que le diamant devait être combustible. En 1771 seulement, de nouvelles recherches furent entreprises par Darcet⁽⁶²⁾. Il exposa, à la température d'un four à porcelaine, des diamants placés dans des boules de pâte à porcelaine. Tous disparurent sans laisser de traces, à l'exception d'une seule pierre de nature douteuse. Cette expérience fit grand bruit et peu après Macquer⁽⁶³⁾ la reprit sous une forme plus démonstrative. Il la décrit en ces termes :

« Comme nous n'avions que ce seul diamant (il s'agissait d'un très beau diamant taillé en brillant, remis à Macquer par Godefroi de Ville-taneuse), et que le principal objet de l'expérience était d'en voir la destruction avec les circonstances que nous pourrions observer, sachant d'ailleurs, par les expériences de M. Darcet, qu'il ne fallait point pour cela un feu très violent, je n'avais mis qu'un tuyau de deux pieds à mon fourneau, en sorte que le degré de feu n'excédait pas beaucoup celui qui est nécessaire pour fondre le cuivre rouge. Après que le diamant eut éprouvé cette chaleur pendant vingt minutes, j'ouvris la porte du moufle, je tirai la capsule sur le devant, et j'exposai le diamant à la vue des spectateurs; tout le monde remarqua qu'il était d'un rouge plus ardent et plus lumineux que la capsule; j'observai et je fis remarquer aussi qu'il paraissait plus gros qu'avant d'avoir été chauffé et cette singularité m'ayant engagé à l'examiner de plus près, je vis très distinctement qu'il était tout enveloppé d'une petite flamme légère et comme phosphorique, que je me hâtai de faire voir à ceux qui étaient le plus à

SAN. C. R. 139-773-1904. — (59) KUNZ et HUNTINGTON. *Am. J. Sc.* (5) 46-470-1893. — (60) AVERANI et TARGIONI. *Dict. Macquer* 1-502-1789. — (61) NEWTON. *Optique*, 1704. — (62) DAR CET. *Dict. Macquer* I-502-1789. — (63) MACQUER. *Dict. Macquer* 1-504-1789. — (64) LAVOISIER. *Œuvres*

ma portée et singulièrement à MM. Darcet et Rouelle. Ces deux excellents observateurs et quelques autres de la compagnie parurent très convaincus de la réalité de ce phénomène, d'autant plus intéressant qu'il était observé pour la première fois et capable de donner de nouvelles lumières sur la nature du diamant et sur la cause de sa destructibilité. La capsule fut repoussée aussitôt au fond du moufle dont la porte fut fermée. Cette fois-ci, n'imaginant pas que le diamant pût être détruit en si peu de temps et pour être plus à portée d'y observer une diminution sensible, je le laissai pendant trente minutes, mais l'événement m'a prouvé que c'était trop, car, après ce temps, ayant examiné de nouveau la capsule, nous vîmes tous, avec surprise, que le diamant avait entièrement disparu et qu'il n'en restait plus le moindre vestige. »

La combustibilité du diamant semblait donc bien établie; cependant quelques joailliers étaient réfractaires à cette idée et prétendaient que le diamant devait résister au feu le plus violent s'il se trouvait convenablement protégé. L'un d'entre eux, Le Blanc, entoura un diamant d'une pâte de craie et de charbon, et plaçant le tout dans un creuset fermé et luté avec le sable terreux des fondeurs, exposa le creuset à un feu intense pendant trois heures, mais il ne retrouva plus le diamant; par contre, un autre joaillier, Maillard, entoura trois diamants de poudre de charbon dans le fourneau d'une pipe en terre qui servait de creuset et était fermée avec une plaque de fer bien lutée; l'ensemble fut placé dans un autre creuset garni de craie et bien enduit de sable des fondeurs. On chauffa deux heures à un feu très violent dans un fourneau prêté par Macquer. Après ce temps, le creuset fut retiré, il ne formait plus qu'une masse vitreuse. Après refroidissement, Maillard retrouva ses diamants à la grande surprise des assistants parmi lesquels se trouvaient Macquer, Cadet et Lavoisier. Cette question passionna tous les savants de cette époque et les essais se multiplièrent.

Cadet et Macquer essayèrent de distiller en quelque sorte le diamant en le soumettant à l'action d'une haute température dans une cornue de grès, mais les diamants diminuèrent de poids sans qu'il fût possible de retrouver trace d'un sublimé quelconque. C'est Lavoisier⁽⁶⁵⁾, en 1772, qui devait donner le mot de l'énigme. A la suite d'une série d'expériences mémorables, cet illustre chimiste put établir que le diamant était inaltérable à l'abri de l'air, mais qu'en présence de ce gaz il était susceptible de brûler en donnant un gaz troublant l'eau de chaux et présentant beaucoup de ressemblance avec le gaz des effervescences. Il résume ainsi les faits établis par cette suite de recherches :

« Il semble qu'on peut regarder comme à peu près prouvé : 1° que le diamant est un corps combustible à un degré de chaleur à peine capable de fondre l'argent ; 2° que, comme la plupart des corps combustibles, il donne une substance noire et charbonneuse à sa surface ; 3° que,

Édit. minist. 2. — (65) BERGMANN. Kopp. Dict. 3-291. — (66) SMITHSON TENNANT. Journ. Scher.

lorsque les circonstances s'opposent à sa combustion, il devient presque aussi fixe que le charbon; 4° que cependant on peut, par un degré de chaleur très violent et supérieur même à celui des fourneaux à porcelaine, parvenir à le volatiliser et qu'il se réduit alors, au moins en partie, en vapeurs incoercibles, en une espèce de gaz qui précipite l'eau de chaux et qui a beaucoup de ressemblance avec le gaz dégagé des effervescences, des fermentations et des réductions métalliques. » Lavoisier rangea le diamant et le charbon dans la classe des combustibles. Bergmann⁽⁶⁵⁾ observa la volatilisation du diamant dans la flamme du chalumeau et admit qu'il ne pouvait contenir de silice.

En 1797, Smithson Tennant⁽⁶⁶⁾ réussit le premier à établir l'identité complète entre le charbon et le diamant. Le diamant, additionné de nitre, était chauffé dans un tube en or fermé à l'une de ses extrémités et portant à l'autre un tube à dégagement permettant de recueillir les gaz. Il caractérisa l'acide carbonique et montra que la quantité de ce gaz était égale à celle qu'aurait produite un même poids de charbon, d'où il put conclure que le diamant n'était autre chose que du charbon. Mackensie⁽⁶⁷⁾, et après lui Allen et Pepys⁽⁶⁸⁾, puis Guyton de Morveau⁽⁶⁹⁾ transformèrent le fer en acier au moyen du diamant, identifiant ce dernier avec le carbone par une nouvelle réaction chimique. L'étude de la combustion du diamant dans l'oxygène, qui avait fait l'objet de nouvelles recherches de Guyton de Morveau⁽⁶⁹⁾, fut reprise de 1814 à 1816 par Davy⁽⁷⁰⁾ qui démontra que le diamant ne renfermait pas d'hydrogène puisqu'il ne donnait pas d'eau par sa combustion, et qui constata l'identité de l'anhydride carbonique formé avec le gaz résultant de la décomposition du carbonate de calcium naturel. Plus tard, en 1840, Dumas et Stas montrèrent, d'une façon rigoureuse, que le diamant est du carbone pur, dans leurs belles expériences poursuivies dans le but de déterminer le poids atomique du carbone et sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Enfin, en 1890, Krause^(69 a) identifiait de nouveau l'anhydride carbonique provenant de la combustion du diamant avec l'anhydride ordinaire par transformation en carbonate de sodium.

Mais si la véritable nature du diamant était enfin connue, il n'en était pas de même de son mode de formation. La solution du premier problème devait engager les chercheurs à résoudre le second. Dans le domaine des hypothèses émises sur sa formation naturelle, il y a lieu de distinguer deux ordres d'idées totalement opposées. Pour les uns, le diamant est d'origine organique et a dû prendre naissance à des températures relativement peu élevées; pour les autres, l'origine est minérale et la température et la pression peuvent jouer un rôle prépondérant. Dans les premiers se rangent Brewster⁽⁷²⁾, puis Göppert^(72 a) qui supposèrent

2-287-1799. — (67) MACKENSIE. *Journ. Scher.* 7-562-1800. — (68) ALLEN et PEPPYS. *Journ. Ph. und Chem. Gehler.* 5-664-1807. — (69) GUYTON DE MORVEAU. *Ann. Ch.* (1)-84-20 et 253-1812. — (69 a) KRAUSE. *Ber. Chem. Gesel.* 23-2409-1890. — (70) H. DAVY. *Ann. Ch. Ph.* (2)-1-16-1816. — (71) DUMAS et STAS. *Ann. Ch. Ph.* (5)-1-5-1841. — (72) BREWSTER. *Ph. J. Edinb.* 9-1825. — (72 a) GÖPPERT. *Jahresh.* 1186-1869 et *Ann. Chem. Ph. Pogg.* 92-625-1854. — (73) MURRAY.

que le diamant est une sécrétion végétale analogue à une gomme; Murray⁽⁷³⁾ et Jameson⁽⁷⁴⁾, qui le considèrent comme un suc de plantes concentré. L'origine végétale du diamant est encore admise par Petzhold⁽⁷⁵⁾ et par Wöhler⁽⁷⁶⁾. Pour Liebig⁽⁷⁷⁾, le diamant a dû prendre naissance dans les décompositions successives de carbures d'hydrogène, s'enrichissant de plus en plus en carbone, le diamant étant le terme ultime de cette suite de réactions. Simmler⁽⁷⁸⁾, se basant sur la présence de l'anhydride carbonique dans les inclusions de diamant, fit l'hypothèse d'une dissolution possible du carbone dans ce gaz liquéfié et de sa cristallisation ultérieure sous la forme diamant; mais il a été démontré depuis que l'anhydride carbonique liquide ne dissolvait pas le carbone. De Chancourtois⁽⁷⁹⁾ fait dériver le diamant des émanations carburées comme le soufre des émanations soufrées; il croit même le diamant noir susceptible d'exister dans les boues noires qui se forment dans le voisinage des fissures des conduites du gaz d'éclairage des villes. Rossi⁽⁸⁰⁾ revendiqua la priorité de cette hypothèse. Dana admet aussi la décomposition lente des matières végétales.

Parmi les auteurs ayant fait intervenir dans leurs hypothèses sur la formation du diamant l'action d'une forte température ou de grandes pressions, citons Griffith qui admet la solubilité du carbone dans l'eau sous pression à des températures élevées; Parrot⁽⁸¹⁾ qui suppose le diamant d'origine volcanique et résultant de l'action de la chaleur sur de petits fragments de charbon refroidis brusquement; Leonhardt⁽⁸²⁾ qui substitue à la fusion la sublimation; Haussmann qui fait intervenir l'action de la foudre; Gœbel⁽⁸³⁾ qui le considère comme provenant de la réduction de l'anhydride carbonique par certains métaux tels que le calcium, l'aluminium, le magnésium, le fer, etc., et surtout Daubrée⁽⁸⁵⁾ qui, faisant un rapprochement entre la présence du diamant dans les météorites et la nature éruptive des mines du Cap, fait ressortir les analogies de ces deux origines et est conduit à admettre la présence du diamant dans les profondeurs du globe, d'où il découle que sa formation est compatible avec une température élevée et de fortes pressions.

Enfin en 1895, Werth⁽⁸⁶⁾ attribuait également la formation du diamant à l'intervention de la température et de la pression, au moment où les expériences de Moissan venaient confirmer ces prévisions.

Extraction du diamant. — Ce sont les mines de l'Afrique australe qui fournissent actuellement la presque totalité des diamants.

Au début, l'exploitation des mines avait un caractère individuel.

Annals of Philosophy n. series by Phillips 6. — (74) JAMESON. Mem. of the Werner Soc. Edinb. 1822. — (75) PETZOLD. Beiträge zur Naturgeschichte des Diamant. Dresden 1842. — (76) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 41-546-1842. — (77) LIEBIG. Organ. Chem. Brunswick, 1840. — (78) SIMMLER. An. Ph. Chem. Pogg. 105-406-1858. — (79) DE CHANCOURTOIS. C. R. 63-408-1866. — (80) ROSSI. C. R. 63-408-1866. — (81) PARROT. Mém. Ac. St-Petersb. 3-152-1856 et Berzélius. Jahresh. 19-297-1851. — (81 a) GRIFFITH. Chem. N. 46-105-1882. — (82) LEONHARDT. Populäre Vorlesungen 111. — (83) GÖBEL. J. Chem. Ph. Schweig. 64-427-185-1851. — (85) DAUBRÉE. C. R. 410-18-1890. — (86) WERTH. C. R. 416-525-1895. — (87) Dic-

Chaque mineur était propriétaire d'une portion de mine ou claim et procédait lui-même à l'extraction du *blue ground*, au triage du diamant, et à l'enlèvement des roches stériles ou *reef*. Tant que l'on eut affaire à cette couche superficielle de minerai en partie altérée et s'effritant facilement sous le simple choc de maillets ou de battoirs en bois, la recherche du diamant fut relativement facile, mais lorsque l'on se trouva en présence des couches sous-jacentes beaucoup plus dures, le besoin d'une exploitation plus parfaite se fit impérieusement sentir. Toutes ces petites mines voisines, exploitées de façon fort inégale, de profondeurs très variées, étaient sujettes à de fréquents éboulements et l'élimination du *reef* se posa comme un problème des plus importants. En outre, la brèche serpentineuse, plus compacte, ne s'effritant plus qu'après un séjour prolongé à l'air, nécessitait son transport sur de vastes espaces désignés sous le nom de *floors*, parfois assez éloignés de la mine. Enfin, l'exploitation à ciel ouvert présentait des difficultés insurmontables au fur et à mesure de l'accroissement en profondeur. On dut y substituer une exploitation souterraine. Pour ces multiples raisons et aussi pour des motifs d'ordre économique et même politique, à l'exploitation individuelle succéda l'exploitation par des sociétés assez nombreuses au début, vers 1877, et actuellement presque entièrement fusionnées en une seule et puissante Compagnie la *De Beer's Consolidated Mines Co* (1889-1890).

L'extraction du diamant au Cap peut être résumée ainsi d'après la description donnée par de Launay⁽⁸⁸⁾ : on enlève par des galeries de mines des tranches successives, de plus en plus profondes, de la roche diamantifère, en les remplaçant au fur et à mesure par du remblai pour éviter les éboulements. Le minerai est éliminé par un puits vertical et transporté sur les *floors*, immenses espaces débarrassés d'herbes et de broussailles, et passés au rouleau. Le minerai est étendu et abandonné à l'air.

Après des alternatives de pluie et de soleil, et après une sorte de labourage, le *blue ground* se désagrège, sauf certaines parties plus dures ou *hard blue* qui échappent à la décomposition ainsi que les roches étrangères. Après 6 mois ou moins, suivant la nature du *blue ground*, des convicts ou des noirs avancent de front sur un rang, font un triage à la main entre les morceaux durs qui sont emportés sur des wagonnets et le minerai tendre plus ou moins désagrégé qui est prêt dès ce moment pour le lavage. Le minerai résistant ou *hard blue* est de nouveau étendu sur d'autres *floors* ou plus généralement envoyé à l'atelier de broyage.

Le minerai désagrégé est soumis ensuite à une préparation mécanique consistant essentiellement en un débouillage, un criblage et un classement par densité dans des appareils qui portent le nom de pans. Ce sont de grands bassins circulaires à fond plat, où se meuvent des bras

tionnaire du Commerce, de l'Industrie et de la Banque. 4-1195. — ⁽⁸⁸⁾ L. DE LAUNAY. Les diamants du Cap. Baudry et Co, Paris 1897. — ⁽⁸⁹⁾ F. KENZ. The production of precious stones in 1905. Geological Survey, Washington. 1904. — ⁽⁸⁹⁾ GANNAL. J. Chim. Méd. 4-582-1829.

mobiles armés de couteaux. Un courant d'eau, arrivant par la circonférence, apporte le minerai sous forme d'une bouillie épaisse; les parties les plus lourdes restent près de la circonférence, tandis que les parties légères sont entraînées par le courant d'eau. Le minerai concentré est, au sortir du pan, conduit dans des cylindres classeurs et divers appareils, sortes de cribles à secousses, ayant pour but de classer le minerai par densité. Ensuite, on procède au triage du produit le plus dense qui contient le diamant. Cette dernière opération se fait au moyen de tables sur lesquelles le gravier diamantifère est étendu. Il est examiné une première fois à l'état humide par des ouvriers blancs; une seconde fois à l'état sec par des nègres convicts, après quoi on y fait repasser des convicts tant qu'il s'y trouve quelques pierres précieuses.

Le rendement en diamant par rapport au poids de la roche est très faible. Nous emprunterons à de Launay les chiffres donnés pour la période comprise entre 1888 et 1896 à la compagnie de Beers (Mines de Kimberley et de de Beers). Ces rendements sont exprimés en carats par *loads*. Le load, mesure usitée à Kimberley, est de 16 pieds cubes, soit 0^m3,59 ou 1280 kg. Le carat équivaut à 0^{gr},205.

Années.	Poids en carats par load.	Valeur en francs du carat.
1888-89	1,28	24,60
1889-90	1,15	40,65
1890-91	0,99	56,85
1891-92	0,92	51,85
1892-93	1,05	56,25
1893-94	0,89	50,50
1894-95	0,85	51,85
1895-96	0,91	54,85

La Colonie anglaise du Cap fournit par an 2 400 000 carats, soit 500 kg de diamants dont la valeur brute sur place est d'environ 80 millions (*). Puis vient l'État d'Orange avec 250 000 carats en 1897 représentant environ 10 millions de francs.

Les mines de l'Inde, jadis les plus importantes, ne produisent plus annuellement que pour 4 ou 5 millions de diamants. Au Brésil l'exploitation ne comporte plus guère que l'extraction du diamant noir ou carbonado, dans la province de Bahia.

L'Australie ne possède pas d'exploitation régulière, le gisement originel n'ayant pas encore été découvert, mais on y rencontre assez fréquemment des diamants dans quelques régions montagneuses. A Bornéo l'exportation serait de 5000 carats de diamants par an. La production totale pour le monde entier, depuis que le diamant est connu, jusqu'à

— ⁽⁸⁰⁾ MOISSAN. An. Ph. Ch. 7. **3**-466-1896 et Le four électrique Steinheil, 1897. — ⁽⁸¹⁾ DESPRETZ. C. R. **37**-560 et 455-1855. — ⁽⁸²⁾ LIONNET. C. R. **63**-215-1866. — ⁽⁸³⁾ HANNAY. Proc. Roy. Soc. Edinb. 188 et 450-1880. — ⁽⁸⁴⁾ MARSDEN. Proc. Roy. Soc. Edinb. **11**-568-1881. — ⁽⁸⁵⁾ CROOKES. Proceedings of the Royal Institution, 1894. — ⁽⁸⁶⁾ MAJORANA. Atti Ac. Lincei (5) **6**-11-141-1896. — ⁽⁸⁷⁾ LUDWIG. Chem. Zeit. **25**-979-1901; Z. Elektr. **8**-275-1902. — ⁽⁸⁸⁾ ROSSEL. C. R. **123**-

l'année 1899, peut être répartie approximativement de la façon suivante :

	Poids en carats.	Valeur en francs.
Indes.	10 000 000	425 000 000
Brsil.	12 000 000	500 000 000
Afrique australe.	62 000 000	1 960 000 000
Total.	84 000 000	2 885 000 000

La production totale des diamants au Transvaal, pour l'année 1903, a été de 144 575 carats, d'une valeur de 4 959 225 francs (Kunz) ^(88 a).

Reproduction du diamant. — La reproduction du diamant devait tenter les chercheurs; aussi de nombreuses expériences furent-elles entreprises dans ce but. Nous nous limiterons à un court résumé des plus importants travaux publiés sur ce sujet.

En 1828 ⁽⁸⁹⁾, Gannal annonçait qu'en abandonnant durant trois mois, sous une couche d'eau, du phosphore en solution dans le sulfure de carbone, il se formait avec facilité du carbone cristallisé dont certains fragments atteignaient le volume d'un grain de millet. Ces expériences, répétées par Gore puis par Moissan ⁽⁹⁰⁾, ne donnèrent aucun résultat.

A la suite de ses études sur la volatilisation des corps réfractaires au moyen de l'arc électrique, Despretz ⁽⁹¹⁾ chercha à reproduire le diamant. En faisant jaillir l'arc électrique entre une électrode de charbon et une houppe de fil de platine, il obtint une poussière cristalline rayant le rubis qu'il considère, pour cette seule raison, comme du carbone cristallisé. Les petits points brillants, obtenus par Despretz, devaient être formés par des cristaux de siliciure ou de borure de carbone, corps très durs et pouvant provenir de l'existence assez fréquente de la silice et de l'anhydride borique dans les charbons agglomérés.

L'action de l'arc électrique sur le carbone pur n'a jamais fourni de carbone cristallisé. Les extrémités des électrodes, ayant servi à Despretz, furent examinées par Berthelot en 1870 qui reconnut qu'elles étaient transformées en graphite et qu'elles ne renfermaient aucune parcelle de diamant.

Lionnet ⁽⁹²⁾, en 1886, indiqua la production de carbone cristallisé en décomposant le sulfure de carbone par un couple formé d'une feuille d'or sur laquelle est enroulée une feuille d'étain. Ses expériences furent répétées par Moissan et le sulfure de carbone pur ne donna lieu à aucun dépôt, même après une période de cinq années.

J.-B. Hannay ⁽⁹³⁾, en 1880, a tenté de reproduire le diamant, en décomposant l'essence de paraffine ou l'huile de Dippel additionnée de 10 pour 100 de cette essence de paraffine, par le lithium à chaud.

Le métal alcalin et le liquide sont enfermés dans des tubes de fer, soudés à la forge et chauffés ensuite pendant 14 heures. Les tubes éclatent souvent, mais, lorsque l'un de ses appareils a pu résister, on y

retrouverait, d'après Hannay, *une masse noire qu'on enlève au ciseau, que l'on pulvérise au mortier et dans laquelle on sent des parties très dures*. Quoique ne résistant pas au choc, ces fragments seraient transparents et présenteraient les propriétés du diamant. Ils brûleraient dans l'oxygène en fournissant un poids d'acide carbonique, proportionnel au poids atomique du carbone. Le gaz de la combustion renfermant 5 pour 100 d'azote, Hannay en conclut que le diamant résulte de la décomposition d'un corps nitré et non d'un hydrocarbure. Moissan⁽⁹⁰⁾ tenta de reproduire ses expériences, mais il dut y renoncer devant l'impossibilité de fermer à la forge les tubes préparés selon les indications de Hannay sans occasionner le départ de leur contenu.

En 1881, Marsden⁽⁹¹⁾, en chauffant de l'argent ou un alliage d'argent et de platine dans une brasque de charbon de sucre, constata la dissolution d'une petite quantité de carbone que le métal ou l'alliage abandonnait par refroidissement. En dissolvant le métal dans l'acide azotique, il recueillit un résidu formé de carbone amorphe, de graphite et de petits cristaux noirs et transparents. La quantité de ces derniers fut beaucoup trop faible pour qu'il fût possible d'en faire la combustion. Moissan⁽⁹⁰⁾ a répété les expériences de Marsden et a reconnu que du diamant noir, plus ou moins bien cristallisé, pouvait peut-être prendre naissance dans ces conditions lorsque le refroidissement du métal se produisait brusquement, mais il ne put jamais obtenir ainsi de diamants transparents.

Expériences de Moissan. — Les recherches de Moissan furent entreprises à la suite de ses travaux sur l'isolement du fluor et de l'étude des propriétés de ce corps simple. Le rôle minéralisateur de cet élément permettait de supposer que le carbone cristallisé pouvait se former par son intervention. Mais, dans l'étude des dérivés fluorés du carbone, Moissan ne put préparer que du noir de fumée. C'est alors qu'il entreprit une série de recherches méthodiques que l'on peut grouper de la façon suivante :

1° Recherches préliminaires sur la composition chimique des cendres de diamant, et sur la présence de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap, les sables diamantifères du Brésil et la météorite de Cañon Diablo ;

2° Préparation du carbone à basse température ;

3° Étude de la solubilité du carbone dans les métaux à des températures de plus en plus élevées ;

4° Influence de la pression sur la cristallisation du carbone.

L'étude de la composition chimique des cendres de diamants d'origines les plus diverses permettait d'y constater la présence constante du fer, du silicium, et souvent du calcium.

L'étude microscopique de la terre bleue du Cap y fit découvrir l'existence de nombreux diamants microscopiques (fig. 5, A, B, C, et 6, B) du boort, du carbon ou diamant noir (fig. 6, A), et aussi du graphite,

ANN. Chem. Zeit. 26-181-1902. — (101) FRIEDLÄNDER. Chem. Centr. Bl. 225-1898 ; Géol. Mag.

variété de carbone qui se produit toujours à une température relativement élevée.

De même dans les sables du Brésil, nous avons rencontré des diamants microscopiques noirs (fig. 7, B), et transparents (fig. 7, A, C). D'autre

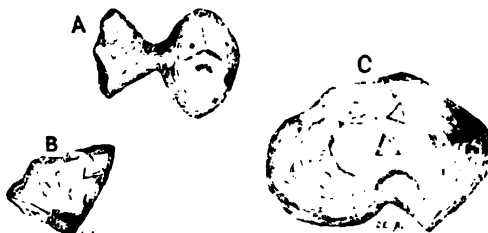


Fig. 5.

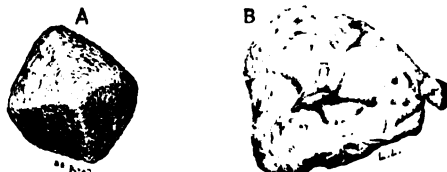


Fig. 6.

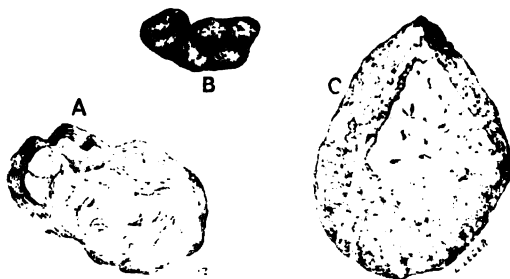


Fig. 7.

part l'existence du diamant dans la météorite de Cañon Diablo démontre que ce dernier était susceptible de prendre naissance au sein d'une masse métallique.

L'étude de la solubilité du carbone dans les différents métaux à des températures comprises entre celles de leurs points de fusion respectifs et la température de leur volatilisation au four électrique, ne conduisit qu'à la production de nouvelles variétés de graphite sans jamais fournir de diamant. Toutes les réactions, mettant du carbone en liberté à basse température, ne donnèrent que des carbones amorphes.

En dehors du fer de Cañon Diablo, le diamant n'a jamais été rencontré que dans des sables d'alluvion ou des conglomérats de peu de dureté. Au

Cap, le diamant préexistait dans la brèche serpentineuse qui l'entoure, sans quoi il faudrait admettre que les 80 espèces minérales, trouvées dans cette roche désagrégée, se seraient produites dans les mêmes conditions. De plus, dans les puits verticaux du Cap, Moule a rencontré du granit, roche qui a dû être formée sous pression. Le granit, comme le diamant, viendrait du fond de ces puits verticaux. Enfin, les diamants recueillis au Cap se fendent ou éclatent parfois après un temps variable, ce qui semblerait indiquer un état physique instable, dû aux pressions que ce minéral a supportées au moment de sa formation. La lumière polarisée

agit le plus souvent sur le diamant naturel comme elle agit sur une matière transparente comprimée. Cette théorie confirme les prévisions de Daubrée qui admettait que les diamants devaient se trouver dans les couches profondes du globe. Ces considérations conduisirent Moissan à penser que la pression avait dû intervenir dans la formation du diamant. Pour réaliser cette pression, il utilisa l'augmentation de volume que subit la fonte de fer au moment de sa solidification. L'argent saturé de carbone possédant aussi cette propriété, il employa également ce métal.

PRÉPARATION DU DIAMANT TRANSPARENT. — On chauffe au four électrique, pendant 5 à 6 minutes, avec un courant de 550 ampères sous 50 volts, un creuset de charbon contenant 200 grammes de fer de Suède recouvert de charbon de sucre. On arrête le courant et on lève le couvercle du four. On saisit alors rapidement le creuset et on le plonge brusque-

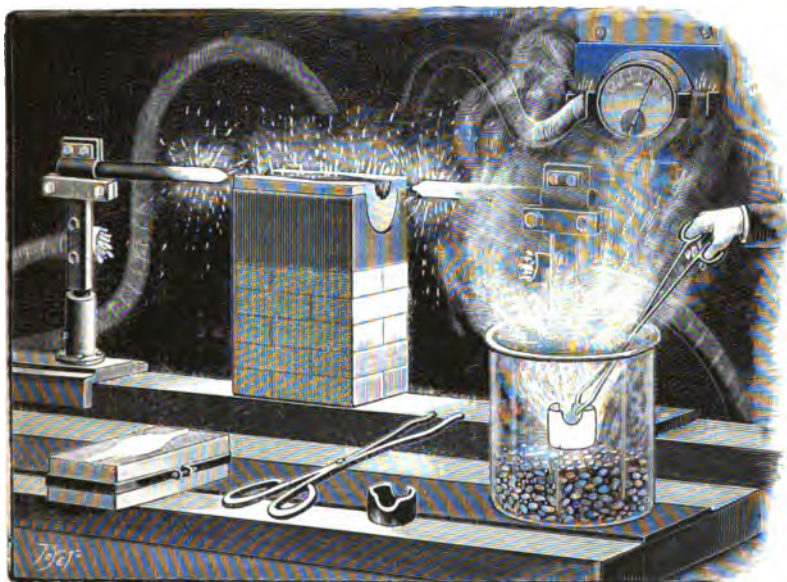


Fig. 8.

ment dans l'eau froide (fig. 8). On obtient de meilleurs résultats en plongeant d'abord dans le métal liquide un cylindre de fer doux fermé par un bouchon à vis et contenant du charbon de sucre fortement comprimé. Le creuset est aussitôt sorti du feu et trempé dans un seau d'eau.

Le culot métallique est ensuite attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant, jusqu'à ce que cet acide ne fournisse plus la réaction des sels de fer. Le résidu est constitué par du graphite en petite quantité, quand le refroidissement a été brusque, par un charbon de couleur marron en

lanières très minces, contournées, paraissant avoir subi l'action d'une forte pression, semblable à une variété de carbone trouvé dans la météorite du Cañon Diablo, et enfin par une très faible quantité de carbone dense que l'on isole de la façon suivante.

On traite, à plusieurs reprises, par l'eau régale, puis par des traitements alternatifs à l'acide sulfurique bouillant et à l'acide fluorhydrique. Le résidu est ensuite placé dans de l'acide sulfurique que l'on porte à la température de 200° et dans lequel on projette par petites quantités du nitrate de potassium pulvérisé. Tout le carbone amorphe est détruit. La portion la plus dense, examinée au microscope, ne contient généralement que peu de graphite qui est détruit par transformation en oxyde graphitique au moyen d'un mélange d'acide azotique concentré et de chlorate de potassium. On termine par des traitements alternés à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique bouillant.

Après cette séparation, le faible résidu dense est traité par l'iodure de méthylène dont la densité est 5,4. Les parties légères montent à la surface de ce liquide et on les élimine. Il reste quelques fragments noirs



Fig. 9.

en suspension et des petits diamants transparents (fig. 9) tombés au fond du récipient. Les fragments noirs sont du diamant comparable à la variété naturelle désignée sous le nom de carbonado (fig. 10).



Fig. 10.

Le diamant cristallisé peut encore s'obtenir en grenillant dans l'arc du four électrique de la fonte par la fusion d'une tige de fer qui glisse à frottement doux dans une électrode creuse (fig. 11).

La grenaille de fonte, formée dans l'arc, tombe sous forme de petites sphères liquides dans une marmite de fer, placée sous le four, qui contient du mercure surmonté d'une couche d'eau. Les globules de fer sont ensuite attaqués comme précédemment et l'on a obtenu ainsi les cristaux de la figure 12.

Ces cristaux tombaient dans l'iodure de méthylène, par conséquent



Fig. 11.

leur densité était supérieure à 5,4 et ils rayaient nettement la surface polie d'un rubis.

Dans toutes ces expériences le rendement a été très faible, il a permis cependant de réaliser trois combustions qui toutes ont donné une proportion d'acide carbonique qui correspondait à du carbone pur.

PRÉPARATION DU DIAMANT NOIR.

— En substituant l'argent au fer on n'obtient que du diamant noir. L'argent est saturé de carbone par sa fusion au four électrique avec du charbon de sucre et chauffé jusqu'à commencement d'ébullition du métal. On refroidit ensuite rapidement dans l'eau comme dans le cas précédent. Le métal est attaqué par l'acide azotique bouillant. Le résidu peu abondant est soumis à des traitements alternés à l'acide sulfurique et à l'acide fluorhydrique, après destruction préalable du graphite par le mélange de chlorate de potassium et

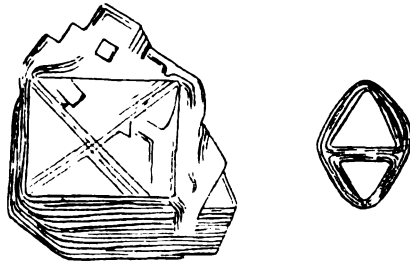


Fig. 12.

d'acide azotique. Le résidu est ensuite traité par l'iodure de méthylène. Le diamant noir ou carbone ainsi obtenu se présente, soit sous l'aspect grenu, soit sous l'aspect de plaques pointillées, soit en masses à cassures conchoïdes, à aspect peu brillant et gras, d'une densité qui peut varier de 2,5 à 3,5.

Crookes⁽⁹⁵⁾ a répété les expériences de Moissan et préparé comme lui du diamant noir et du diamant transparent cristallisé. Majorana⁽⁹⁶⁾ et Ludwig⁽⁹⁷⁾ ont également obtenu du carbone cristallisé par dissolution du carbone dans le fer en fusion et solidification sous forte pression. Majorana et Ludwig ont utilisé des dispositifs différents et fait intervenir une pression extérieure. La présence du diamant dans l'acier, signalée par Rossel⁽⁹⁸⁾, puis par Franck⁽⁹⁹⁾, n'a pu être confirmée par Moissan. Hoehermann⁽¹⁰⁰⁾ a obtenu du diamant par l'emploi d'alliage de fer et de titane ou de manganèse et de calcium. Enfin Friedländer⁽¹⁰¹⁾, Hasslinger⁽¹⁰²⁾ et Wolf⁽¹⁰³⁾ ont indiqué la présence du diamant dans des silicates fondus.

Moissan a répété, en 1905, ses premières expériences sur la reproduction du diamant noir et transparent. Il a démontré, par des expériences très simples, qu'en passant de l'état liquide à l'état solide, le fer diminuait de volume, tandis que la fonte, c'est-à-dire le fer saturé de carbone, augmentait de volume. Puis en ajoutant du sulfure de fer au carbone comprimé dans le cylindre de fer doux, fermé par un bouchon à vis, qu'il plonge dans la fonte liquide avant de la refroidir dans l'eau, il a obtenu un rendement meilleur, bien que toujours peu élevé. Du reste, les diamants préparés dans ces nouvelles conditions sont

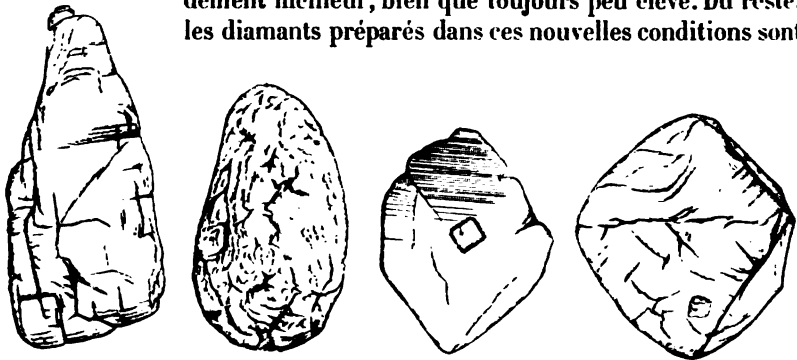


Fig. 15.

toujours microscopiques (fig. 15), mais ils se présentent suivant les conditions de l'expérience sous forme d'octaèdres réguliers transparents à faces courbes, de cubes, de fragments à cristallisation confuse, de cristaux se brisant à la longue, de gouttes à surface chagrinée, de diamants à crapauds et de carbone ou diamant noir.

Propriétés physiques. — Formes. — Le diamant se présente dans la nature sous des aspects fort différents. On distingue les diamants

phie. Berlin 1876; Z. Geolog. Gesell. 30-1878. — ⁽¹⁰³⁾ DUFRENOY. Traité de minéralogie et C. R. 40-

cristallisés transparents, les diamants simplement cristallins ou d'aspect fondu plus ou moins gris, désignés sous le nom de boort et, en outre, les diamants noirs ou carbonado, qui sont remarquables par leur dureté.

Le diamant cristallise dans le système cubique. Boutan⁽¹⁾ ramène à trois types principaux les différentes formes observées :

1° Le type octaédrique (fig. 14, A), qui est le plus fréquent surtout

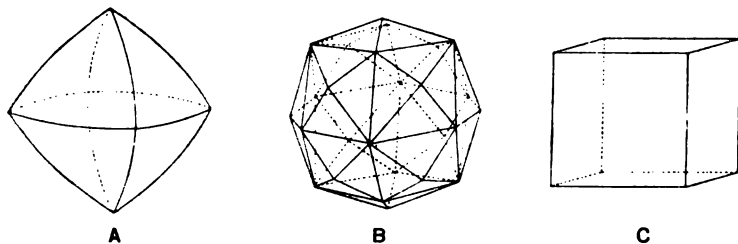


Fig. 14.

dans les gisements sud-africains. Il est généralement combiné au dodécaèdre, au trioctaèdre, à l'hexoctaèdre et au tétrahexaèdre.

2° Le type hexoctaédrique (fig. 14, B), reconnu le plus souvent sur des cristaux provenant du Brésil, est beaucoup moins répandu.

3° Le type cubique (fig. 14, C), le plus rare des trois, rencontré également au Brésil, est souvent associé à l'octaèdre, au dodécaèdre, au tétrahexaèdre et à l'hexoctaèdre.

Les formes cristallines du diamant ont fait l'objet de nombreuses observations⁽¹⁰⁴⁻¹¹⁸⁾. Les faces des cristaux sont courbes et portent fréquemment de nombreuses stries qui en suivent souvent parallèlement les contours. En outre, on observe, dans beaucoup de cas, sur les faces des cristaux, des impressions de formes géométriques régulières et plus rarement des saillies. Nous en donnons un curieux exemple en repro-

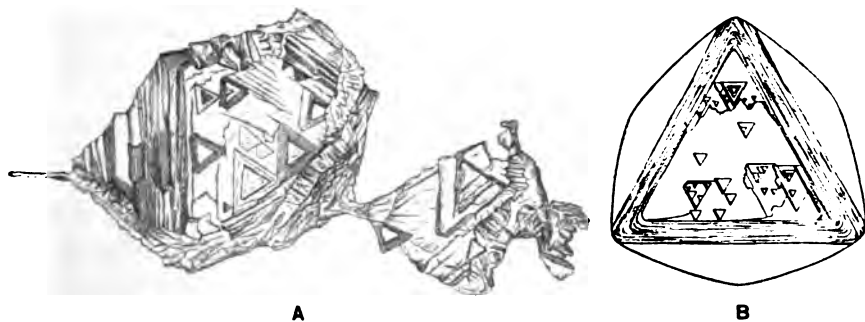


Fig. 15.

duisant un diamant à impressions décrit dans l'article de Boutan (fig. 15, A). Des impressions triangulaires existent presque toujours sur

5-1855. — ⁽¹⁰⁰⁾ DES CLOIZEAUX. Manuel de minéralogie. — ⁽¹¹⁰⁾ WEISS. Neues Jahrb. 1880. —

les faces de l'octaèdre (fig. 15, B), leur orientation est le plus souvent inverse de celle de ces dernières. On a observé aussi des impressions carrées et plus rarement hexagonales (Gœppert) ⁽¹¹⁹⁾.

Les cristaux de diamant présentent parfois dans leur masse des cavités et des inclusions. Les inclusions gazeuses ou liquides ont été rarement observées et sont pour la plupart douteuses, mais les inclusions solides ne sont pas rares et beaucoup d'entre elles ont pu être déterminées. Elles peuvent être formées de petits diamants de teintes différentes ^(120 et 120 a), d'acide titanique (Dumas), de topazes (Damour) ⁽¹²¹⁾, d'oxyde de fer (Cohen) ⁽¹²²⁾, de pyrite (Harting) ⁽¹²³⁾, de lamelles d'or (Delafosse) ⁽¹²⁴⁾ et aussi des matières charbonneuses amorphes [Brewster ^(124 a), Petzoldt ⁽¹²⁵⁾, Friedel ⁽¹²⁶⁾]. Quelques auteurs et notamment Gœppert ⁽¹¹⁹⁾ ont pensé reconnaître, dans ces dernières inclusions, des débris végétaux, mais rien n'est venu, depuis, confirmer ces faits. Certains diamants artificiels (fig. 6), obtenus par Moissan, présentent ces différents caractères; les stries parallèles et les impressions triangulaires y sont fréquentes. Les inclusions charbonneuses, désignées sous le nom de crapauds et que ce savant ⁽¹²⁷⁾ a reconnues comme étant formées par une variété de carbone plus facilement combustible que le diamant, sont obtenues par refroidissement du culot de fer saturé de carbone, dans de la limaille de fer (Moissan) ⁽⁹⁰⁾. En outre, dans une expérience faite avec de l'argent, contenant une faible quantité d'or, quelques grains de diamant noir étaient imprégnés de ce dernier métal. Le même fait a été observé sur des diamants noirs ou carbons par Des Cloizeaux ⁽¹²⁸⁾.

Dureté. — Le diamant se clive très facilement. Il possède douze systèmes de clivage parallèles aux faces du rhombododécaèdre.

Le diamant est le plus dur des corps connus. C'est le terme 10 de l'échelle de Mohs. Il est moins dur sur la face *a'* que sur la face *p*. La dureté varie en outre suivant la provenance des pierres; les plus dures sont celles de l'Inde et du Brésil. Ces différences dans la dureté, ainsi que les différences indiquées par Moissan relativement à leurs températures de combustion dans l'oxygène, démontrent bien qu'il existe plusieurs variétés de diamant.

Dimensions. — Les diamants naturels ne sont jamais très volumineux, mais leur grosseur varie dans des limites relativement grandes. Le plus gros diamant, observé jusqu'ici, est un diamant noir de la variété carbonado, trouvé le 15 juillet 1895 dans une terre diamantifère de la province de Bahia. Il fut présenté à l'Académie des Sciences de Paris le 25 septembre 1895 par Moissan ⁽¹²⁹⁾. Il pesait 650 grammes, soit 5075 carats. Ce carbon était poreux et avait perdu, depuis le moment où il avait été retiré du sol, environ 19 grammes. Antérieurement, les plus gros échan-

⁽¹¹¹⁾ GLOCKER. J. prakt. Chem. **38**-518-1846. — ⁽¹¹²⁾ LAPPARENT. Minéralogie. Paris. — ⁽¹¹³⁾ BREWSTER. Phil. Trans. 1817. — ⁽¹¹⁴⁾ HIRSCHWALD. Z. Kryst. **1**-212-1877. — ⁽¹¹⁵⁾ BAKER. J. Chem. Soc. **37**-570-1880. — ⁽¹¹⁶⁾ MARTIN. Z. d. Geol. Gesell. **30**-521-1878. — ⁽¹¹⁷⁾ BACHHAUER. Ar. néerl. **8**-97-1875. — ⁽¹¹⁸⁾ BEHRENS. Ar. néerl. **16**-377-1881. — ⁽¹¹⁹⁾ GÖPPERT.

tillons de carbon trouvés pesaient 600 à 800 carats. Un seul avait atteint le poids de 1700 carats.

Parmi les diamants transparents, le plus gros a été trouvé dans l'État d'Orange, c'est l'Excelsior, pesant 971 carats, mais la plupart des diamants qui alimentent les marchés de Londres et d'Amsterdam ne pèsent que quelques carats et s'élèvent rarement à 60.

Parmi les plus gros diamants connus, nous citerons : celui du Rajah de Matan à Bornéo qui est encore brut et possède la forme d'une poire. Il pèse 567 carats ; le Grand Mogol ayant l'apparence d'une demi-sphère et taillé en rose, dont le poids est de 280 carats ; l'Orlow, qui appartient à la cour de Russie, diamant taillé à facettes et d'une eau très pure. Il pèse 195 carats ; le Régent, acheté par Philippe d'Orléans, diamant d'une très belle eau, qui pèse 136 carats, et appartient à la France ; le Grand-duc de Toscane, qui se trouve dans le trésor de la maison impériale d'Autriche, pèse 153 carats et est légèrement coloré en jaune ; l'Étoile du Sud, trouvée au Brésil, qui, brute, pesait 254 carats et qui, taillée, n'en pèse que 125 ; le Koh-i-noor, qui passa en Angleterre lors de l'annexion du Pendjab en 1850, et qui, retaillé à Londres en 1857, ne pèse plus que 106 carats ; le Sancy, diamant d'une eau très pure, taillé en amande, du poids de 55 carats ; le diamant vert de Dresde, qui appartient à la couronne de Saxe et qui pèse 40 carats ; le diamant bleu de Hope, de 44 carats, taillé en forme de brillant, d'une couleur de saphir, possédant un éclat adamantin et un lustre magnifique.

Il existe, en outre, des diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap (fig. 1) et dans les sables du Brésil (fig. 2) ainsi que nous l'avons signalé antérieurement [(Moissan)⁽⁹⁰⁾, (Hussak)^(129 a)]. Ils présentent les mêmes différences d'aspect que les gros diamants. Les fragments noirs sont arrondis, rarement chagrinés, certains montrent des arêtes courbes, d'autres des pointements d'octaèdres. Les diamants transparents sont de grosseur excessivement variable : quelques-uns sont à peine visibles au microscope. Les uns sont arrondis, les autres possèdent des apparences cristallines très nettes.

Les diamants de synthèse, obtenus par Moissan, présentent beaucoup de ressemblance avec ces diamants microscopiques. Leurs dimensions sont toujours restreintes ; le plus gros diamant artificiel mesurait 0^{mm},7 dans sa plus grande longueur. Leur nature cristalline est généralement plus accusée pour les diamants transparents. On y trouve également des grains arrondis ayant l'aspect du boort et des diamants à crapauds. Les fragments opaques ont un aspect chagriné, une teinte d'un gris noir, identique à celle des échantillons de carbon.

Densité. — La densité des différentes variétés de diamants est comprise entre 3 et 3,5. Les diamants transparents sont généralement les plus denses, cependant certains diamants noirs ont la même densité. Nous

Natuurkundige Verhandelingen van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen bi Haarlem 1864 ; Jahresb. Schles Gesell. 45-1867 et Abhandl. Schles Gesell. 1869. — ⁽¹²⁰⁾ SORBY. Ber.

réunissons en un tableau quelques-unes des nombreuses déterminations faites sur la densité du diamant :

DATE	AUTEURS DES DÉTERMINATIONS	ORIGINE DU DIAMANT ET NATURE	D. TROUVÉE	TEMPÉRATURE	D ₀
1841	Dumas et Stas ⁽⁷¹⁾ .		5,50 à 5,55	»	»
1840	Rivot ⁽¹³⁰⁾	Diamants noirs.	5,012	120°	»
			5,14	»	»
			5,25	»	»
			5,41	»	»
1853	Damour ⁽¹²⁴⁾	Cristaux du Brésil.	5,524	»	»
1855	Dufrenoy ⁽¹²²⁾	« Étoile du Sud », Brésil.	5,529	120°	»
1866	Schrauf ⁽¹³³⁾	« Le Florentin » —	5,5145	»	»
1873	Baumhauser ⁽¹³⁴⁾	Diamants incolores du Cap.			
		taillés,	5,5217	80°	5,5181
		— jaune pâle.	5,5242	80°	5,5206
		D. bruts, — —	5,5205	50°,2	5,5172
		— incolores.	5,5197	60°,8	5,5165
		D. avec une petite tache noire.	5,5225	40°,9	5,5195
		— avec taches et crevasses.	5,5065	70°,5	5,5050
		— bleus.	5,5178	70°	5,5145
		Bort sphéroïdal translucide du Cap.	5,510	70°,5	5,5058
		Bort sphéroïdal blanc du Cap.	5,5080	120°,5	5,5052
		Bort 'Cap'.	5,5050	120°,5	5,4980
		Carbonado gris, Brésil.	5,2041	100°	5,2005
		— gris noir, Brésil.	5,2069	110°,1	5,2028
		— noir, Brésil.	5,5405	110°,5	5,5449
		Carbonado sphéroïdal, Brésil.	5,2080	120°	5,2057
		Masse grise demi-translucide.	5,5111	110°,5	5,5065
		Masse blanche demi-translucide.	5,5068	110°,7	5,5021
1888	Kunz ⁽¹³⁵⁾	Diamants lourds de Dysartville.	5,540	»	»
1893	Moissan ⁽¹³⁶⁾	Bort du Cap.	»	»	»
		— gris violacé.	»	»	5,49
		— gris fer.	»	»	5,49
		— — —	»	»	5,48
		Carbonado très dur, Brésil.	»	»	5,50
		Bort, Brésil, fragments rouges.	»	»	5,49
		— — — verts.	»	»	5,47
		Diamant taillé jaunâtre du Cap.	»	»	5,51
		Diamants artificiels transparents.	D > 5,4	»	»
		Diamants noirs artificiels.	5 à 5,5	»	»

Chem. Gesell. 2-126-1869. — ^(130) a) KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. 10-182-1853. — ⁽¹²¹⁾ DAMOUR. L'Institut. 77-1855 et Bul. Soc. Géol. 13-542-1855. — ⁽¹²²⁾ COHEN. N. Jahrb. Miner. 1876. — ⁽¹²³⁾ HARTING. Jahresh. 675-1878. — ⁽¹²⁴⁾ DELAFOSSE. Minéralogie. — ^(124) a) BREWSTER. Institut 407-1852; Ph. Mag. (4)-3-284-1852. — ⁽¹²⁵⁾ PETZOLDT. J. prakt. Chem. 25-474-1842. — ⁽¹²⁶⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. (2)-41-100-1884. — ⁽¹²⁷⁾ MOISSAN. C. R. 123-210-1896. — ⁽¹²⁸⁾ DES CLOIZEUX. An. min. (5)-8-304-1855. — ⁽¹²⁹⁾ MOISSAN. C. R. 124-449-1895; HUSSAK. Chem. Centr. Bl. 871-1891. — ⁽¹³⁰⁾ RIVOT. C. R. 28-517-1849; An. Min. (4)-14-425-1849. — ⁽¹³²⁾ DUFRENOY. C. R. 40-5-1855. — ⁽¹³³⁾ SCHRAUF. Sitz. Akad. Wien. (2)-54-479-1866. — ⁽¹³⁴⁾ BAUMHAUSER. Ar. néerl. 8-197-1875. — ⁽¹³⁵⁾ KUNZ. Chem. Centr. Bl. 415-1888. — ⁽¹³⁶⁾ MOISSAN. C. R.

Schrötter⁽¹³⁷⁾, à la suite d'un très grand nombre de déterminations, a été conduit à représenter la densité moyenne du diamant à T° par la formule suivante : $D = 3,51432 + 0,00065 T$.

Conductibilité. — Le diamant est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Dilatation. — Son coefficient de dilatation est très petit. Il résulte des expériences de Fizeau⁽¹³⁸⁾ que ce coefficient varie avec la température et que le diamant comme l'eau présente un maximum de densité. Ce maximum se produirait à la température de $-42^{\circ},5$.

Température.	Coefficient.
50°	0,000001286
40°	0,000001142
30°	0,000000997
20°	0,000000852
10°	0,000000707
0°	0,000000562

Le coefficient de dilatation cubique pour $40^{\circ} = 0,00000254$ et $\frac{\Delta x}{\Delta \theta}$ ou variation du coefficient pour $1^{\circ} = 4,32$.

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique du diamant varie avec la température : de 6° à 15° , De la Rive et Marcet⁽¹³⁹⁾ ont trouvé 0,1192 ; de 24° à 70° , Wullner et Bettendorf⁽¹⁴⁰⁾ ont obtenu 0,1429 et Regnault⁽¹⁴¹⁾ de 15° à 100° , 0,1469. Ces nombres ne satisfont pas à la loi de Dulong et Petit. Dewar⁽¹⁴²⁾ trouve de 15° à 1040° 0,366 et Carbonelli⁽¹⁴³⁾ 0,10415 pour la température de 10° à -10° .

Weber⁽¹⁴⁴⁾, dans un travail important sur la détermination de la chaleur spécifique du carbone, a pu tracer la courbe de cette variation et montrer que la chaleur spécifique tend, à mesure que la température s'élève, vers une valeur satisfaisant à la loi de Dulong et Petit. Nous reviendrons plus loin sur les conclusions formulées par cet auteur à propos de l'étude des propriétés générales du carbone.

Couleur. — Les diamants transparents sont généralement à peu près incolores, cependant ils peuvent être faiblement teintés de jaune, de bleu, de vert ou de rose. On peut distinguer ces faibles nuances par comparaison. Mais il existe en outre des diamants véritablement colorés, considérés alors comme pierres de fantaisie et pouvant atteindre une grande valeur. Parmi les diamants colorés célèbres, on peut citer le diamant bleu de Hope, le diamant rouge de Paul I^{er}, le diamant rose du prince de la Riccia, le diamant vert du musée de Dresde. On ne sait rien de précis sur les causes de ces diverses colorations. Brewster⁽¹⁴⁵⁾ a montré que certains diamants doivent leur coloration à de petites cavités très

116-458-1893. — ⁽¹³⁷⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. (2)-63-462-1871. — ⁽¹³⁸⁾ FIZEAU. C. R. 60-1161-1865; 62-1155-1866; An. Ch. Ph. (4)-8-554-1866. — ⁽¹³⁹⁾ DE LA RIVE et MARCET. An. Ch. Ph. (3)-2-121-1841. — ⁽¹⁴⁰⁾ WULLNER et BETTENDORF. An. Ph. Chem. Pogg. 133-295-1868. — ⁽¹⁴¹⁾ REGNAULT. C. R. 10-662-1840. — ⁽¹⁴²⁾ DEWAR. Ph. Mag. (4)-64-461-1872. — ⁽¹⁴³⁾ CARBONELLI. Gazz. Chim. ital. 22-125-1892. — ⁽¹⁴⁴⁾ WEBER. An. Ch. Ph. (5)-7-158-1876; An. Ph. Chem. Pogg. 147-311-1872; 154-567-1875. — ⁽¹⁴⁵⁾ BREWSTER. Quart. J. Sc.

nombreuses autour desquelles il se serait produit une altération et une compression de leur substance même. Pour G. Rose⁽¹⁴⁶⁾ la coloration verte doit être attribuée à des mélanges mécaniques de matières chloritiques. Pour d'autres minéralogistes, les teintes jaunes et brunes seraient dues à des carbures. Enfin on peut admettre que certaines colorations ne sont dues qu'à des traces d'oxydes métalliques. Quelques-unes de ces diverses colorations se modifient ou disparaissent plus ou moins complètement sous l'action de la chaleur. De nombreuses observations ont été faites sur ce sujet^(147 à 149). Certains diamants noirs, pulvérisés et examinés au microscope, montrent des parties incolores mélangées de parties noires; les dernières, plus combustibles, peuvent disparaître après une chauffe modérée dans l'oxygène (Moissan)⁽⁵⁰⁾.

Propriétés optiques. — L'indice de réfraction du diamant est beaucoup plus grand que celui des autres corps. Cette grande réfringence du diamant est la cause des magnifiques jeux de lumière qu'il peut produire lorsqu'il est convenablement taillé. La valeur de l'indice d'après Fizeau⁽¹⁵⁸⁾ est :

2,4135	pour les rayons rouges.
2,4168 et 2,4195	— jaunes.
2,4278	— verts.

Des Cloizeaux a donné les nombres suivants :

2,414	pour le rouge.
2,428	pour le vert.

Bequerel⁽¹⁵¹⁾ a trouvé pour la raie D : 2,420.

Réfraction moléculaire : $\frac{1}{n-1} \frac{dn}{dt} = 0,000\ 015$ (Dufet)⁽¹⁵²⁾.

Coefficient de dispersion : 0,0044 (Boutan⁽¹⁾).

$$\begin{aligned} \mu_{Na} - \mu_{Ni} &= 0,008778, \\ \mu_{Ti} - \mu_{La} &= 0,008260 \text{ (Schrauf)}^{(155)}. \end{aligned}$$

Ce coefficient de dispersion est relativement faible par comparaison avec celui des matières carbonées organiques.

Bien qu'appartenant au système cubique, le diamant présente des phénomènes de biréfringence très marqués étudiés d'abord par Brewster et fréquemment observés^(154 à 157) en particulier par Jannettaz, Hirschwald, Mallard, Reinhard Brauns^(157 a). Des Cloizeaux⁽¹⁵⁸⁾ indique que la plupart des cristaux manifestent en lumière polarisée des couleurs irrégulières

Edinb. 1818-1820. — ⁽¹⁴⁶⁾ G. ROSE, Ber. Geol. Gesell. **11**-467-1859. — ⁽¹⁴⁷⁾ WÖHLER, An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-516-1842. — ⁽¹⁴⁸⁾ HALPHEN, C. R. **62**-1056-1866. — ⁽¹⁴⁹⁾ FLIGHT, Ber. Chem. Gesell. 1415-1875. — ⁽¹⁵¹⁾ BECQUEREL, An. Ch. Ph. **5**-125-1877; C. R. **84**-211-1877. — ⁽¹⁵²⁾ DUFET, Mahresb. 995-1886. — ⁽¹⁵³⁾ SCHRAUF, Jahresb. **12**-1881; **299**-1884. — ⁽¹⁵⁴⁾ BREWSTER, Ph. T. Roy. Soc. Edinb. **25**-1861; Ph. Mag. **25**-1865; Berz. Jahresb. **19**-57-1851; Ph. Mag. **4**-3-284-1852. — ^(154 a) ARAGO, C. R. **16**-97-1845. — ⁽¹⁵⁵⁾ TRICOURT et OBERHAUSER, An. Ph. Chem. Pogg. **43**-242-1858. — ⁽¹⁵⁶⁾ SORBY et BUTLER, Proc. Roy. Soc. **17**-291-1869. — ⁽¹⁵⁷⁾ SCHRAUF, Jahresb. 1228-1874. — ^(157 a) REINHARD BRAUNS, Die optischen anomalien der Krystalle, p. 180, Leipzig, 1891. — ^(157 b) JANNETTAZ, Bul. mines. **2**-124-1879. — ⁽¹⁵⁸⁾ DES CLOI-

et une extinction plus ou moins complète selon l'azimuth. Pour Hirschwald⁽¹¹⁴⁾ le phénomène est presque général. Moissan a observé le même fait pour certains cristaux de diamant artificiel. Jannettaz^(157^b) admettait que la biréfringence du diamant provenait de pressions intérieures ou de phénomènes de trempe Reinhard. Brauns admet aussi que la biréfringence du diamant est due à des tensions intérieures et qu'il est vraisemblable que ce minéral s'est formé sous l'action de fortes pressions qui auraient été la cause de sa biréfringence⁽¹⁵⁹⁾. Cohen a observé un diamant présentant les phénomènes de polarisation d'un agrégat dans lequel les couleurs étaient aussi vives que dans un cristal de quartz^(159^a).

Phosphorescence. — Le diamant est phosphorescent. Cette propriété, connue depuis fort longtemps selon Jamin, a été mentionnée d'une façon certaine par Bayle en 1665. Cette phosphorescence du diamant fut étudiée par divers auteurs^(160 à 165) et tout particulièrement par Becquerel⁽¹⁶⁴⁾. Il est également faiblement fluorescent.

Dans le vide de Crookes, le diamant émet une lumière jaunâtre très forte, donnant un spectre continu avec de belles lignes brillantes dans le vert et dans le bleu : ligne verte $\lambda = 557$; ligne bleu verdâtre $\lambda = 515$; ligne bleue $\lambda = 505$ (Crookes)⁽¹⁶⁵⁾. Sir William Crookes⁽¹⁶⁶⁾ a observé un changement de coloration en laissant le diamant en contact pendant 78 jours avec du bromure de radium. Un diamant jaune devient d'un gris bleu terne. Par l'action prolongée du mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium, le diamant redevient brillant et transparent, mais reste gris bleu. Pendant son contact avec le bromure de radium il est phosphorescent.

Propriétés chimiques. — Nous avons vu que l'action d'une température peu élevée n'entraînait pour le diamant que des modifications d'ordre secondaire telles que des changements de coloration. Mais, sous l'action d'une haute température le diamant se transforme en une autre variété de carbone, le graphite. Cette transformation n'a lieu qu'à la température de l'arc électrique ou dans le four électrique.

Lorsque le diamant est fortement chauffé, on constate tout d'abord à la plus haute température que peut fournir le chalumeau, c'est-à-dire environ 2000°, qu'il se produit à sa surface une faible couche noire. Ce phénomène avait déjà été observé par Lavoisier⁽⁶⁴⁾ dans ses expériences sur la combustion du diamant lorsque celui-ci avait incomplètement brûlé dans l'oxygène. Le fragment de diamant restant est recouvert d'un faible enduit noir, le même fait a été vu plusieurs fois par Berthelot⁽¹⁶⁷⁾ dans le cours de ses belles recherches sur le carbone. Moissan⁽⁹⁰⁾, ayant

ZEUX. Manuel de Minéralogie. — (159) MAC CULLAGH. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-544-1858. — (159^a) COHEN. Brief. im. N. Jb. **4**-177-1882. — (160) KUNZ. Chem. Centr. Bl. 562-1891. — (161) DESSAIGNES. J. Phys. **68** et **69**-1809. — (162) GLADSTONE. Nol. et Abstr. Brit. Ass. **69**-1860. — (163) EDWARDS. Jahresh. **307**-1884. — (164) BECQUEREL. An. Ph. Ch. (5) **55**-5-1859. — (165) CROOKES. An. Ch. Ph. (5) **23**-555-1881; Chem. N. **43**-257-1881; C. R. **92**-1281-1881; Proc. Roy. Soc. (5) **32**-206-1881. — (166) CROOKES. Proc. Roy. Soc. Lond. **74**-47-1904. —

chauffé du diamant dans une brasque de charbon de sucre au chalumeau, a constaté cette même formation d'enduit noir adhérent. L'action de l'acide azotique et du chlorate de potassium fait disparaître lentement cette substance noire sans qu'il soit possible de caractériser la formation d'oxyde graphitique (Moissan)⁽¹⁶⁹⁾.

La transformation du diamant en graphite a été établie nettement pour la première fois par Jacquelain⁽¹⁶⁸⁾ en 1847, puis par Ganiot⁽¹⁶⁹⁾ en 1850 et G. Rose^(169 a) en 1872. Moissan⁽¹⁷⁰⁾ a repris cette expérience en lui donnant une forme nouvelle permettant d'en observer les différentes phases. Au moyen d'un faisceau de lumière électrique, on projette, sur un écran, l'image de deux charbons cylindriques verticaux entre lesquels on peut faire jaillir un arc d'intensité moindre. L'un des charbons, très légèrement creusé, supporte un diamant brut ou taillé de 100 à 200 mmg. dont l'image est projetée dans ces conditions avec une grande netteté. On approche ensuite ces charbons avec lenteur, de façon à faire jaillir l'arc sur le côté et à chauffer progressivement le diamant pour qu'il n'éclate pas tout d'abord. Aussitôt que la température est assez élevée, le diamant est porté à l'incandescence, et on le voit bientôt foisonner sans fondre et se couvrir de lamelles noires de graphite. Examiné après l'expérience, ce graphite se présente sous forme de lamelles hexagonales, séparées les unes des autres et facilement transformables en oxyde graphitique par le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium.

En chauffant un diamant dans un petit creuset en charbon de cornue, disposé dans le four électrique alimenté par un courant de 500 ampères sous 80 volts, Moissan⁽¹⁷¹⁾ a également obtenu la transformation de ce diamant en graphite. Ici l'arc n'intervient pas directement, l'action calorifique est seule en jeu.

Quelques auteurs^(171 à 173), dans des expériences analogues, ont cru voir le diamant prendre l'état liquide. Cette fusion apparente n'a pu se produire qu'avec le concours d'impuretés fixes ou volatiles existant dans les substances servant de support (fer, silice, anhydride borique, etc.).

Un diamant, placé dans le tube de Crookes, se recouvre superficiellement d'une couche noire très adhérente (Crookes)⁽¹⁷⁴⁾. Moissan⁽¹⁷⁵⁾ a démontré que ce dépôt était formé de graphite par la production d'oxyde graphitique et sa transformation en acide pyrographitique.

Chauffés, dans l'hydrogène à 1200°, les diamants du Cap ne varient pas de poids [Moissan⁽¹⁷⁶⁾, Morren⁽¹⁷⁷⁾]. Lorsque l'on opère sur des pierres taillées un peu jaunâtres, il arrive le plus souvent qu'elles changent légèrement de teinte; elles deviennent d'un jaune plus pâle; mais, parfois

¹⁶⁷ BERTHELOT, C. R. **135**-1018-1902. — ¹⁶⁸ JACQUELAIN, *Ann. Ch. Ph.* (5) **20**-459-1847; C. R. **24**-1050-1847. — ¹⁶⁹ GANIOT, *Gazzet. ch. ital.* 558-1850. — ^{169 a} G. ROSE, *Jahresb.* 215 et 1088-1872. — ¹⁷⁰ MOISSAN, C. R. **117**-425-1895. — ¹⁷¹ SILLIMAN, *Am. J. Sc.* **5**-561-1822; GRISCOM, *Am. J. Sc.* **6**-541-1825; SILLIMAN *Am. J. Sc.* **10**-119-1826; *Ann. Ch. Ph.* (2) **22**-526 et **24**-216-1825. — ¹⁷² MARX, *J. Chem. Ph. Schweig.* **47**-524-1826. — ^{173 a} MURRAY, *Ann. Phil. Lond.* **22**-465-1851. — ¹⁷³ DESPREZ, C. R. **29**-48-545 et 709-1849; **30**-567-1850; **37**-

aussi, elles perdent de leur limpidité et restent laiteuses (Moissan)⁽¹⁷⁶⁾.

Le diamant, maintenu au rouge dans un courant de fluor, ne change pas de poids. Le chlore sec n'agit pas sur le diamant entre 1100° et 1200°. Il en est de même du gaz acide fluorhydrique (Moissan)⁽¹⁷⁶⁾.

Le diamant brûle dans l'oxygène en donnant de l'anhydride carbonique. La combustion vive est précédée d'une combustion lente (Moissan) que l'on peut facilement constater par la formation d'un précipité dans l'eau de baryte que traversent les produits gazeux au sortir du tube où est chauffé le diamant. Ce précipité prend naissance à une température nettement inférieure à celle où se produit l'incandescence. Dans les expériences de Moissan, les températures ont été déterminées aussi exactement que possible à l'aide d'une pince thermo-électrique. Les températures de combustion lente (apparition du précipité barytique) sont comprises entre 690° et 800°; les températures d'incandescences de 800° à 875°. En outre, il résulte de ces divers essais que le carbon est la variété la plus facilement combustible (température de combustion de 690° à 710°), puis vient le diamant cristallisé transparent (température de combustion de 720° à 780°) et finalement le boort (température de combustion de 790° à 800°) (Moissan)^(176 et 178).

Les nombreux savants^(177 et 179 à 184) qui se sont occupés de la combustion du diamant ont reconnu que ce carbone laissait toujours une faible quantité de cendres. Erdmann et Marchand⁽¹⁸⁰⁾ ont trouvé pour les diamants les plus limpides 0,08 à 0,15 pour 100 de cendres, mais pour les variétés impures cette proportion de cendres est plus élevée. Moissan⁽⁹⁰⁾ a trouvé 4,8 pour 100 de cendres après combustion d'un carbon du Brésil.

La nature chimique des cendres dans lesquelles on n'avait antérieurement signalé que le fer et le silicium a fait l'objet de recherches minutieuses plus récentes. Moissan y a reconnu la présence constante du fer qui est presque toujours accompagné de silicium, de calcium et de magnésium. Quelques échantillons de cendres ont fourni nettement les réactions du titane. Une analyse quantitative a pu être faite sur les cendres d'un carbon du Brésil. Elles renfermaient :

	Pour 100 de cendre.	Pour 100 de carbon.
Sesquioxyde de fer.	53,5	2,2
Silice.	55,1	1,4
Chaux.	15,2	0,6
Magnésie.	Traces.	

La chaleur de combustion du diamant a été déterminée tout d'abord par Favre et Silbermann qui ont trouvé 7770^{cal},1. Berthelot⁽¹⁸⁵⁾, de

443 et 509-1853. — ⁽¹⁷⁴⁾ CROOKES. On radiant matter. Conférence Ass. brit. Sheffield 1879; Chem. N. 74-59-1896. — ⁽¹⁷⁵⁾ MOISSAN. C. R. 124-655-1897. — ⁽¹⁷⁶⁾ MOISSAN. C. R. 116-460-1895. — ⁽¹⁷⁷⁾ MORREN. C. R. 70-990-1870. — ⁽¹⁷⁸⁾ MOISSAN. C. R. 135-921-1902. — ⁽¹⁷⁹⁾ PELTZOLDT. J. prakt. Chem. 23-475-1841; 25-474-1842. — ⁽¹⁸⁰⁾ ERDMANN et MARCHAND. J. prakt. Chem. 23-159-1841. — ⁽¹⁸¹⁾ DUMAS et STASS. An. Ch. Ph. (5)-1-5-1841. — ⁽¹⁸²⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 148-497-1875. — ⁽¹⁸⁵⁾ ROSCOE. C. R. 94-1180-1882; An. Ch. Phys. (5)-

son côté, a obtenu $7855^{\text{cal}},5$. La transformation en oxyde de carbone correspond à $2141^{\text{cal}},7$ (Berthelot) ⁽¹⁸⁶⁾.

La vapeur de soufre n'attaque le diamant qu'avec difficulté. Il faut chauffer à 1000° pour que la réaction se produise avec le diamant transparent; avec le diamant noir, elle commence à 900° (Moissan) ⁽¹⁷⁸⁾.

La vapeur de sodium est sans action sur le diamant à la température de 600° . Le fer, amené à l'état liquide, se combine énergiquement au diamant et fournit une fonte qui, par refroidissement, laisse déposer du graphite (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾. Selon Hempel ⁽¹⁸⁷⁾, la réaction commence à 1160° . Le platine fondu l'attaque avec rapidité (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾.

Le bisulfate de potassium et les sulfates alcalins en fusion n'attaquent pas le diamant. Il en est de même pour le sulfate de calcium qui, à 1000° , n'est pas réduit (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾.

Le diamant n'est pas attaqué par le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique (Berthelot) ⁽¹⁸⁸⁾ ni par l'acide iodique (Ditte) ⁽¹⁸⁹⁾. Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate l'oxyde d'après Rogers ⁽¹⁹⁰⁾.

Lorsque l'on maintient le diamant dans du carbonate de potassium ou de sodium en fusion à une température comprise entre 1000 et 1200° , il disparaît rapidement en donnant de l'oxyde de carbone. Moissan ⁽¹⁷⁶⁾ n'a pu constater la présence d'hydrogène dégagé dans cette réaction, ce qui tendrait bien à démontrer l'absence d'hydrocarbures et d'hydrogène dans le diamant.

Poids moléculaire du diamant. — Le diamant paraît bien être le carbone sous la forme la plus condensée que nous connaissons. On n'a pu jusqu'ici mesurer directement l'ordre de grandeur de cette condensation. En se basant sur la valeur plus élevée de sa chaleur spécifique par rapport à celles du graphite et du carbone amorphe, on est conduit à admettre un poids moléculaire plus élevé.

Kerekoff, en appliquant la loi de Dulong et Petit avec les valeurs respectives $0,2608$; $0,2000$ et $0,147$ pour le carbone amorphe, le graphite et le diamant, représente la condensation de ces divers carbones par les symboles C_3 , C_5 , C_4 . Kolbe admet la condensation correspondant à C^3 pour le diamant. Enfin Carbonelli ⁽¹⁴⁵⁾, adoptant la valeur $0,10415$ comme valeur de la chaleur spécifique et appliquant la loi de Dulong et Petit, montre que le poids moléculaire du carbone est, dans ce cas, égal à 60 , soit C^3 . Enfin pour W. Vaubel, le graphite étant représenté par C^{24} , le diamant correspondrait à $C^{37,7}$. On ne peut tirer aucune conclusion précise de ces différentes considérations.

Taille du diamant. — La taille du diamant, bien qu'imparfaite, était connue aux Indes dès les temps les plus reculés. Selon Pline, les

26-156-1882. — ⁽¹⁸⁴⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. (2)-41-106-1884. — ⁽¹⁸⁵⁾ FAVRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-34-557-1852. — ⁽¹⁸⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 90-1240-1880. — ⁽¹⁸⁷⁾ HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 998-1885. — ⁽¹⁸⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-19-599-1870. — ⁽¹⁸⁹⁾ DITTE. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1870. — ⁽¹⁹⁰⁾ ROGERS. Am. J. Sc. (2)-6-110-

Romains auraient utilisé sinon la taille, du moins le polissage du diamant. Ce n'est qu'au xv^e siècle que la taille paraît avoir été faite d'une façon méthodique en Europe. On l'attribue à Louis de Berquem, lapidaire à Bruges en 1476. La taille du diamant comporte trois opérations : le *clivage*, le *brutage* et le *polissage*.

Le clivage qui se fait parallèlement aux faces de l'octaèdre a pour but de dégrossir le diamant et de lui donner une forme, aussi rapprochée que possible, de celle qu'il doit avoir définitivement. Le diamant est fixé à l'aide d'un mastic spécial à l'extrémité d'un cylindre de bois qui lui sert de support. Sur d'autres bâtons semblables sont disposées, de la même façon, des lames de diamant déjà clivé à bords tranchants. A l'aide de ces lames, l'ouvrier fait par frottement une entaille sur le diamant à cliver. Ensuite, au moyen d'un couteau d'acier sur lequel il frappe un coup sec avec une baguette de fer, l'ouvrier produit facilement le clivage.

Ce clivage n'est pas toujours employé. Il sert surtout à enlever les parties défectueuses d'un cristal.

Le brutage qui consiste à donner au diamant sa forme définitive s'obtient par frottement de deux diamants l'un sur l'autre. Il peut être fait à la main ou mécaniquement.

Le polissage, qui a pour but d'obtenir le poli définitif des facettes, est produit mécaniquement par le frottement du diamant contre une roue horizontale qui tourne avec une vitesse de plus de deux mille tours par minute.

Ce disque est généralement en acier doux et est recouvert de poussière de diamant ou *égrisée* délayée dans de l'huile d'olive. Pendant cette opération, le diamant est enchâssé dans un alliage de plomb et d'étain coulé dans une coquille en cuivre.

Le diamant se taille en rose, en brillant et plus rarement en tables et en briolettes.

Nous renvoyons pour les détails de cette industrie aux traités spéciaux.

La taille du diamant a été longtemps monopolisée à Amsterdam. Elle fut pratiquée ensuite à Anvers. En France, il existe quelques ateliers pour la taille du diamant à Paris et dans différentes villes.

Applications. — Les applications industrielles du diamant sont fondées sur son extrême dureté. L'une des plus anciennes serait la production d'entailles sur pierre dure. Puis vient ensuite son utilisation pour la taille du verre. Un fragment quelconque de diamant raye le verre, mais seuls les fragments qui ont des arêtes courbes, les cristaux naturels, sont susceptibles de produire cette entaille du verre qui en facilite la rupture sous l'effort d'une faible pression. Cette propriété des cristaux naturels fut étudiée en 1816 par Wolláston.

On peut citer, comme autres utilisations, le travail des métaux trempés,

1847. — ⁽¹⁹¹⁾ KERCKHOFF. Ar. néerl. 2-280-1867. — ⁽¹⁹²⁾ KOLD. J. prakt. Chem. (2.-7-119-1875. — ⁽¹⁹³⁾ CARBONELLI. Chem. Centr. Bl. 148-1892. — ⁽¹⁹⁴⁾ W. VAUBEL. Z. angew. Chem. 60-1900.

le rhabillage des meules de moulin, la fabrication des pivots des instruments de précision, et surtout le forage des trous de mines. On utilise, pour ces diverses applications, les fragments de diamant et principalement le carbonado dont la valeur est, actuellement, d'environ 65 francs le carat.

Le prix du diamant transparent, exclusivement réservé à la joaillerie, varie dans de grandes proportions avec plusieurs facteurs tels que la grosseur, la limpidité et la couleur. Le diamant taillé d'un carat de qualité moyenne valait, en 1844, lors de la découverte des mines de Bahia, environ 500 francs. A la fin du second empire, le prix s'éleva à 700 et 800 francs, puis, à la suite de la découverte des mines du Cap, il s'abaisa de nouveau à 500, 400 et même 300 francs. Aujourd'hui, le diamant ordinaire taillé en brillant vaut environ 300 francs le carat. Quand il est d'une très belle eau, son prix s'élève à 500 francs. On sait que la valeur d'un diamant de plusieurs carats est en général obtenue en multipliant le prix d'un carat par le carré du nombre représentant les carats. Mais cette règle est loin d'être absolue, car les qualités particulières de chaque pierre peuvent la faire varier. De plus, nous ne devons pas oublier que les puissantes Sociétés des mines du Cap évitent de jeter sur le marché une trop grande quantité de diamants pour ne pas en avilir la valeur. Les limites dans lesquelles peuvent se produire les fluctuations de prix de ce précieux minéral sont donc très étendues.

GRAPHITES

État naturel. — Le graphite est un carbone amorphe ou cristallisé qui se différencie nettement du diamant. Sa densité est beaucoup plus faible, sa dureté est nulle et il n'est jamais transparent. Il se rencontre assez fréquemment dans la nature, où il constitue parfois des gisements considérables. C'est un minéral des terrains anciens; on le trouve le plus souvent dans les granits, les porphyres, les gneiss, les micaschistes et les calcaires. Il peut aussi se rencontrer dans des dépôts sédimentaires voisins de ces roches.

Le graphite est assez répandu en Europe où plusieurs gisements sont exploités. En Angleterre, une importante mine, maintenant épuisée, existait à Borrowdale ⁽¹⁹⁵⁾, dans le Cumberland. Selon Postlethwaite ⁽¹⁹⁶⁾, le graphite de Borrowdale aurait pris naissance par l'action de masses ignées sur des couches bitumineuses. On a trouvé un schiste graphitique à Donégal (Écosse) ^(196 a).

Il existe quelques gîtes de graphite en Suède, principalement dans la province de Westmanland (mines de Skrammelfall, de Sillkjorn, et de

⁽¹⁹⁵⁾ RAMMELBERG. Ber. Chem. Gesell. 188-1878; Ph. Mag. (5)-30-280-1890. — ⁽¹⁹⁶⁾ POSTLETHWAITE. Ph. Mag. (5)-30-280-1890. — ^(196 a) MOSS. Proc. Roy. Soc. Dublin 8-206-1895. —

Altfall). Le graphite y forme des couches irrégulières dans la granulite, traversée par des raies fines de quartz et de muscovite. Ces couches graphitiques se rencontrent encore sur la côte de la province Anzermanland. Dans l'île Hernou, le graphite se trouve dans des gneiss. On l'a signalé en outre dans les provinces de Westerbotten et de Norrbotten ⁽¹⁹⁷⁾.

Les gisements français de graphite sont assez nombreux, mais de peu d'importance. Le graphite a été trouvé surtout en Bretagne, dans le Plateau Central, dans les Pyrénées et dans les Alpes (Lacroix) ⁽¹⁹⁸⁾.

Plusieurs gisements se rencontrent en Italie dont quelques-uns sont exploités. On trouve du graphite dans la vallée du Chisone et dans celle de l'un de ses affluents, le torrent Risagliardo. La mine de Gellici est dans la vallée de Comba Oscura (Sestini) ⁽¹⁹⁹⁾.

L'Allemagne et l'Autriche possèdent plusieurs mines importantes de graphite, principalement en Bavière et en Bohême. Les gisements de la Bohême ont été décrits par Bonnefoy ⁽²⁰⁰⁾. Le graphite se rencontre aux environs de Krumau et de Schwartzbach. On le trouve en outre près de Mies et de Kutteneberg, sur la frontière de la Bohême et de la Moravie à Svojanow (Moravie), dans la Basse-Autriche, surtout dans la partie qui est au nord du Danube et aussi dans la région de Mautern et de Saint-Polten. Dans le sud de la Bohême, à Bergbau, le graphite existe entre Eggelschlag et Prsnitz sur une longueur de 25 kilomètres et sur une largeur de 16 kilomètres. Le gneiss qui est en contact avec le graphite est très siliceux et ce dernier contient de l'argile imprégnée d'oxyde de fer et aussi de la pyrite (Th. Andrée).

Dans les environs de Passau, on rencontre une terre graphitique que l'on exploite (Putz) ⁽²⁰²⁾. A Wirges, dans le pays de Montabaur, en Nassau, le graphite est en nodules renfermant 37 pour 100 de carbone (Casselmann). Dans le district de Wiederwiese, il est intercalé avec du spath calcaire dans des crevasses du calcaire dévonien (Rath) ⁽²⁰⁴⁾. Le graphite se trouve encore à Murthal (Styrie) ⁽²⁰⁵⁾.

La Russie et surtout la Sibérie possèdent des gisements de graphite ^(206 à 209), dont quelques-uns sont très riches. On en a découvert en outre un certain nombre lors des explorations géologiques effectuées pour la construction du Transsibérien ⁽²¹⁰⁾.

Le graphite existe en abondance à Ceylan, dans les provinces du Sud, de l'Ouest, de Sabaragamurva et du Nord-Ouest ^(211 à 214). On en rencontre

⁽¹⁹⁷⁾ LEBEAU. Dictionnaire de Wurtz, 2^e suppl. 4^e partie, 916. — ⁽¹⁹⁸⁾ LACROIX. Minéralogie de la France. Paris, 1897. — ⁽¹⁹⁹⁾ SESTINI. Gazzet. ch. ital. 25-121 et 216-1895. — ⁽²⁰⁰⁾ BONNEFOY. An. Min. (7-15-157-1879. — ⁽²⁰²⁾ H. PUTZ. Jahresh. 2060-1885. — ⁽²⁰⁵⁾ CASSELMANN. Jahresh. 742-1860 et An. Chem. Pharm. Lieb. 115-546-1860. — ⁽²⁰⁴⁾ RATH. Jahrb. Min. 521-1874. — ⁽²⁰⁶⁾ JOHN. Z. Kryst. 24-647-1805. — ⁽²⁰⁶⁾ HAMMELBERG. Ber. Chem. Gesell. 188-1875. — ⁽²⁰⁷⁾ KERN. Chem. N. 32-229-1875. — ⁽²⁰⁸⁾ HEPWORTH-COLLING. Chem. N. 57-36-1888. — ⁽²⁰⁹⁾ KREUTZ. Chem. Centr. Bl. 877-1891; Anz. Akad. Wissen. Krakau. 22-1890. — ⁽²¹⁰⁾ JACZEWSKI. Jahrb. Min. 74-1901; Explor. géol. et min. le long du chemin de fer de Sibérie 9-19-1899. — ⁽²¹¹⁾ WALTHER. Z. Geol. Gesell. 41-359-1890. — ⁽²¹²⁾ JANNASCH et LOCKE. Z. anorg. Chem. 6-57-1894. — ⁽²¹³⁾ DIERSCHKE. Jahrb. Geol. Reich. Vien. 48-251-1899; J. Chem. Soc. 76-50-1899. — ⁽²¹⁴⁾ ANANDA K. GOO-MARA SWANG. Quart. J. Geol. Soc. 56-

également dans les Indes anglaises, dans le Neduvengand-District et le Mudalay-District. A Singbhom près de Calcutta, Breithaupt⁽²¹⁵⁾ a signalé un graphite qu'il considère comme une variété nouvelle.

En Amérique, la présence du graphite a été reconnue, en Californie⁽²¹⁶⁾, au Canada^(217 et 218), dans le Groenland⁽²¹⁹⁻²²⁰⁾ et dans quelques autres régions. Kemp⁽²²¹⁾ le signale dans un calcaire de Port-Henry (New-York). Au Brésil, Orville A. Derby a trouvé un graphite contenant de la monazite. Moissan⁽⁹⁰⁾ l'a caractérisé en très petits cristaux dans les sables diamantifères du Brésil.

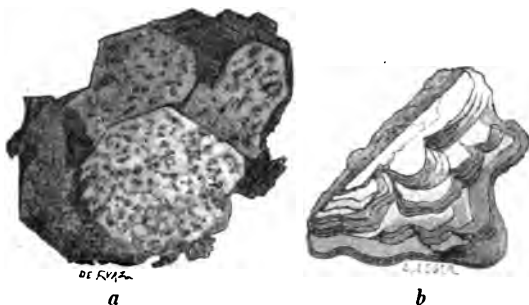


Fig. 16.

On ne connaît jusqu'ici que peu de gisements de graphite en Afrique. Citons cependant le gisement de Springvale (Natal). Moissan⁽²²⁵⁾ a trouvé de petites parcelles de graphite dans la terre bleue du Cap. Ce graphite se présente en cristaux réguliers

(fig. 16 a) ou en masses arrondies à feuillets superposés (fig. 16 b).

Enfin, le graphite se rencontre en abondance dans la Nouvelle-Zélande (Emerson et Mac-Ivor)⁽²²⁴⁾.

Nous avons vu que le diamant pouvait se rencontrer dans les météorites, il en est de même du graphite; mais la présence de ce dernier est plus fréquente. L. Smith⁽²²⁵⁾ l'a reconnu dans quelques météorites carbonifères. Berthelot⁽²²⁶⁾ a particulièrement étudié le graphite de la météorite de Craubourne (près de Melbourne). Moissan⁽²²⁷⁾ a isolé du graphite de la météorite de Cañon-Diablo et de quelques autres météorites⁽⁹⁰⁾.

Historique. — Le nom de *graphite* a servi à désigner, pendant longtemps, un certain nombre de minéraux, d'un aspect extérieur assez semblable et possédant la propriété commune de laisser des traces sur le papier, tels que le sulfure de molybdène ou de plomb. Mais un examen plus attentif de ces substances permet de distinguer entre elles des différences fondamentales.

C'est ainsi qu'en 1740, Pott⁽²²⁸⁾ reconnaissait que l'un de ces minéraux, appelé *plombagine*, ne renfermait pas de plomb. Quist confirma ce

590-1900. — (215) BREITHAUP. Berg. Hutt. Zeit 548 et 558-1859; Jahresb. 765-1859. — (216) Chem. N. 7-209-1868. — (217) DAWSON. Les ressources minérales du Canada, 1900. — (218) DAWSON. Am. J. Sc. (2)-50-150-1870. — (219) NORDSTRÖM. Jahresb. 1450-1871. — (220) L. SMITH. An. Ch. Ph. (5)-16-481-1879. — (221) KEMP. Am. J. Sc. (5)-40-62-1890. — (222) ORVILLE et A. DERBY. Am. J. Sc. 13-214-1902. — (223) MOISSAN. C. R. 116-292-1895; Le four électrique. Paris. Steinheil 155-1897. — (224) EMERSON et MAC-IVOR. Chem. N. 55-125-1887. — (225) L. SMITH. An. Ch. Ph. (5)-9-265-1876. — (226) BERTHELOT. C. R. 73-494-1871. — (227) MOISSAN. Le four électrique. Paris. Steinheil 142-1897. — (228) POTT. Geschichte der Che-

résultat en 1754. D'autre part, en 1778, Scheele ⁽²²⁹⁾ établissait que la variété, nommée *molybdène*, contenait du soufre et une nouvelle espèce de terre à fonction acide à laquelle il donna le nom d'*acide de la molybdène*. Peu après en 1779, en étudiant le minéral désigné par Cronsted ⁽²³⁰⁾ sous le nom de *molybdena textura micacea granulata*, il montra que cette substance était très différente de la précédente, et possédait la propriété de fournir par l'action du nitre de l'acide carbonique.

A la suite de ces recherches, Scheele admit que la plombagine était « une espèce de soufre ou de charbon minéral, composé d'acide méphitique uni à une grande quantité de phlogistique ». Il considérait que la petite quantité de fer qu'il avait rencontrée dans le graphite était une impureté, mélangée mécaniquement et due à la présence de pyrite. En outre, Scheele identifie avec la plombagine le résidu noir résultant de la dissolution de la fonte de fer dans l'acide sulfurique étendu. Mais, dominé par la théorie du phlogistique, Scheele ne put reconnaître la véritable nature du graphite. Après lui, une nouvelle confusion se produisit; toutefois le graphite fut le plus généralement regardé comme un carbure de fer.

Cette opinion était encore partagée par Thénard ⁽²³¹⁾ en 1827 qui considéra la plombagine pure comme un carbure de fer renfermant 92 parties de carbone pour 8 parties de fer. Cependant, à cette époque, un certain nombre d'expériences avaient été faites, infirmant nettement l'idée d'une telle composition pour le graphite. Mackenzie en 1800 avait établi que ce corps donne, à poids égaux, autant d'acide carbonique que le charbon. En 1802, Clément et Desormes démontraient que les divers charbons, y compris le graphite, absorbaient en brûlant la même quantité d'oxygène, déduction faite du poids des matières minérales qu'ils renfermaient. D'autre part, en 1809, Théodore de Saussure ⁽²³²⁾ avait trouvé seulement 4 pour 100 de fer dans un graphite de Cornouailles; mais de nombreuses analyses firent voir, en outre, que beaucoup de graphites renfermaient des quantités notables de matières minérales de natures diverses.

En 1814, Davy ⁽²³³⁾ reconnut la présence d'une petite quantité d'hydrogène dans le graphite de Borrowdale. Guyton de Morveau ⁽²³⁴⁾ qui avait tout d'abord regardé le graphite comme un composé oxygéné du carbone avait, antérieurement à Davy, trouvé aussi de l'hydrogène dans le graphite de Keswick (Cumberland) et dans celui de Villars (Piémont). Citons encore Karsten ⁽²³⁵⁾ qui envisage le graphite comme une combinaison de carbone, d'oxygène et de fer, cristallisable dans la fonte et Sefström ⁽²³⁶⁾, qui, en 1827, montrait que le fer n'est pas un constituant du graphite.

Il faut arriver à Berzélius pour voir se préciser davantage les idées

mic. Kopp. 3-200. — ⁽²²⁹⁾ SCHEELÉ. Mémoires de Chimie. Traduction française, 1^{re} partie 256 — ⁽²³⁰⁾ SCHEELÉ. Minéralogie de Cronsted. Traduction française. — ⁽²³¹⁾ THÉNARD. Traité de Chimie. 1827. — ⁽²³²⁾ TH. DE SAUSSURE. An. Ch. (1)-74-285-1809. — ⁽²³³⁾ DAVY. An. Ch. Ph. 2-1-25-1816. — ⁽²³⁴⁾ GUYTON DE MORVEAU. An. Ch. (1)-31-101-1799; 84-257-1812. — ⁽²³⁵⁾ KARSTEN. Berzélius Jahresb. 7-205-1825. — ⁽²³⁶⁾ SEFSTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 16-

sur la nature véritable du graphite. Dans son *Traité de chimie* (édition de 1845), ce savant le considère comme un état allotropique du carbone, mais il confond sous ce nom des produits très différents tels que les charbons de cornue et d'autres carbonés de pyrogénéation.

En 1860, Brodie (²³⁷), en traitant le graphite à la température du bain-marie, par un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique put le transformer en une matière de couleur jaune clair, formée de petites lamelles transparentes ayant conservé la forme des cristaux primitifs, répondant à la formule $C^{11}H^4O^8$, et à laquelle il donna le nom d'acide graphitique. Ce composé fut en outre étudié par Gottschalk (^{237 a}) en 1865.

En appliquant la curieuse réaction de Brodie à l'étude des diverses variétés de carbone, Berthelot (²³⁸) put enfin donner une définition précise du graphite : On doit désigner sous le nom de graphite toute variété de carbone susceptible de fournir par oxydation un oxyde graphitique.

En 1891, Luzi (²³⁹), reprenant une réaction déjà signalée par Marchand (²⁴⁵), Schafhault (²⁴¹) et Brodie (²³⁷), remarqua que certains graphites pulvérisés et humectés de quelques gouttes d'acide azotique fumant chargé de vapeurs nitreuses foisonnaient sous l'action de la chaleur. Cette propriété était commune à un certain nombre d'échantillons de graphite naturels, alors que d'autres, soumis à la même réaction, ne subissaient aucun changement. Il proposa de réserver aux premiers le nom de graphite et de désigner les seconds sous le nom de graphitites.

Plus récemment, Moissan (²⁴⁰), dans le cours de ses recherches sur les diverses variétés de carbone, généralisait ce fait que le graphite est une forme stable du carbone à haute température, préparait et étudiait de nombreuses variétés de graphites. Il reproduisait notamment les graphites foisonnants et montrait enfin que le graphite, état allotropique du carbone, comme le diamant, possédait comme ce dernier cette propriété de n'être pas toujours rigoureusement comparable à lui-même, et de pouvoir se présenter avec des propriétés et des aspects différents. Il existe plusieurs espèces de graphites comme il existe plusieurs espèces de diamants. Leur transformation en oxyde graphitique par oxydation reste le seul caractère qui leur soit commun ; les autres propriétés d'ordre chimique ou d'ordre physique pouvant présenter des différences plus ou moins profondes.

GRAPHITES NATURELS

Extraction. — L'extraction du graphite ne se différencie pas sensiblement des autres exploitations minières. L'étendue des gisements et

168-1829. — ²³⁷ BRODIE. *An. Ch. Ph.* (3), 59-466-1860. — (^{237 a}) GOTTSCHALK. *J. prakt. Chem.* 95-321-1865. — ²³⁸ BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (4), 49-562-1870. — (²³⁹) LUZI. *Ber. Chem. Gesell.* 24-4085-1891; BOWMAN. 20-890-1887. — (²⁴⁰) MARCHAND. *J. prakt. Chem.* 35-228-1845. — (²⁴¹) SCHAFAULT. *J. prakt. Chem.* 24-155-1840. — (²⁴²) MÈNE. *C. R.* 64-

l'épaisseur des filons sont très variables. La profondeur des mines est parfois assez grande. A Ceylan, par exemple, certains puits atteignent plus de 500 mètres. En Europe, ce sont les mines de Bavière et de Bohême qui fournissent la plus grande partie du graphite. On exploite aussi quelques gisements en Italie.

En 1898, la production pour la Bohême atteignait 95 610 quintaux, d'une valeur de 595 585 florins. La même année, l'Autriche-Hongrie exportait 159 055 quintaux, dont les 6/7 en Allemagne. L'Italie exporte aussi une certaine quantité de graphite.

A Ceylan, l'exploitation produisait, en 1898, 478 518 unités cwt. [l'unité cwt. (hundred weights) est telle que 1 unité 9684 vaut 100 kg.], dont l'exportation a été ainsi répartie : 189 000 cwt. pour les États-Unis d'Amérique, 169 000 pour le Royaume-Uni et 118 500 pour l'Europe. La valeur des graphites exploités en 1898 a atteint 11 479 682 francs.

Composition. — Les graphites naturels sont généralement très impurs. Ils sont mélangés de quantités parfois considérables de matières minérales. La proportion de cendres que laisse, après combustion, un graphite naturel est quelquefois supérieure à 50 et même à 60 pour 100. La nature de ces matières minérales est aussi très variable. Elle est en relation avec le milieu même où le graphite a pris naissance. Les analyses des graphites naturels, qui ont été faites par de nombreux auteurs, montrent les résultats les plus divergents non seulement pour les graphites d'origines très différentes, mais encore pour les échantillons provenant d'une même mine. Mène ⁽²⁵²⁾ a donné les analyses d'un très grand nombre de graphites et de leurs cendres. Nous réunirons dans la bibliographie les indications concernant la plupart des analyses publiées ^(252 à 261), et nous grouperons en un tableau quelques-unes d'entre elles à titre d'exemple (page 224).

On peut cependant rencontrer des cristaux de graphite d'une grande pureté, et ne donnant que très peu de cendres. En outre, des purifications, sur lesquelles nous reviendrons plus loin, permettent d'éliminer la presque totalité des impuretés. Dans ces graphites purs, certains auteurs ont constaté la présence de l'hydrogène; d'autres, au contraire, n'ont pu trouver trace de cet élément. Cette question de la présence de l'hydrogène dans le graphite est assez difficile à résoudre, le dosage de l'hydrogène se faisant par combustion du graphite dans l'oxygène, il est utile de tenir compte de l'eau hygroscopique que peut retenir, même à une haute température, une substance à texture lamellaire comme le graphite. Guyton de Morveau ⁽²⁵⁴⁾, H. Davy ⁽²⁵⁵⁾, Gay-Lussac et Thenard, ont reconnu que le graphite renfermait une petite quantité d'hydrogène, alors que Th. de Saussure ⁽²⁵²⁾, Allen et Pepys, et plus tard Dumas et Stass, obtenaient des résultats opposés. Depuis ces auteurs,

1091-1867. — ⁽²⁶³⁾ SCHÖFFEL. Jahresb. 912-1866. — ⁽²⁶⁴⁾ NORDSTRÖM. Jahresb. 1150-1871. — ⁽²⁶⁵⁾ REGNAULT et CLOEZ. An. Ch. Ph. (4)-7-450-1866. — ⁽²⁶⁶⁾ WOLDRICH. Jahresb. 1150-1871. — ^(267 a) CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 445-546-1860. — ⁽²⁶⁷⁾ RINGLE. Jahresb. 1150-

Analyses de quelques graphites naturels.

PROVENANCES	AUTEURS DES ANALYSES	MATIÈRES VOLATILES	CARBONE	CENDRES	COMPOSITION DES CENDRES				
					Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ca O et Mg O	Pertes et ALCALINS
Graphite de Cumberland.	Même (88).	4,10	91,55	7,55	0,525	0,288	0,120	0,060	0,012
— de Passau.	—	7,50	81,08	11,02	0,557	0,556	0,008	0,017	0,022
— de Mugrau.	—	4,10	91,05	4,85	0,618	0,285	0,080	0,007	0,010
— de Ceylan.	—	5,10	79,40	15,50	»	»	»	»	»
— de l'Australie du Sud.	—	2,15	25,75	72,10	»	»	»	»	»
— du Canada.	—	1,82	78,48	19,70	0,650	0,251	0,062	0,005	0,012
— de Madagascar.	—	5,18	70,69	24,15	0,596	0,596	0,068	0,012	0,006
— de Pine (Hautes-Alpes).	—	5,20	59,67	57,15	0,687	0,687	0,081	0,015	0,000
— de Yauzesay (Rhône).	—	0,15	94,50	5,57	»	»	»	»	»
— de l'Oural.	—	0,72	94,05	5,25	0,452	0,217	0,100	0,008	0,005
— de Bagouthalbergen (Sibérie).	Hepworth-Colling (88).	»	58,16	»	29,22	14,20	4,72	2,25	»
— — — — —	—	»	40,51	»	58,00	15,21	5,15	2,07	»
— — — — —	—	»	59,00	»	58,75	14,04	4,10	1,10	»
— — — — —	—	»	58,00	»	59,57	15,91	4,10	5,01	»
— de Stepanowki Grube (Sibérie).	S. Kern (89).	5,50	56,00	»	57,72	»	4,02	4,20	17,80
— — — — —	—	4,15	55,20	»	45,20	S. 0,04	5,05	1,00	15,41

la présence de l'hydrogène dans le graphite a encore été admise par Cloëz et Regnault⁽²⁴⁵⁾. Luzzi⁽²⁴⁹⁾, dans une série d'analyses faites en vue de rechercher les différences qui pouvaient exister entre la composition chimique des graphites et des graphitites, a obtenu les résultats suivants :

PROVENANCES DU GRAPHITE	CARBONE	HYDROGÈNE
Graphite de Ticonderoga	99,87	0,11
— — — — —	99,89	0,08
— — — — — en cristal	99,86	0,12
— Ceylan en fines écailles	99,82	0,17
— — — — —	99,75	0,20
— — — — — en grosses lamelles	99,95	traces.
— Passau	99,95	0,05
— — — — —	99,90	traces faibles.
— — — — —	99,70	0,18
— Sibérie	99,89	0,10

Les quantités d'hydrogène, trouvées par Luzzi dans les graphites, sont donc toujours très faibles. Elles peuvent même devenir sensiblement nulles. Le fait qu'un même échantillon donne à l'analyse des résultats différents, pouvant varier, dans le cas du graphite de Passau entre des traces et 0,18 d'hydrogène, semble bien indiquer que cet hydrogène ne fait pas partie constituante du graphite, mais que ce gaz s'y trouve à l'état d'eau, retenue, même à haute température, par le graphite. La teneur en eau pouvant varier avec la texture même de l'échantillon de graphite, avec son degré de ténuité, nous reviendrons plus loin, à propos de l'étude des graphites artificiels sur les expériences faites par Moissan sur la présence de l'hydrogène dans ces graphites.

Classification. — La réaction que Luzzi a étudiée pour un certain nombre de graphites naturels lui a permis de les classer en deux groupes : les graphites et les graphitites. Nous donnerons la liste des graphites naturels qu'il a examinés à ce point de vue :

1° *Graphites proprement dits, ou graphites foisonnants :*

- Graphite de Ticonderoga (États-Unis).
- de Pfaffenreuth.
- de Ceylan.
- de Bamle (Norvège).
- de Buckingham (Québec, Canada).
- de Marbach (Basse-Autriche).
- d'Argenteuil (Canada).
- de Massachusetts.
- de Salit-Amity (New-York).
- de Skutterud (Norvège).

1871. — ⁽²⁴⁶⁾ HAVER et JOHN. Jahresb. 1193-1875. — ⁽²⁴⁹⁾ KERN. Jahresb. 1193-1875; Chem. N. 32-229-1875. — ^(249 a) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (5)-27-589-1885. — ⁽²⁵⁰⁾ BELLOHOU-
BECK. Chem. Centr. Bl. 793-1880. — ⁽²⁵¹⁾ SCHNEIDER. Lipp. Jahresb. 2056-1885. — ⁽²⁵²⁾ PRI-
WOZNIK. Jahresb. 204-1886. — ⁽²⁵³⁾ H. B. VON FOULLON. Jahresb. 2221-1886. — ⁽²⁵⁴⁾ R. W.

2° *Graphitites ou graphites non foisonnants.*

- Graphite de Passau.
 — de Sibérie (Yeinissei) à 600 verstes de Turuchansk.
 — de Colfa-County (Nouveau-Mexique).
 — de Burkhardts walde (Saxe).
 — d'Ildar.
 — de Montagne-des-Pins.
 — d'Altstadt en Moravie.
 — de Storgard (Finlande).
 — d'Irkoutsk (Sibérie).
 — de Karsok, Omenask Fjord (Groenland).
 — de Wake-County (Caroline du Nord).
 — de Takaschimiza (Japon).
 — de Levigliani (Apennins).
 — de Diedelkopf (Tyrol).

Il faut ajouter, à la première liste, un graphite naturel très foisonnant, extrait d'une pegmatite d'Amérique par Moissan ^(261 a).

Purification des graphites naturels. — Les résultats analytiques, que nous avons donnés plus haut, démontrent que la purification des graphites naturels consiste dans l'élimination des proportions considérables de matières minérales, souvent riches en silice et peu attaquables par les réactifs. Le traitement par l'acide azotique, préconisé par Döbereiner ⁽²⁶²⁾ avait déjà été reconnu insuffisant par Gay-Lussac ^(262 a); Schafhautl ⁽²⁶³⁾ a conseillé l'emploi de l'acide phosphorique pour éliminer la silice. Dans leurs recherches sur la détermination du poids atomique du carbone, Dumas et Stas ⁽²⁶⁴⁾ ont utilisé le procédé de purification suivant : le graphite est chauffé au rouge avec de la potasse, puis délayé dans l'eau et lavé. On le reprend après lavage, par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau régale à l'ébullition. Après un nouveau lavage et une dessiccation, le graphite est traité par un courant de chlore au rouge blanc, pendant 18 heures, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlorure de fer ni de chlorure de silicium. En le chauffant au rouge en présence de l'air, ce graphite ne laisse plus qu'une trace de silice après sa combustion.

Brodie ⁽²⁶⁵⁾ avait indiqué, pour la purification du graphite, l'emploi d'un mélange d'acide sulfurique et de chlorate de potassium, mais il reconnut que le graphite était oxydé dans cette réaction, et ce fut le point de départ de ses recherches sur l'oxyde graphitique. Il donna ensuite un procédé se rapprochant de celui de Dumas. Le graphite, après avoir été soumis à l'action des acides minéraux, était fondu avec de la potasse au creuset d'argent. Il obtint ainsi un graphite titrant 99,96 pour 100 de

EMERSON et MAC. IVOR. Chem. N. 55-125-1887. — ⁽²⁵⁵⁾ HEPWORTH COLLING. Chem. N. 57-56-1888. — ⁽²⁵⁶⁾ RAMMELSBERG. Jahresb. 259-1875. — ⁽²⁵⁷⁾ VANUXEM. Berzelius Jahresb. 6-217-1825. — ⁽²⁵⁸⁾ SESTINI. Gazzett. ch. ital. 25-216-1895. — ⁽²⁵⁹⁾ KARSTEN. Berzelius Jahresb. 7-205-1825. — ⁽²⁶⁰⁾ PRINSEP. The Edinb. Phil. J. 13-346. — ⁽²⁶¹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-8-289-506 et 466-1896. — ^(261 a) MOISSAN. C. R. 124-538-1895. — ⁽²⁶²⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 16-97-1816. — ^(262 a) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-4-69-1817. — ⁽²⁶³⁾ SCHAFHAULT. J. prakt. Chem. 19-159-1840. — ⁽²⁶⁴⁾ DUMAS et STAS. An. Ch. Ph. (3)-1-26-1841. — ⁽²⁶⁵⁾ BRODIE. An. Ch. Ph. (5)-45-351-1855; 59-466-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 1 13-

carbone. Fedorow (^{265 a}) reconnut que, pour certains graphites, ce procédé était encore insuffisant.

La fusion avec les carbonates alcalins, suivie de traitements aux acides, a été indiquée par Löwe (²⁶⁶), puis par Gottschalk (²⁶⁷). Winkler (²⁶⁸) traite le graphite par le carbonate de sodium, additionné de soufre. Il chauffe au rouge jusqu'à ce que la flamme bleue du soufre disparaisse. La masse est reprise d'abord par l'eau, puis, après lavage, par l'acide chlorhydrique. On lave avec une solution de chlorure d'ammonium, puis finalement la silice est séparée par la lessive de soude à chaud. Après un nouvel épuisement par l'eau, on calcine le graphite dans un creuset couvert. Stingl (²⁶⁹) prend un graphite naturel aussi pur que possible, et traite par les alcalis en fusion. La masse est reprise par l'eau. Après lavage, il traite par l'eau régale, puis par l'acide fluorhydrique. Moissan (⁹⁰) a également utilisé, pour la purification des graphites naturels, la fusion avec les hydrates alcalins et l'action des acides minéraux. Il termine par des traitements alternés à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique.

GRAPHITES ARTIFICIELS

Historique. — Le premier graphite artificiel connu est le graphite de la fonte grise. Scheele l'identifia avec le graphite naturel, ainsi que nous l'avons déjà mentionné. Döbereiner (²⁷⁰) obtint du graphite, en 1816, en chauffant au rouge blanc deux parties de fer, une partie de bioxyde de manganèse et une partie de noir de fumée. Fizeau et Foucault, en 1844, indiquèrent les premiers sa formation dans l'arc électrique (^{270 a}). En 1849, Despretz (²⁷¹) reprit l'étude de la formation de graphite par l'action de l'arc sur les extrémités des électrodes en charbon entre lesquelles il le faisait jaillir. Peu après, un certain nombre d'auteurs constataient la production de graphite dans les hauts fourneaux (²⁷²⁻²⁷³), les fours à puddler (²⁷⁴), et dans quelques opérations industrielles, notamment dans la fabrication de la soude (²⁷⁵). La formation du graphite dans la concentration des lessives alcalines fut attribuée, par quelques auteurs (^{276 a}), à la décomposition de composés cyanés. Selon Thalheim (^{276 b}), ce graphite provient uniquement de l'attaque des récipients en fonte plus ou moins carburée où s'effectue l'évaporation des lessives alcalines.

H. Sainte-Claire-Deville (²⁷⁶) donnait, en 1857, un procédé de préparation du graphite, consistant à faire réagir le chorure de carbone sur la fonte en fusion. Le fer était attaqué et éliminé à l'état de chlorure

(6-1860. — (^{265 a}) FEDOROW. Jahresh. 1035-1869. — (²⁶⁶) LÖWE. J. prakt. Chem. **66**-186-1855. — (²⁶⁷) GOTTSCHALK. J. prakt. Chem. **95**-326-1865. — (²⁶⁸) WINKLER. J. prakt. Chem. **98**-343-1866. — (²⁶⁹) STINGL. Ber. Chem. Gesell. 591-1875. — (²⁷⁰) DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. **16**-97-1816. — (^{270 a}) FIZEAU et FOUCAULT. Ann. Ch. Ph. (5)-**11**-584-1844. — (²⁷¹) DESPRETZ. C. R. **29**-709-1840. — (²⁷²) SANDBERGER. Jahresh. 751-1851. — (²⁷³) LEONHARDT. Jahresh. 629-1856. — (²⁷⁴) SCHAFHAULT. Jahresh. 208-1859; J. prakt. Chem. **76**-257-1859. — (²⁷⁵) PAULI. Ph. Mag. (4)-**21**-541-1861; Jahresh. 106-1861. — (²⁷⁶) H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-**49**-72-1857. — (^{276 a}) WAGNER. Jahresh. 1110 et 1266-1870. — (^{276 b}) THALHEIM. Jahresh.

volatil, le carbone libéré, se dissolvant dans la fonte, se déposait ensuite au fur et à mesure de la destruction de cette dernière, à l'état de graphite.

Un autre mode de formation du graphite était signalé, en 1869, par Berthelot ⁽²⁷⁷⁾ dans l'attaque du bore dit cristallisé par le chlore au rouge. La transformation du carbone en graphite sous l'action de l'arc électrique fut de nouveau étudiée par Bettendorf ⁽²⁷⁸⁾, en 1870, puis par Skey ^(278 a) en 1871. Enfin, en 1871, Grüner ⁽²⁷⁹⁾ obtenait du graphite dans la réduction de minerais de fer par l'oxyde de carbone, et Jungck ⁽²⁸⁰⁾ en isolait du nickel réduit.

En 1895, Moissan ⁽⁸⁰⁾ a repris l'étude des divers modes de formation du graphite et a examiné les propriétés de ces divers graphites qu'il a groupés de la façon suivante :

1° Graphites produits par simple élévation de température. — **DIAMANT.** La transformation du diamant en graphite a été signalée dans l'étude du diamant. Composition de ce graphite : C : 99,88. Cendres : 0,016.

CARBONE SUBLIMÉ. — Le carbone sublimé qui se dépose sur l'électrode positive d'un arc électrique provenant d'un courant continu est du graphite. Ce graphite contient : C : 99,90. H : 0,051. Cendres : 0,017.

CARBONE DES EXTRÉMITÉS D'ÉLECTRODES. — Graphite compact très pur sans trace de cristallisation visible au microscope.

GRAPHITE DU CHARBON DE SUCRE. — Le charbon de sucre purifié, chauffé au four électrique, dans un creuset fermé, se transforme en graphite de densité égale à 2,19. Il renferme : 99,87 de carbone, 0,032 d'hydrogène et 0,110 de cendres.

GRAPHITE DU CHARBON DE BOIS. — Chauffé dans les mêmes conditions, le charbon de bois se transforme également en graphite amorphe ayant conservé la forme des fragments primitifs.

On peut faire rentrer, dans ce groupe, le graphite résultant de la transformation du diamant dans le tube de Crookes.

2° Graphite provenant de la solubilité du carbone dans les différents métaux. — Ces graphites peuvent se produire par deux méthodes différentes, soit que l'on déplace le carbone combiné au métal fondu par un autre corps simple, soit que l'on utilise la solubilité du carbone dans le métal liquide à très haute température.

D'une façon générale, pour obtenir les graphites des métaux réfractaires, on prépare d'abord le carbure du métal, puis, dans une nouvelle opération, on sature ce composé de carbone au moyen du four électrique. Le culot métallique obtenu est chauffé au rouge dans un courant de chlore pur et sec. Le résidu, formé par un mélange de carbone amorphe et de graphite, est attaqué par l'acide nitrique fumant, qui détruit la

1280-1880. — ⁽²⁷⁷⁾ BERTHELOT. C. R. **68-448-1869**. — ⁽²⁷⁸⁾ BETTENDORF. Jahresb. **287-1870**. — ^(278 a) SKEY. Chem. N. **23-255-1871**. — ⁽²⁷⁹⁾ GRÜNER. C. R. **73-28-1871**. — ⁽²⁸⁰⁾ JUNGCK. Jahresb. **212-1876**. — ⁽⁸⁰⁾ LEBEAU. An. Ch. Ph. (7)-**16-457-1899**. — ^(80 a) ERDMANN et KOLB-

première variété de carbone. Le graphite restant est traité par l'acide fluorhydrique à l'ébullition, puis par l'acide sulfurique tiède, et finalement lavé et séché.

Moissan a pu préparer du graphite par dissolution du carbone, au four électrique, dans l'aluminium, l'argent, le manganèse, le nickel, le chrome, le tungstène, le molybdène, l'uranium, le vanadium, le titane, le zirconium, le silicium et les carbures métalliques. Lebeau⁽²⁸¹⁾ en a obtenu, par dissolution, du carbone dans le carbure de glucinium.

Le bore et le silicium déplacent le carbone de la fonte en fusion. Cette réaction permet d'obtenir une cristallisation abondante de graphite. Le graphite obtenu avec le silicium est brillant et très bien cristallisé (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

5° Graphites provenant de la décomposition de composés carbonés à haute température. — La température seule pouvant produire la transformation du carbone en graphite, il en résulte que si la décomposition d'un composé du carbone est produite à une haute température avec mise en liberté de cet élément, ce dernier doit prendre la forme graphite. Moissan⁽⁹⁰⁾ a pu observer la formation de graphite dans la décomposition au four électrique d'un grand nombre de carbures métalliques, parmi lesquels il faut citer les carbures alcalino-terreux, les carbures des métaux des terres rares, et les carbures de manganèse et d'aluminium. Erdmann et Köhner^(281 a) ont obtenu du graphite dans la décomposition de l'acétylène en présence de cuivre réduit, vers 780°.

Préparation du graphite de la fonte de fer. — C'est à la fonte de fer que l'on s'adresse, le plus généralement, pour obtenir du graphite artificiel. On doit, pour isoler le graphite de la fonte de fer, attaquer la fonte par le chlore au rouge. On détruit le carbone amorphe par l'acide azotique fumant et l'on traite finalement par l'acide fluorhydrique. Le graphite, restant après lavage et dessiccation, est pur et ne renferme que peu d'hydrogène et de cendres. Moissan a observé que l'attaque de la fonte par l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique dans le but de peroxyder le fer, fournit un corps qui présente bien l'aspect du graphite, mais qui, après lavage et traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique ne titre que 80 à 85 pour 100 de carbone. Il se produit, dans ces conditions, un corps complexe contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène et même de l'azote que la chaleur ne détruit que difficilement.

Pour obtenir un bon rendement en graphite, il est nécessaire de partir d'une fonte saturée de carbone au four électrique. Le graphite isolé est plus brillant et mieux cristallisé.

Reproduction du graphite foisonnant. — Dans le cours de ses recherches sur les graphites, Moissan a constaté que le graphite provenant de la dissolution du carbone dans le platine présentait la pro-

VER. Z. anorg. Chem. 18-48-1898. — (281) MOISSAN. C. R. 116-608-1895. — (281 a) ACHESON.

priété de foisonner abondamment lorsqu'on le soumettait à l'action de la chaleur.

Pour le préparer, on fond, au four électrique, un culot de platine, d'environ 400 gr., placé dans un creuset de charbon. Le courant utilisé était de 450 ampères sous 50 volts. Le platine fond rapidement et commence à distiller après quelques minutes. La vapeur de platine se condense sous forme de globules sur les parties les moins chaudes du four et sur les électrodes. Après six à huit minutes, on arrête l'expérience et on laisse le métal se refroidir lentement. Le culot métallique est traité ensuite par l'eau régale à plusieurs reprises, enfin le résidu est lavé à l'eau bouillante et séché. Le rendement est de 1,45 pour 100 environ (Moissan).

On produit encore du graphite foisonnant lorsque l'on refroidit brusquement de la fonte de fer en fusion dans de l'eau. On obtient, à la surface du culot, du graphite ordinaire, et, à une faible profondeur, une notable quantité de graphite qui, traité par l'acide azotique, se gonfle avec rapidité dès qu'on le chauffe. Ce dernier graphite est brillant et d'une belle couleur noire. Il se présente en cristaux trapus dont les angles sont souvent émoussés et en masses irrégulières dont la forme est arrondie

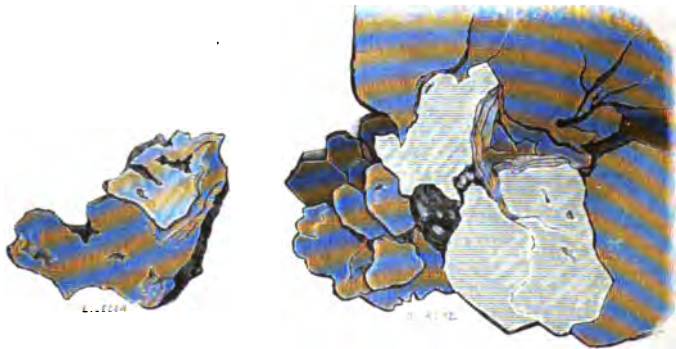


Fig. 17.

(fig. 17). Il rappelle, par son aspect, le graphite rencontré dans la terre bleue du Cap (fig. 16, b).

En outre, tous les graphites des métaux réfractaires, pour lesquels la saturation par le carbone ne se produit qu'à une haute température, sont plus ou moins foisonnants (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

Préparation industrielle du graphite. — La préparation industrielle du graphite est basée surtout sur l'action exercée par une haute température sur le carbone amorphe. Mais l'action de la chaleur, s'exerçant dans ce cas en présence d'impuretés en quantités parfois notables, il en résulte que les autres modes de formation peuvent également

Elektr. Z. 6-226-1900; J. Am. Chem. Soc. 23-66-1901; J. Franklin. Inst. 147-475-1901. —

intervenir et surtout le dernier que nous avons mentionné, la décomposition des composés carburés.

Deux procédés surtout sont employés industriellement, le procédé Acheson^(283 à 285) et le procédé Girard et Street⁽²⁸⁶⁾.

PROCÉDÉ ACHESON. — Acheson a observé la formation du graphite dans les fours à carborandum. On sait que, dans ces fours, une âme de charbon est placée au milieu du mélange des matières réagissantes et portée à une haute température par le passage d'un courant électrique intense. Après une opération, on constate que l'âme du four est partiellement transformée en graphite et que le siliciure de carbone avoisinant est complètement décomposé; le silicium a disparu et il reste du graphite ayant conservé la forme des cristaux de carborandum. En faisant une série d'expériences en vue d'étudier cette production de graphite, Acheson remarqua que la graphitisation de l'âme du four était d'autant plus complète que le carbone dont elle était constituée était plus impur. Ce rôle des impuretés s'explique par leur action sur le carbone, qui donne lieu à des combinaisons dissociables par une élévation plus grande de la température, avec formation de graphite. Leur décomposition est tout à fait comparable à celle du siliciure de carbone.

Acheson utilise des anthracites renfermant 25 à 30 pour 100 de cendres ou encore les résidus de la préparation du carborandum.

PROCÉDÉ GIRARD ET STREET. — Dans le procédé Girard et Street le carbone à graphiter est presque pur. Après avoir été agglomérée et moulée sous la forme convenable pour son utilisation ultérieure, la pièce à graphiter est placée dans la chambre de chauffe d'un four électrique à courant alternatif. Ce four est formé d'un bloc en matériaux réfractaires soutenus par une enveloppe extérieure métallique. La chambre de chauffe dont les parois sont constituées par des pièces en charbon, porte quatre orifices suivant deux directions perpendiculaires. Par deux de ces ouvertures passent les électrodes et par les deux autres la pièce à graphiter. Cette dernière peut se mouvoir de façon à traverser la chambre de chauffe avec une vitesse qui sera d'autant moins grande que son volume sera lui-même plus considérable. Les pièces à graphiter sont faites de charbon pur additionné de 2 pour 100 environ de matière étrangère (fer, silice, acide borique). Le rôle des impuretés n'est cependant pas négligeable, et cette faible proportion est suffisante pour abaisser la température de transformation dans d'assez grandes limites. Le graphite que l'on obtient ainsi est à grain très fin et peut se travailler aisément. On peut le tourner, le tarauder, l'ajuster aussi facilement que du bois.

Propriétés physiques. — **FORME.** — Le graphite est un corps d'un gris noir réfléchissant parfois la lumière avec une grande intensité. Il cristallise dans le système monoclinique⁽²⁸⁷⁻²⁸⁸⁾. L'angle *m* est de

⁽²⁸⁴⁾ OTTO et MÜHLAUSER. Chem. Zeit. 26-356-1902. — ⁽²⁸⁵⁾ FITZGERALD. J. Chem. Soc. Ind. 20-445-1901; J. Franklin. Inst. 154-521-1902; J. Am. Chem. Soc. 25-66 et 110-1905. — ⁽²⁸⁶⁾ STREET. B. S. Electricien, mai 1895. — ⁽²⁸⁷⁾ NORDENSKJOLD. An. Ph. Chem. Pogg. 96-

124° 33', par conséquent très voisin de 120° et comme les cristaux présentent le plus souvent les faces *m*, *p* et *g'*, il fut regardé longtemps comme hexagonal [Kenngoff⁽²⁸⁹⁾, Haidinger⁽²⁹⁰⁾]. Le graphite se clive facilement suivant *p*.

Le graphite est très tendre, flexible et laisse une trace grise lorsqu'on le frotte sur le papier. Le graphite est perméable aux gaz (Graham)^(290 a).

DENSITÉ. — La densité du graphite est généralement voisine de 2,2, mais elle peut varier suivant les échantillons. Nous avons réuni en un tableau les résultats d'un assez grand nombre de déterminations. (Voir aussi Mène⁽²⁴²⁾).

PROVENANCES	DENSITÉS	AUTEURS DES DÉTERMINATIONS
Graphite de Ticonderoga	2,229	Kenngoff ⁽²⁸⁹⁾ .
— de Ceylan	2,25	Brodie ⁽²⁹¹⁾ .
— — — — —	2,26	—
— purifié	1,802	Löwe ⁽²⁹²⁾ .
— — — — —	1,844	—
— pur : Ceylan	2,257	Rammelsberg ⁽²⁹³⁾ .
— — — — —	2,246	—
— Borrowdale	2,286	—
— de l'Iennesse inférieur	2,275	—
— d'Upérniwick	2,298	—
— d'Arendale	2,321	—
— de Ticonderoga	2,17	—
— de haut fourneau	2,30	—
— du charbon de sucre	2,10	Moissan ⁽²⁹⁴⁾ .
— de l'aluminium	2,11	—
— de la fonte grise	2,17	—
— de la fonte fortement chauffée	2,18	—
— de la fonte refroidie dans l'eau	2,16	—
— du ferrosilicium	2,20	—
— foisonnant du platine	2,06	—
— — — — —	2,18	—
— obtenu sous pression	2,55	—

D'après Spring, le graphite s'agglomère sous une forte pression⁽²⁹⁴⁾. Lorsque du graphite est préparé sous pression, sa densité peut s'élever à 2,55 (Moissan)^(294 a).

VOLATILISATION. — Moissan a démontré⁽⁹⁹⁾ qu'à la température du four électrique le graphite se volatilise sans fondre :

1° En chauffant dans le four électrique au moyen d'un arc de 1200 ampères sous 80 volts un petit creuset de charbon bien pur dans lequel un couvercle massif entrait profondément à frottement doux.

110-1855. — ⁽²⁸⁸⁾ WALTER. Jahrb. Geol. Gescell. **41**-359-1890; Chem. Centr. Bl. 20-1890. — ⁽²⁸⁹⁾ KENNGOFF. Sitz. Akad. Wien. **13**-69-1854. — ⁽²⁹⁰⁾ HAIDINGER. Handb. bestim. Miner. Wien. 515-1845. — ^(290 a) GRAHAM. An. Ch. Ph. (4)-1-110 et 2-154-1864. — ⁽²⁹¹⁾ BRODIE. Jahrb. 69-1859. — ⁽²⁹²⁾ LÖWE. Jahrb. 266-1855. — ⁽²⁹³⁾ RAMMELSBURG. Ber. Chem. Gesell. **6**-188-1875. — ⁽²⁹⁴⁾ SPRING. An. Ch. Ph. (5)-22-190-1881. — ^(294 a) MOISSAN. C. R. **123**-206-1896.

Après une chauffe de dix minutes, suffisante pour volatiliser plusieurs centaines de grammes de chaux, le creuset était entièrement transformé en graphite, mais le couvercle n'adhérait aucunement au creuset ;

2° Du charbon de sucre ou du charbon de bois pulvérulent, chauffé dans le creuset, dans les mêmes conditions, n'a présenté aucune trace de soudure entre les différents fragments ;

5° Dans le four électrique, l'électrode positive creuse a été terminée par un petit cylindre de charbon, s'ajustant à frottement doux dans la cavité, puis on a fait agir, pendant dix minutes, un courant de 2200 ampères sous 70 volts. Après l'expérience, le cylindre, qui s'est trouvé dans la partie la plus chaude de l'arc, est déformé mais ne s'est pas soudé à l'électrode.

Le graphite, suffisamment chauffé, passe donc de l'état solide à l'état gazeux, sans prendre l'état liquide.

La fusion du graphite, observée par divers auteurs, n'était qu'apparente et due à la présence d'impuretés fusibles. Il en est de même de la prétendue volatilisation à des températures relativement peu élevées (²⁹⁵ à ³⁰⁰).

Vapeur de graphite. — En chauffant le graphite dans le four électrique, il passe à l'état de gaz. Moissan a pu condenser la vapeur de carbone par trois procédés différents :

1° Par distillation : la vapeur de carbone, condensée dans un tube de charbon dont la paroi extérieure était chauffée par un arc électrique puissant (1000 ampères, 70 volts), a donné un dépôt noir entièrement formé de graphite ;

2° Par condensation sur un corps froid : en plaçant un tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide dans le four électrique en pleine marche, on recueille, à la surface du tube, un dépôt noir qui a été traité, à froid, par l'acide chlorhydrique très étendu pour le débarrasser de la chaux vive. Ce dépôt contient de petites sphères de silice et d'autres impuretés, mais il renferme surtout du carbone dont les parties lourdes ou légères sont formées de petits cristaux microscopiques qui présentent tous les caractères du graphite ;

5° Par condensation sur une paroi chaude : lorsque l'on fait jaillir l'arc électrique dans un four en chaux vive, pour éviter la présence de l'acide carbonique qui transforme la vapeur de carbone en oxyde, on obtient, surtout au pôle positif, avec du courant continu, des champignons de carbone qui proviennent de la vaporisation de ce métalloïde dans l'arc lui-même. Ce carbone, dont la surface est plus ou moins arrondi, examiné au microscope, ne présente lui aussi aucune apparence de fusion. Sa densité est de 2,10. A l'analyse, il donne 99,9 de carbone. C'est du carbone pur produit par distillation, il possède tous les caractères du graphite ;

⁽²⁹⁶⁾ VANUXEM. J. Chem. Ph. Schweig. **43**-255-1825. — ⁽²⁹⁶⁾ WEST. An. Phil. Lond. **21**-514. — ⁽²⁹⁷⁾ GRISCOM. An. Phil. Lond. **22**-75. — ⁽²⁹⁸⁾ HARE. Am. J. Sc. **10**-110-1826. — ⁽²⁹⁹⁾ ELSNER. J. prakt. Chem. **99**-257-1866. — ⁽³⁰⁰⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (4)-**7**-450-1866. — ⁽³⁰¹⁾ FIZEAU.

4° En poussant une lampe à incandescence à filament de charbon pur. nous avons obtenu, après 900 heures d'éclairage, une ampoule recouverte à l'intérieur d'un voile noir assez épais. Ce dépôt était un mélange de différentes variétés de carbone très riche en graphite.

En résumé, lorsque le carbone gazeux reprend l'état solide, il fournit toujours du graphite.

DILATATION. — Le coefficient de dilatation linéaire du graphite est, selon Fizeau⁽³⁰¹⁾, 0,0000786. La variation, pour un degré de température exprimée en cent millièmes, est 1,01. L'allongement de l'unité de longueur entre 0 et 100° est 0,000796.

CHALEUR SPÉCIFIQUE. — La chaleur spécifique du graphite est plus grande que celle du diamant. Regnault⁽³⁰²⁾ a trouvé 0,197 à 0,2019 pour le graphite naturel, et 0,197 pour le graphite des hauts fourneaux. Kopp⁽³⁰³⁾ trouva des nombres plus faibles : 0,174 pour le graphite de Ceylan, et 0,166 pour le graphite des hauts fourneaux. Les résultats de Bettendorf et Wülner⁽³⁰⁴⁾ se rapprochent de ceux de Regnault : 0,1955 pour le graphite de Ceylan, et 0,1961 pour le graphite des hauts fourneaux. Spring^(304 a) a trouvé pour le graphite de Ceylan 0,20242 et 0,20471.

Dewar⁽³⁰⁵⁾ et Weber⁽³⁰⁶⁾ ont démontré que la chaleur spécifique du graphite croît avec la température. Pour Dewar, la chaleur spécifique croît de 0,3 à 1 entre 19° et 1040°.

Weber a donné les nombres suivants :

— 50°,5	0,1138	201°,6	0,2066
— 10°,7	0,1437	240°,5	0,5250
+ 10°,8	0,1604	641°,0	0,4454
+ 61°,5	0,1990	822°,0	0,4559
138°,3	0,2542	977°,0	0,4670

La valeur de la chaleur spécifique du graphite, comme celle du diamant, tend, au fur et à mesure que la température s'élève, vers une limite qui se confond avec celle de cette dernière.

Selon Violle⁽³¹⁰⁾, la chaleur spécifique du graphite, au-dessus de 1000°, croît linéairement avec la température, suivant la formule : $C_p' = 0,355 + 0,00006 t$. La chaleur, cédée par un gramme de graphite solide depuis sa température de volatilisation jusqu'à 0°, est de 2050 calories. Violle a déduit de ces données la température d'ébullition du graphite qui serait 3600°.

CONDUCTIBILITÉ. — Le graphite conduit mieux la chaleur que le diamant. Il conduit l'électricité⁽³¹²⁻³¹³⁾. Le mélange de graphite et de paraffine serait isolant selon Birdwell⁽³¹⁴⁾ et Skey⁽³¹⁵⁾.

C. R. 68-1125-1869. — (302) REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-4-202-1841; (4)-7-450-1865. — (303) KOPP. Jahresh. 25-1866. — (304) BETTENDORF et WÜLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 133-205-1868. — (304 a) SPRING. An. Ch. Ph. (5)-7-214-1876. — (305) DEWAR. Ber. Chem. Gesell. 5-814-1872. — (306) WEBER. An. Ch. Ph. (5)-7-141-1876; An. Ph. Chem. Pogg. 154-567-1874. — (307) SPRING. An. Ch. Ph. (5)-7-210-1876. — (310) VIOLLE. C. R. 120-868-1895. — (311) BERN. J. Chem. Soc. 78-259-1900. — (312) BRODIE. Jahresh. 297-1855. — (313) MATTHUSEX. An. Ph.

MAGNÉTISME. — Holz a étudié les phénomènes magnétiques fournis par des échantillons de graphite ferrugineux. 3 étaient magnétiques, 4 diamagnétiques et 2 montraient un magnétisme permanent.

Propriétés chimiques. — Le graphite, fortement chauffé au four électrique, se volatilise sans fondre et sans se modifier. C'est la variété de carbone stable à haute température.

Chauffé dans l'hydrogène, il n'éprouve aucun changement. Le fluor attaque le graphite à une température voisine du rouge sombre. Le chlore, le brome et l'iode ne s'y combinent pas.

Le graphite brûle dans l'oxygène plus facilement que le diamant⁽³¹⁷⁻³¹⁸⁾. Stolba⁽³¹⁹⁾ a constaté que cette combustion était facilitée par la présence d'argent réduit. Moissan⁽⁹⁰⁾ a montré que les différents graphites, comme les diamants, se combinaient à l'oxygène à des températures variables. Les températures d'inflammation varient entre 620 et 690°, ce qui indique l'existence de plusieurs variétés de graphite. De même que pour le diamant, Moissan a démontré que, bien avant sa température d'inflammation, un graphite quelconque s'oxydait lentement sans incandescence en produisant de l'anhydride carbonique.

La plupart des graphites artificiels renferment une petite quantité d'hydrogène. Cette quantité d'hydrogène diminue nettement à mesure que leur pureté augmente. Selon Moissan⁽⁹⁰⁾, cet hydrogène provient soit d'un phénomène physique : condensation du gaz hydrogène dans le graphite ; soit d'un phénomène chimique : hydrogénation du carbure de fer ou de certaines variétés de carbone contenues dans le graphite. Pour bien établir que cet hydrogène n'est pas en combinaison dans le graphite, Moissan a préparé du graphite par saturation d'un culot de fer au moyen du carbone, sous l'action d'un arc électrique puissant (2200 ampères sous 60 volts). La fonte, obtenue dans ces conditions, est recouverte de cristaux de graphite. Ce graphite se sépare aisément du culot métallique. La combustion immédiate de 0^{gr},076 de ce graphite dans l'oxygène a donné une quantité d'eau de 1 mgr, quantité qui est sensiblement de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences. Un graphite, qui n'est traité par aucun réactif et qui est chauffé au préalable dans le vide, ne fournit plus d'eau par sa combustion dans l'oxygène.

Le graphite n'est attaqué par l'acide sulfurique bouilli ni à froid ni à 100° (Berthelot)^(319 a). Les acides chlorhydrique et fluorhydrique sont également sans action. L'acide azotique, même concentré, n'attaque pas le graphite ; nous avons vu, cependant, que certains graphites, ayant été soumis à l'action de cet acide, avaient acquis la propriété de foisonner sous l'action de la chaleur. Ce foisonnement a lieu généralement entre 165 et 175° (Moissan). Au moment du foisonnement, il se dégage une

Chem. Pogg. 103-428-1858. — ⁽³¹⁴⁾ BIRDWELL. Jahresh. 151-1882 ; Ph. Mag. (5)-13-547-1882 ; Chem. N. 45-155-1882. — ⁽³¹⁵⁾ SKEY. Chem. N. 23-255-1871. — ⁽³¹⁶⁾ HOLZ. An. Ph. Chem. Pogg. 151-69-1874. — ⁽³¹⁷⁾ G. ROSE. Jahresh. 216-1872. — ⁽³¹⁸⁾ BLINDOW. Ber. Chem. Gesell. 9-19-1876. — ⁽³¹⁹⁾ STOLBA. Chem. Centr. Bl. 501-1888 ; 207-1889. — ^(319 a) BER-

petite quantité d'anhydride carbonique. Pour cette raison, Moissan^(322 a) attribue le foisonnement au dégagement de gaz provenant de l'attaque de traces de carbone amorphe interposées entre les lamelles de graphite.

L'oxydation du graphite peut être obtenue par divers réactifs. Le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique le transforme quantitativement en anhydride carbonique, plus facilement que le diamant⁽³²⁰⁻³²¹⁾. L'attaque se produit à des températures différentes pour les diverses variétés de graphite (Moissan)⁽⁹⁰⁾. Le graphite peut encore être oxydé par l'acide iodique (Ditte)⁽³²²⁾.

Selon Schultze⁽³²³⁾, il est attaqué par la solution alcaline de permanganate de potassium avec production d'acide oxalique. L'azotate de potassium en fusion oxyde le graphite; d'après Rammelsberg^(323 a), certains graphites résisteraient à ce réactif.

Un autre mode d'oxydation est fourni par l'action d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Il se produit alors un composé ternaire d'oxygène, d'hydrogène et de carbone, auquel Brodie⁽³²⁶⁾ a donné le nom d'acide graphitique. Le graphite, qui n'est pas attaqué par l'acide azotique⁽³²⁴⁾ et par l'acide sulfurique⁽³²⁵⁾ d'une façon sensible, est au contraire assez rapidement transformé en acide graphitique en présence de ces acides additionnés de chlorate de potassium. L'acide nitrique donne les meilleurs résultats et réagit d'autant plus vite qu'il est plus concentré et que le chlorate de potassium est bien sec [Gottschalk⁽³²⁷⁾, Moissan⁽⁹⁰⁾].

Berthelot⁽³²⁸⁾ a étudié l'action du mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique sur diverses espèces de graphite, et a observé que les dérivés produits variaient avec la nature des graphites employés. Hubener⁽³²⁹⁾, puis Luzzi⁽³³⁰⁾ ont constaté que de l'acide mellique prend naissance dans cette réaction à côté de l'oxyde graphitique.

Moissan⁽⁹⁰⁾ a poursuivi la transformation de nombreuses variétés de graphite en oxyde graphitique. Comme dans les autres modes d'oxydation du graphite, il a reconnu que la vitesse de la réaction variait d'une espèce de graphite à l'autre. Le terme final de l'attaque étant toujours un oxyde graphitique de couleur jaune pâle. En rapprochant de ces divers modes d'attaque du graphite, leurs conditions de formation, on voit que le graphite est d'autant plus stable, en présence d'acide nitrique et de chlorate de potassium, qu'il a été produit à une température plus élevée. C'est là un fait général et l'on peut dire que le graphite est d'autant plus pur et d'autant plus stable qu'il a été formé à plus haute température.

THELOT. *An. Ch. Ph.* (7)-14-206-1898. — (320) R.-E. ROGERS et W.-M. ROGERS. *Am. J. Sc.* (2)-5-352. — (321) WIDMER. *Chem. Centr. Bl.* 977-1890. — (322) DITTE. *B. Soc. Ch.* (3)-13-521. — (322 a) MOISSAN. *C. R.* 120-17-1895. — (323) SCHULTZE. *Ber. Chem. Gesell.* 802-1871. — (323 a) RAMMELSBURG. *Jahresb.* 259-1875. — (324) SCHAFFHAULT. *J. prakt. Chem.* 21-155-1840; 76-500-1859. — (325) MARCHAND. *J. prakt. Chem.* 35-520-1845. — (326) BRODIE. *An. Ch. Ph.* (3)-45-551-1855; *An. Chem. Pharm. Lieb.* 97-128-1856 et 113-6-1860. — (327) GOTTSCHALK. *J. prakt. Chem.* 85-521-1862. — (328) BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (4)-19-599-1870. — (329) HUBENER. *Chem. Centr. Bl.* 822-1890. — (330) LUZZI. *Chem. Centr. Bl.* 290-1892. — (330 a) STRUTHERS. *J. Amer. Soc.* 9-445-1905.

Le graphite se différencie donc essentiellement du diamant par cette oxydation avec transformation en un composé ternaire; nous verrons que cette propriété l'éloigne aussi nettement du carbone amorphe.

Usages. — L'usage le plus ancien et le plus important du graphite est son application à la fabrication des crayons. La facilité avec laquelle sa poussière adhère sur la surface des objets et sa conductibilité pour l'électricité, l'ont fait employer pour recouvrir la surface des moules en galvanoplastie. En raison de ses propriétés physiques, il est utilisé comme lubrifiant. On l'emploie dans la métallurgie seul ou mélangé d'argile pour confectionner des creusets ou des briques réfractaires. Enfin, le graphite artificiel est surtout utilisé à la fabrication des électrodes, des creusets et des tubes employés en électro-métallurgie.

Statistique. — Le commerce français du graphite représente à l'importation un total de 27 000 quintaux d'une valeur de 675 000 francs environ. Les $\frac{2}{3}$ viennent d'Italie, le reste d'Allemagne et d'Angleterre. L'exportation comprend 5127 quintaux d'une valeur de 78 171 francs exportés pour $\frac{1}{3}$ en Belgique, $\frac{1}{4}$ en Suisse et le reste en Allemagne et en Angleterre.

Aux États-Unis, l'exportation du graphite en 1902 a été de 2 558 000 pounds, dont 1 475 000 pounds sous forme d'électrodes (Struthers) ^(330 a). Pour le graphite naturel, l'exportation, en 1902, atteignait 1209 pounds de graphite amorphe et 4 171 842 pounds de graphite cristallisé.

CARBONES AMORPHES

On doit comprendre, sous le nom de carbone amorphe, toute substance autre que le diamant ou le graphite qui, comme ces deux corps, peut fournir, en brûlant dans l'oxygène, 44 grammes d'anhydride carbonique pour 12 grammes de matière brûlée.

En réalité, on désigne le plus souvent sous le nom de carbone amorphe, des substances qui tendent vers cette pureté, et qui renferment toujours de petites quantités d'hydrogène ou d'autres corps provenant des composés qui leur ont donné naissance.

Les modes de formation des carbones amorphes tant dans la nature que dans les laboratoires, sont très nombreux, mais les divers carbones qui en résultent peuvent toujours être compris dans l'un des deux groupes suivants :

1° Les *carbones de réaction* résultant de la décomposition d'un corps carboné à l'aide d'un réactif quelconque ;

2° Les *carbones de pyrogénéation* provenant de la destruction de composés carbonés sous l'action de la chaleur.

Nous étudierons successivement les diverses variétés de carbone se rattachant à chacun de ces groupes.

^(330 b) BERTHELOT et ANDRÉ. An. Ch. Ph. (6)-25-564-1892. — ⁽³³¹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-

CARBONES AMORPHES DE RÉACTION

Les carbones amorphes, préparés par l'action de divers réactifs sur les composés du carbone, peuvent résulter d'une réaction lente ou d'une réaction vive. Ces différences dans le procédé suivi pour la préparation du carbone amorphe permettent de classer, en deux catégories, les diverses variétés que nous avons à étudier dans ce groupe. Cette classification sera justifiée par les variations que nous observerons dans les propriétés des différents échantillons.

I. Carbones amorphes produits par réaction lente et à basse température. — Les carbones amorphes, produits par réaction lente, sont ceux qui ont été les moins étudiés jusqu'ici. Avant les recherches de Moissan⁽⁹⁰⁾, quelques modes de formation seulement avaient été signalés, sans que l'étude des produits obtenus ait été poursuivie.

1° Action de l'acide sulfurique sur les matières organiques. — Un grand nombre de matières organiques, mises en présence d'acide sulfurique concentré, noircissent, se déshydratent et se transforment en un produit de couleur foncée plus ou moins riche en carbone.

Moissan⁽⁹⁰⁾ a étudié le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon. L'amidon est chauffé pendant 48 heures à 200° avec de l'acide sulfurique fumant. La matière noire, ainsi obtenue, est lavée à l'eau froide, à l'alcool, puis à l'éther. C'est, après dessiccation, une poudre noire, qui, sous le microscope, paraît à peu près homogène. Mais ce produit est complexe et plus riche en carbone que les acides humiques que Berthelot et André^(350 b) ont préparés par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sucre. L'analyse a fourni les chiffres suivants : carbone : 76,69; hydrogène : 2,29; cendres : 2,64.

En le chauffant à l'air, ce carbone perd une partie de ses produits organiques et devient moins impur. Il renferme : carbone, 88,21; hydrogène, 0,75; cendres, 4,26 et il contient encore une petite quantité de soufre^(*).

La décomposition des matières organiques, par l'acide sulfurique, ne fournit donc pas de carbone pur. Les produits noirs, qui prennent naissance dans ces réactions, sont toujours formés, comme dans le cas de l'amidon, de composés provenant d'une destruction partielle des corps organiques et renfermant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ils sont généralement en partie solubles dans les lessives alcalines, par suite de la présence d'acides humiques.

2° Action du perchlorure de fer sur l'anthracène. — L'anthracène chauffé à 180° dans un appareil à reflux en présence d'une solution saturée de perchlorure de fer, se décompose, et se transforme en une poudre de couleur marron qui, séchée, devient noire. On traite par l'acide

19-425-1870. — (352) MOISSAN. *Ann. Ch. Ph.* (7)-18-545-1899. — (353) DRAGGENDORF. *Jahresh.*

* Nous ne donnons pas l'oxygène dosé par différence, car nous ne pouvons savoir si tout l'hydrogène se trouvait à l'état d'eau dans le composé analysé.

chlorhydrique, on lave à l'eau bouillante et l'on sèche de nouveau. Le produit est alors épuisé complètement par la benzine, par l'alcool et par l'éther. Le résidu est noir, d'aspect velouté. L'analyse fournit les chiffres suivants : carbone, 62,17; hydrogène, 0,91; cendres, 21,29. Ces cendres sont très ferrugineuses. Le fer entre comme constituant dans la molécule et ne s'élimine pas par des traitements répétés aux acides. Cette réaction du perchlorure de fer sur l'anthracène ne fournit donc pas de carbone amorphe pur. Il en est de même dans presque toutes les réactions de chimie organique donnant naissance à des produits noirs, charbonneux, ayant l'aspect du carbone. Ces corps renferment du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène, parfois même de l'azote, et en outre ils retiennent à l'état de combinaison une proportion notable des substances minérales en présence desquelles ils ont été formés.

5° Action de divers réactifs sur le tétraiodure de carbone. —

a) ACTION DE LA CHALEUR. — A 200°, dans le vide, le tétraiodure de carbone se décompose en donnant du protoiodure, de l'iode, et une matière noire amorphe. Ce produit ne renferme que 45,44 pour 100 de carbone. Il ne contient pas d'hydrogène, mais il retient une grande quantité d'iode.

b) ACTION DE LA PILE DE SMITHSON. — Une pile de Smithson, formée d'une lame d'étain sur laquelle est enroulée une feuille d'or, a été placée dans une solution sulfocarbonique de tétraiodure de carbone. Le tube, qui renfermait le liquide et la pile, a été étiré, rempli d'anhydride carbonique, soumis à l'action du vide et fermé à la lampe. Après 4 années de contact, la surface de l'étain était recouverte de beaux cristaux d'iodure d'étain, et la lame d'or d'un enduit de couleur marron amorphe. Ce produit est insoluble dans les acides, sauf l'acide azotique concentré; il contient de l'iode. Cette décomposition lente du tétraiodure de carbone ne donne donc pas de carbone amorphe pur (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

c) ACTION DE QUELQUES MÉTAUX. — Le sodium, l'argent, le mercure, le plomb réduisent lentement à froid le tétraiodure de carbone à l'état de protoiodure sans qu'il y ait mise en liberté de carbone. Le zinc et surtout le magnésium donnent, après un contact prolongé pendant quatre années, un résidu de couleur marron, riche en carbone, ne fournissant par combustion dans l'oxygène que des traces d'iode et de magnésium. C'est un produit amorphe, très léger et sans dureté (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

4° Oxydation lente de l'acétylure cuivreux. — Berthelot⁽³³¹⁾ a isolé un carbone amorphe en traitant par l'acide chlorhydrique le produit de l'oxydation lente de l'acétylure de cuivre, à la température ordinaire. Ce carbone se dissout entièrement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Ses autres propriétés n'ont pas été décrites.

5° Attaque des fontes. — On peut encore ranger, parmi ces carbones amorphes, les produits plus ou moins purs, parfois mélangés de graphite que l'on obtient dans la destruction des carbures métalliques et plus

111-4861. — (334) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-2642. — (335) GORE. Chem. N. 50-125-

particulièrement des fontes et des aciers par certains réactifs tels que le bichlorure de mercure, l'eau iodée, etc.

En résumé, tous les produits, que l'on isole dans ces réactions lentes, sont amorphes, très impurs. Ils renferment toujours une certaine quantité des éléments en présence desquels ils se sont formés. Ces impuretés sont à l'état de combinaisons et les divers réactifs ne les attaquent que très imparfaitement. L'échantillon le plus pur, obtenu par Moissan, est le carbone résultant de la décomposition du tétraiodure de carbone par le magnésium à froid. De l'examen de ce corps, on peut conclure que le carbone, préparé à la température ordinaire, possède une couleur marron, une faible densité et est très facilement oxydable par l'acide azotique ou l'acide chromique.

II. Carbones produits par réaction vive et à température relativement élevée. — On obtient du carbone amorphe dans la décomposition de l'anhydride carbonique par un métal réducteur, par exemple, dans la combustion d'un ruban de magnésium dans le gaz carbonique. Les métaux alcalins réduisent aussi ce gaz. L'action du calcium a été étudiée par Moissan⁽³³²⁾. L'anhydride carbonique agit différemment suivant que le métal est chauffé lentement ou brusquement en présence de ce gaz. Dans le premier cas, il y a mise en liberté de carbone et formation de chaux et d'une petite quantité de carbure de calcium. Ces corps solides limitent la réaction, et l'intérieur du fragment de calcium reste inaltéré. Dans le cas où le métal est chauffé rapidement, il y a surtout production de carbure de calcium et de chaux.

Il se produit encore du carbone amorphe dans l'action du bore sur le gaz carbonique. Le bore, porté au rouge dans ce gaz, brûle avec incandescence. Il reste un produit noir poreux qui, repris par l'eau, abandonne du carbone amorphe. Ce carbone est assez pur; il ne renferme que 1,41 pour 100 de cendres. Il brûle dans l'oxygène à 490°.

La décomposition des carbonates alcalins par les réducteurs fournit, dans certains cas, du carbone amorphe. Draggendorf⁽³³³⁾ en a obtenu par l'action du phosphore, au rouge, sur les carbonates de potassium et de sodium. Il se produit, dans cette réaction, une petite quantité de graphite (Berthelot). Le magnésium, réagissant sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux, peut donner de même du carbone amorphe (Winkler)⁽³³⁴⁾.

Gore⁽³³⁵⁾ a isolé du carbone amorphe dans l'action du phosphore sur le cyanure de potassium. Porcher⁽³³⁶⁾ obtient du carbone amorphe en décomposant le tétrachlorure de carbone par le sodium. Berthelot⁽³³¹⁾ utilise l'action du chlore ou de l'iode sur différents carbures d'hydrogène. A 280°, l'acide iodhydrique réagissant sur le benzène n'a donné que du carbone amorphe impur, tandis que l'éther iodhydrique chauffé au rouge fournit un mélange de carbone amorphe et de graphite (Berthelot).

Moissan⁽³³⁷⁾, dans son étude des carbures métalliques, a fréquemment isolé du carbone amorphe en soumettant ces composés à l'action de

1884. — (336) PORCHER. Chem. N. 44-205-1881. — (337) MOISSAN. Le four électrique. Steinhel.

divers réactifs parmi lesquels il convient de citer surtout le chlore, le brome, l'iode et les hydracides gazeux.

Bien que les carbones amorphes, obtenus dans les réactions vives, soient généralement plus purs que les carbones résultant des réactions lentes, ils renferment toujours des substances minérales provenant du milieu dans lequel ils se sont formés, et ils les retiennent avec énergie.

CARBONES DE PYROGÉNATION

Les matières organiques, chauffées à l'abri de l'air à une température suffisamment élevée, se décomposent et abandonnent un résidu charbonneux plus ou moins riche en carbone. Ces résidus renferment toujours une certaine quantité d'hydrogène qui va en diminuant au fur et à mesure que la température de décomposition s'élève. La présence de cet hydrogène s'explique aisément par l'existence de carbures d'hydrogène riches en carbone, d'une grande stabilité à haute température, tels que le carbopétrocène de Prunier⁽³³⁸⁾ qui renferme 96 à 97 pour 100 de carbone.

Dans son remarquable mémoire sur la théorie des corps pyrogénés, Berthelot⁽³³⁹⁾, à la suite de son étude des condensations successives des carbures d'hydrogène sous l'influence de la chaleur, explique ainsi le mode de production du carbone dans ces réactions pyrogénées :

« Nous avons vu, par l'exemple du formène et du benzène, comment l'influence d'une température très élevée engendre successivement des carbures de plus en plus riches en carbone, de moins en moins volatils, et dont l'équivalent et le poids atomique vont sans cesse en augmentant. Ces condensations successives finissent par développer des carbures goudronneux et bitumineux et aboutissent au charbon, produit encore hydrogéné et dans lequel la proportion d'hydrogène est d'autant plus notable que le charbon s'est formé à une température moins haute.

« En réalité, le charbon n'est pas comparable à un corps simple véritable; mais il est, au contraire, assimilable à un carbure extrêmement condensé, extrêmement pauvre en hydrogène, à équivalent extrêmement élevé. Le carbone pur est en quelque sorte un état limite et qui peut à peine être réalisé sous l'influence de la température la plus élevée que nous sachions produire. Tel qu'il nous est connu à l'état de liberté, il représente le terme extrême des condensations moléculaires, c'est-à-dire un état aussi éloigné que possible de celui de l'élément carbone, amené à la condition de gaz parfait et comparable à l'hydrogène. Ceci explique pourquoi le carbone ne se sépare jamais en nature dans les réactions opérées à basse température, contrairement à ce qui arrive pour l'hydrogène et la plupart des éléments chimiques. »

Les carbones, obtenus dans les réactions chimiques, ne renferment

Paris. — (338) PRUNIER. An. Ch. Ph. (5)-17-5-1879. — (339) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-9-475-

plus comme impuretés, de grandes quantités de matières minérales ainsi que nous l'avons observé dans le cas des carbones produits, à basse température, dans la plupart des réactions que nous avons signalées. Mais l'impureté constante sera l'hydrogène, en quantité qui variera surtout avec la température à laquelle on a effectué la pyrogénéation. On peut réduire, à des proportions excessivement faibles, la quantité d'hydrogène d'un carbone de pyrogénéation; aussi ces décompositions pyrogénées seront-elles choisies le plus souvent pour la préparation du carbone amorphe. Elles ont été appliquées à la préparation industrielle de quelques combustibles.

Nous étudierons successivement les principales variétés de carbones amorphes de pyrogénéation et nous y joindrons les carbones résultant de la dissociation à haute température de composés carbonés non hydrogénés.

Charbon de sucre. — Le sucre, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en se boursoufflant et en laissant un résidu volumineux, formé d'un carbone relativement peu hydrogéné. On prend du sucre pur, ne laissant pas de cendres après combustion, et on le chauffe lentement dans une capsule de porcelaine. Il se dégage de l'eau, puis des gaz combustibles, et peu à peu la masse prend une coloration de plus en plus foncée. Le dégagement gazeux diminue, et il reste un produit solide, noir, que l'on détache facilement de la capsule. Ce produit est pulvérisé et calciné au four à vent, dans un creuset de porcelaine placé dans un creuset de terre assez grand pour qu'il soit possible d'interposer, entre les deux creusets, une brasque formée de braise de boulanger pulvérisée. Pour obtenir un carbone exempt d'hydrogène, on soumet encore ce produit à l'action d'un courant de chlore sec, à une température supérieure à 1000°. Enfin on le laisse refroidir dans un courant d'azote.

Le charbon de sucre est d'un noir brillant. Il possède une certaine dureté. Le charbon de sucre qui, après une première calcination, est alternativement imprégné de sirop de sucre et calciné plusieurs fois, finit par se transformer en une matière dure, capable de rayer le verre. Sa densité est 1,8.

Le charbon de sucre est, parmi les carbones amorphes, l'un des moins attaquables par les réactifs. A la température de l'arc électrique, il se transforme en graphite (Moissan)⁽⁹⁹⁾.

Charbon de bois. — Les charbons de bois sont obtenus dans les laboratoires par calcination du bois en vase clos. Industriellement, outre ce procédé, on emploie la combustion incomplète du bois en présence d'une quantité d'oxygène limitée. Violette⁽³⁴⁰⁾ a préconisé la carbonisation par la vapeur d'eau.

Les propriétés des divers charbons de bois varient avec la nature des essences végétales qui ont servi à les préparer. La température à laquelle

ils ont été obtenus influe aussi notablement sur leurs propriétés. Ce sont des carbones impurs dans lesquels se retrouvent les matières minérales préexistant dans le bois. On les purifie au moyen d'un traitement par le chlore au rouge vif qui enlève l'hydrogène et la majeure partie des cendres dont la quantité varie de 1 à 5 pour 100. Nous ne nous occuperons pas ici de la préparation et de la composition du charbon de bois au point de vue industriel, et nous renvoyons sur ce point à l'article *Combustibles*.

Pour la purification de ce charbon de bois, Berthelot et Petit⁽³⁴¹⁾ font précéder l'action du chlore de traitements par les acides chlorhydrique et fluorhydrique et de lavages à l'eau.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le charbon de bois est d'un noir plus ou moins terne. Sa densité diffère avec sa provenance. Elle peut varier de 1,45 à 2. La détermination exacte de la densité d'un charbon de bois est toujours délicate en raison de la quantité considérable de gaz que ce corps retient. Un charbon de bois poreux saturé de gaz, flotte sur l'eau; sa densité peut s'abaisser à 0,25 environ.

Le charbon de bois est en effet très poreux; sa porosité est plus ou moins grande suivant que le végétal qui lui a donné naissance présente lui-même une texture différente. Les bois durs, tels que le buis, le chêne, l'ébène, fournissent des charbons denses, tandis que les bois tendres, tels que le fusain, le saule donnent des charbons plus légers, et beaucoup plus poreux. A cette porosité variable, est intimement liée la plus ou moins grande capacité d'absorption des gaz ou des matières colorantes. Nous reviendrons plus loin, à propos de l'étude des propriétés générales du carbone, sur cette curieuse propriété qui n'appartient pas exclusivement à cette variété de carbone.

La température à laquelle a été effectuée la carbonisation influe également d'une façon très nette sur les propriétés physiques du charbon de bois. Cheuvreuse⁽³⁴²⁾, en 1825, avait déjà observé que la conductibilité pour la chaleur et l'électricité, la densité augmentaient dans le même sens que la température de la carbonisation, tandis que l'absorption de la vapeur d'eau, et la combustibilité diminuaient au fur et à mesure que les charbons étaient préparés à des températures plus élevées. Priestley avait déjà mentionné des observations du même ordre.

D'après Holtz⁽³⁴⁴⁾ les charbons de bois, provenant de la carbonisation du sapin ou du charme, sont diamagnétiques.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Le charbon de bois renferme, outre les matières minérales des végétaux qui ont servi à le préparer, une quantité notable de gaz qui s'y trouvent condensés. Les gaz dégagés du charbon de bois porté au rouge contiennent selon Dosmond⁽³⁴³⁾ : CO² : 9,14; O : 0,26; CO : 18,08; H : 49,11; CII⁴ : 16,04; Az : 7,37. Moissan⁽³⁴⁷⁾ a analysé les gaz extraits par le vide, de la braise de boulanger chauffée à

1853; C. R. 38-107-1854. — (341) BERTHELOT [et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-18-80-1889. —

400°. Cette braise avait été antérieurement maintenue 12 heures dans une étuve, à la température de 160°. Les gaz contenaient : CO² : 62,50; CO : 31,45; O : 2,84; Az : 2,70. L'azote ne renfermait que des traces d'hydrogène.

Le charbon de bois (charbon de fusain) ne se combine pas à l'hydrogène sous l'action de l'effluve électrique (Berthelot) ⁽³⁴⁵⁾.

Le charbon de bois léger, placé dans un courant de fluor, prend feu spontanément. Ce carbone semble d'abord condenser du fluor; puis tout à coup, l'incandescence se produit avec projection de brillantes étincelles. Si l'on utilise une variété dense, il est nécessaire d'élever la température à 50° ou 100° pour que l'inflammation se produise. Il se forme des fluorures de carbone (Moissan) ⁽³⁴⁶⁾. Le chlore, le brome et l'iode sont sans action sur le charbon de bois.

L'oxydation du charbon de bois se produit avec incandescence pour les variétés qui ont été peu calcinées à partir de 300°. Mais cette réaction vive est précédée d'une combustion lente et l'anhydride carbonique commence à se former à une température plus basse. Moissan ⁽⁴⁵⁾ a reconnu la formation d'acide carbonique, lorsque l'oxygène passe sur de la braise de boulanger bien privée de gaz et portée à la température de 250°. Mais cette combustion peut se produire lentement à une température voisine de 100°. Dans les expériences de Moissan, la braise de boulanger exempte de gaz était disposée dans des tubes de verre scellés remplis de gaz oxygène. Des tubes abandonnés à la température ordinaire ou à 50°, ne renfermaient pas trace de gaz carbonique après un mois. Les tubes, maintenus à 100° pendant 140 heures donnaient un léger dépôt blanc d'anhydride carbonique lorsque l'on en refroidissait la pointe à — 180° et ils fournissaient un louche bien visible avec l'eau de baryte. Si on élève la température entre 104 et 110° pendant 200 heures, la proportion de gaz carbonique formé atteint 10 pour 100. Les résultats sont identiques avec l'air. A 104°, après 264 heures, on a trouvé 4,44 pour 100 de gaz carbonique (Moissan) ⁽³⁴⁷⁾. D'après Broockmann, avec une autre variété de charbon l'absorption de l'oxygène de l'air se produisait entre 160 et 200° ⁽³⁴⁸⁾.

Le soufre attaque le charbon de bois au rouge. C'est cette variété de carbone que l'on utilise industriellement pour la fabrication du sulfure de carbone.

Le charbon de bois, bien desséché et privé de gaz, attire et retient énergiquement l'humidité. La vapeur d'eau est décomposée au rouge.

Le carbone pur, extrait du charbon de bois, n'est pas attaqué à froid par l'acide sulfurique. A 100°, il fournit, en petite quantité, un mélange de gaz sulfureux et d'anhydride carbonique, sans oxyde de carbone appréciable (Berthelot) ⁽³⁴⁹⁾. A plus haute température, il se forme abondamment de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. Lorsque le

⁽³⁴²⁾ CHEUVREUSSE. An. Ch. Ph. (2)-29-426-1825. — ⁽³⁴³⁾ DOSMOND. C. R. 119-735-1894. — ⁽³⁴⁴⁾ HOLTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 151-69-1874. — ⁽³⁴⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-12-450-1877. — ⁽³⁴⁶⁾ MOISSAN. C. R. 110-276-1890. — ⁽³⁴⁷⁾ MOISSAN. C. R. 135-925-1902. — ⁽³⁴⁸⁾ BROOCKMANN. J. f. Gasbeleuchtung et Wasserversorgung 42-764. — ⁽³⁴⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch.

charbon employé n'a pas été fortement calciné, il se produit, en outre, des composés organiques [(Giraud⁽³⁶⁰⁾, Verneuil⁽³⁶¹⁾]. Parmi ces produits complexes, Verneuil⁽³⁶²⁾ a pu isoler et caractériser nettement l'acide pyromellique $C^6H^2(CO^2H)^4$, $2H^2O$ et l'acide benzènepentacarbone.

L'acide nitrique attaque le charbon de bois et peut l'oxyder complètement. Avec les charbons peu calcinés, on obtient aussi des produits organiques (Scott)⁽³⁶³⁾.

L'acide iodique oxyde le charbon de bois à 100° avec formation d'acide carbonique et d'iode (Ditte)⁽³⁶⁴⁾. Avec l'acide chromique l'attaque a lieu à froid en produisant de l'acide oxalique (Berthelot)⁽³⁶⁵⁾. Le permanganate, en solution alcaline, fournit une réaction complexe. Parmi les produits formés, l'acide oxalique et l'acide mellique ont été nettement caractérisés (Schulze)⁽³⁶⁶⁾.

Certains charbons de bois, vraisemblablement ceux qui ont été préparés à basse température, sont altérables par les liqueurs alcalines (Millon)⁽³⁶⁷⁾. Ces carbones peuvent aussi réduire des solutions métalliques (Moride)⁽³⁶⁸⁾.

Noir de fumée. — La combustion incomplète d'une matière organique, riche en carbone, a pour conséquence la mise en liberté d'une certaine quantité de cet élément. C'est la présence de ce carbone libre qui donne aux flammes des hydrocarbures leur pouvoir éclairant. Ce carbone provient de la combustion incomplète des composés organiques, et, en outre, de véritables phénomènes de pyrogénéation qui s'accomplissent dans la flamme, grâce à la température produite par la combustion partielle des éléments. Ce carbone se place donc parmi les carbones de pyrogénéation.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE. — Les noirs de fumée industriels résultent de la combustion incomplète de divers produits tels que les résines, les huiles de schistes; les goudrons, les corps gras, etc.

Les dispositifs, employés pour effectuer ces combustions, sont généralement très simples. La matière brûle dans des pots légèrement chauffés, ou vient s'écouler sur la sole d'un four et là, un courant d'air permet à la combustion de s'effectuer. Les fumées, riches en carbone, sont dirigées dans une ou plusieurs chambres où elles abandonnent le noir. Les dernières portions de noir très léger sont retenues par des toiles.

Ces noirs de fumées sont utilisés comme matières colorantes. Les qualités recherchées dépendent de la nuance et de la finesse. La préparation des noirs fins exige des précautions spéciales. On en prépare notamment par la combustion des huiles de paraffine dans des lampes dont la flamme est écrasée par un corps froid. On les désigne sous le nom de *noir de lampe*.

Ph. (7)-14-206-1898. — (360) GIRAUD. B. Soc. Ch. (3)-11-389-1894. — (361) VERNEUIL. C. R. 118-195-1894. — (362) VERNEUIL. C. R. 132-1340-1901; B. Soc. Ch. (5)-25-684-1901. — (363) SCOTT. Chem. N. 25-77-1872. — (364) DITTE. An. Ch. Ph. (4)-21-5-1870. — (365) BERTHELOT. C. R. 70-259-1870. — (366) SCHULZE. Ber. Chem. Gesell. 802-1871. — (367) MILLON. C. R. 51-249-1860. — (368) MORIDE. C. R. 41-605-1855. — (369) BRACONNOT. An. Ch. Ph. (2)-31-53-1826-

PURIFICATION. — Le noir de fumée est un carbone léger très volumineux se mouillant difficilement par l'eau. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, c'est un produit généralement très impur. Braconnot⁽³⁵⁹⁾ a donné l'analyse suivante de l'un de ces noirs :

Carbone.	79,1
Matière résinoïde.	5,3
Matière bitumineuse.	1,7
Ulmine	0,5
Sulfate d'ammoniac.	0,5
Sulfate de potasse.	0,4
Sulfate de chaux.	0,8
Phosphate de chaux ferrugineux.	0,5
Chlorure de potassium	tracc.
Sable.	0,6
Eau	8,0
Total.	100,0

Moissan⁽⁹⁰⁾ a trouvé pour un noir commercial : Carbone 87,49, Hydrogène : 2,76. Il conseille, pour purifier ce noir, de faire des épuisements successifs à la benzine, à l'alcool et à l'éther. Après épuisement à l'éther, la poudre noire essorée est placée dans une étuve dont la température monte lentement jusqu'à 150°. Ainsi préparé, le noir n'est pas encore pur. Il retient énergiquement des carbures d'hydrogène et de l'eau. Sa composition est la suivante :

Carbone.	93,21	92,86
Hydrogène.	1,04	1,20
Cendres.	0,22	0,54

On obtient un produit beaucoup plus pur en calcinant ensuite ce noir purifié dans un creuset fermé ou mieux dans un courant de chlore au rouge.

PROPRIÉTÉS. — Le noir de fumée purifié est d'un beau noir et plus dense que le noir brut. Sa densité est voisine de 1,78⁽⁹⁰⁾. Le même produit calciné à 476° prend une densité de 1,87 (Moissan).

Le noir de fumée possède un pouvoir émissif considérable (Lallemand)^(359 a). Il est diamagnétique, d'après Herz⁽³⁶⁰⁾.

Le noir de fumée purifié brûle dans l'oxygène à 571°. Après calcination, pendant cinq minutes, à 910° sa température de combustion s'élève à 440°. Après trois heures de calcination à cette même température, la combustion ne se produit plus qu'à 476°. Ce carbone amorphe se polymérise donc nettement sous l'action de la chaleur et sa polymérisation, pour une température constante, n'est pas instantanée ; elle se continue avec le temps. On observe les mêmes variations dans l'attaque par le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

Le noir de fumée disparaît lentement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique, en formant un acide brun qui demeure très longtemps en suspension dans l'eau. Il laisse une trace d'oxyde

— (359 a) LALLEMAND. *Ann. Ch. Ph.* (5)-8-118.1876. — (360) HOLTZ. *Ann. Ph. Chem.* Pogg. 151-69-

graphitique (Berthelot)⁽³⁶¹⁾. Cet oxyde graphitique provient d'une très petite quantité de graphite dont la formation est due à la double influence de la chaleur et de l'oxydation et peut-être des impuretés.

Noir d'acétylène. — Le gaz acétylène brûle à la pression ordinaire avec une flamme fuligineuse qui abandonne, au contact d'un corps froid, une grande quantité de carbone. Le noir ainsi produit est tout à fait comparable au noir de fumée ordinaire, quoique plus pur. Moissan⁽⁹⁰⁾ a préparé et purifié ce carbone de combustion incomplète de l'acétylène. Sa densité était 1,76 et il brûlait dans l'oxygène à 375°. Mais on peut obtenir des noirs beaucoup plus purs par décomposition brusque de l'acétylène.

L'acétylène, ainsi que l'a démontré Berthelot⁽³⁶²⁾, peut se dédoubler en ses éléments sous l'influence de l'explosion produite par une petite cartouche de fulminate de mercure.

Moissan⁽⁹⁰⁾ a fait l'étude d'un noir d'acétylène obtenu dans des conditions bien déterminées par Vieille. Ce carbone ne renfermait que des traces d'hydrogène, mais il contenait une certaine quantité de plomb provenant des rondelles de l'appareil à détonation. Son analyse a fourni les nombres suivants :

	1	2	3
Carbone	92,30	92,61	92,52
Hydrogène	0,41	0,40	0,40
Cendres	7,21	7,51	8,03

Ce noir n'abandonne pas de composés du carbone dans les acides, les alcalis ou les carbures. Il ne renferme pas d'azote.

Les réactifs oxydants l'attaquent aux températures suivantes.

Permanganate de potassium (6 gr. 5 pour 100, H ² O)	98°
Acide azotique fumant du commerce	80°
— — pur	106°
Mélange chromique (Cr ² O ⁷ K ² : 16 + S O ⁴ H ² : 100).	98°

La température de combustion dans l'oxygène est 385°.

Hubou⁽³⁶³⁾ a utilisé cette décomposition brusque de l'acétylène pour la préparation industrielle d'un nouveau noir. Il fait détoner l'acétylène, mélangé d'hydrogène, dans un récipient métallique suffisamment résistant. On obtient ainsi un produit très pur, d'un beau noir bleuté.

Noir animal. — Le noir animal provient de la calcination des matières animales et surtout des os en vase clos. Ces carbones, très poreux, sont utilisés en raison de la faculté qu'ils possèdent de fixer les matières colorantes.

PRÉPARATION. — Les os sont fendus dans le sens de la longueur, et mis à bouillir avec de l'eau, de manière à en extraire les matières grasses. On utilise pour les vieux os le sulfure de carbone pour l'élimination des

1873. — ⁽³⁶¹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-19-417-1870. — ⁽³⁶²⁾ BERTHELOT. De la force des matières explosives 1-109. — ⁽³⁶³⁾ HUBOU. Congrès de chimie appliquée. Paris 1900. —

graisses. La carbonisation est effectuée dans des fours où les os sont placés dans de grands cylindres verticaux en tôle ou en terre. Généralement, un dispositif approprié permet de recueillir les produits volatils et tout particulièrement l'ammoniac.

Après calcination, on procède au broyage qui se fait au moyen de cylindres en fonte cannelés, et les grains sont ensuite classés suivant leur grosseur. On obtient, pour 1000 kilogrammes d'os, 475 kilogrammes de charbon en grains, 125 de charbon fin et 60 de graisse.

Le noir d'os est un carbone très impur, il contient seulement 10 pour 100 de carbone et une grande quantité de matières minérales dans lesquelles domine le phosphate de calcium, environ 80 pour 100. Le reste est surtout formé de carbonate de chaux et de silice.

Le noir ayant servi à la décoloration perd ses propriétés. On le revivifie par une nouvelle calcination dans des fours spéciaux.

Le noir d'ivoire provient de la calcination des rognures d'ivoire. Le noir de cerf se prépare par la carbonisation des bois de cerfs.

On désigne sous le nom de *noir de Cologne*, *noir de Cassel* ou *noir de velours*, les produits résultant de la calcination des os de pied de mouton bien nettoyés. Ces produits sont parfois employés pour la fabrication des cirages, mais dans cette industrie, on utilise le plus souvent le noir animal ordinaire pulvérisé. Le *noir d'Allemagne* est un mélange de noir d'os et de lie de vin calciné.

Le noir dont le pouvoir décolorant a été épuisé et qui ne peut plus être revivifié est vendu à l'agriculture sous le nom de *noir d'engrais*^(363 a). Dumas^(363 b) avait préconisé le noir animal comme excipient des sulfocarbonates dans le traitement du phylloxéra.

Houilles, anthracites, lignites et tourbes. — Ces produits naturels renferment de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote et des matières minérales; ils seront décrits dans l'article *Combustibles*.

Coke. — Le coke est un carbone amorphe résultant de la calcination de l'anthracite et de la houille. C'est un combustible industriel dont la fabrication et les propriétés seront indiquées plus loin.

Ce carbone, comme d'ailleurs les carbones fossiles qui lui donnent naissance, ne renferme pas de graphite. Il se dissout entièrement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Cependant Berthelot⁽³⁶⁴⁾ a trouvé une trace d'oxyde graphitique dans l'attaque d'un coke recouvert de gouttelettes métalliques d'apparence fondue. Cette production de graphite est due certainement, dans ce cas, à l'intervention des matières minérales des cendres.

Le coke est un carbone poreux retenant 2 à 3 pour 100 d'eau et pouvant en absorber jusqu'à 50 pour 100 de son poids.

Charbon de corne. — Le charbon de corne est un carbone de pyrogénéation qui se dépose sur la paroi chaude des cornues à gaz.

^(363 a) BOBIERRE. An. Ch. Ph. (5)-41-484-1854. — ^(363 b) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-7-71-1876. — ⁽³⁶⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-12-450 1877. — ^(364 a) JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (5)-20

Ce carbone est assez pur, il est dur, sonore et doué d'un certain éclat. Il laisse après combustion de 3 à 4 pour 100 de cendres. Après l'action du chlore ^(364 a), au rouge blanc, Jacquelin a encore obtenu 2,7 pour 100 de cendres. Sa densité est voisine de 2. Il est conducteur de l'électricité. Dans l'arc électrique, il se transforme facilement en graphite en augmentant considérablement de volume (Moissan). Coefficient de dilatation linéaire : $\alpha_{40} = 0,540 \times 10^{-5}$ (Fizeau).

Le charbon de cornue est oxydé par l'anhydride iodique à 180° (Ditte) ⁽³⁶⁴⁾. Il est complètement soluble dans le mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium (Berthelot) ⁽³⁶¹⁾. L'acide sulfurique ne l'altère pas à 100° (Berthelot) ⁽³⁶⁹⁾. Le charbon de cornue ne se combine pas à l'hydrogène sous l'action de l'effluve (Berthelot) ⁽³⁶⁴⁾. En électrolysant l'eau, au moyen d'électrodes en charbon de cornue, Bartoli et Papisogli ^(364 b) ont obtenu de l'acide mellique. En même temps, le carbone fixe de l'oxygène et de l'eau. Dans la décomposition électrolytique de l'acide sulfurique étendu, le charbon du pôle positif a fixé de 9 à 10 pour 100 d'oxygène et 8 pour 100 d'eau. (Debray et Péchard) ^(364 c). En milieu ammoniacal, l'électrolyse donne lieu à des produits azotés parmi lesquels Millot ^(364 d) a pu caractériser l'urée et ses produits de décomposition.

Autres variétés de carbones amorphes produites à température relativement élevée. — On doit comprendre, dans ce groupe des carbones de pyrogénéation, les carbones résultant de la décomposition de substances carbonées au contact de corps poreux fortement chauffés. Ces carbones amorphes sont parfois mélangés d'une petite quantité de graphite. Parmi ces divers carbones, nous citerons les carbones brillants des fours à porcelaine ⁽³⁶⁵⁾, le carbone des fours à acier ^(366 à 368), le carbone filamenteux des fours à coke (Constant et Pélabon) ⁽³⁶⁹⁾.

On peut encore rapprocher de ces carbones de pyrogénéation ceux qui résultent de la dissociation des composés carbonés. Une de ces variétés, produite par la décomposition du sulfure de carbone, a été étudiée par Sidot ⁽³⁷⁰⁾. En disposant des morceaux de bois dans un tube de porcelaine traversé par un courant de vapeur de sulfure de carbone, à la température du rouge, le bois se carbonise et le sulfure de carbone se dissocie. Le charbon, ainsi produit, est très dur et possède une grande sonorité. Le carbone, résultant de la dissociation du sulfure, se dépose dans le charbon de bois poreux et donne naissance à une masse compacte qui présente un certain éclat et conduit assez bien la chaleur et l'électricité. Des résultats comparables sont obtenus en remplaçant le sulfure de carbone par divers carbures d'hydrogène, ou encore par l'alcool méthylique (Sidot) ⁽³⁷⁰⁾.

457-1847. — ^(364 b) BARTOLI et PAPASOGLI. An. Ch. Ph. (6)-7-349-1886. — ^(364 c) DEBRAY et PÉCHARD. C. R. 105-27-1887. — ^(364 d) MILLOT. C. R. 101-452-1885 et 103-153-1886. — ⁽³⁶⁵⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-4-67-1817. — ⁽³⁶⁶⁾ COLQUHOUN. An. Phil. Lond. 28-1. — ⁽³⁶⁷⁾ BRAYLAY. An. Phil. Lond. 28-192. — ⁽³⁶⁸⁾ GRÜNER. An. Ch. Ph. (4)-26-7-1872. — ⁽³⁶⁹⁾ CONSTANT et PÉLABON. C. R. 137-706-1903. — ⁽³⁷⁰⁾ SIDOT. C. R. 70-605-1870. —

Paul et Léon Schutzenberger⁽³⁷¹⁾ ont étudié le carbone résultant de la décomposition du cyanogène. Ce gaz se décompose partiellement déjà au rouge cerise en carbone et azote ; mais on obtient une décomposition complète, si l'on place dans le tube de porcelaine, traversé par le courant gazeux, une nacelle de charbon de cornue saupoudrée sur toute sa surface d'une petite quantité de cryolithe en poudre. Après deux heures environ, le dépôt de carbone est assez abondant pour obstruer le tube. Ce charbon est d'un gris noirâtre et a la forme d'un feutrage assez lâche composé de longs filaments. Ce carbone renferme du graphite.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CARBONES

L'étude des diverses variétés de carbone nous a montré combien ces corps sont susceptibles de présenter des aspects et des propriétés différentes. Cependant, toutes ces variétés en apparence si dissemblables possèdent un certain nombre de propriétés, d'ordre physique ou chimique, qui leur sont communes. L'une d'entre elles, leur combustibilité dans l'oxygène avec formation de quantités proportionnelles d'anhydride carbonique, nous a permis d'ailleurs de les comprendre dans une même définition. Nous réunirons dans ce chapitre ces propriétés générales du carbone, ainsi que celles que peuvent posséder quelques variétés à des degrés différents, mais dont l'étude mérite d'être faite comparativement.

Propriétés physiques. — Chaleur spécifique. — Nous avons donné antérieurement les nombres concernant les déterminations des chaleurs spécifiques du diamant et du graphite. Des observations ont été faites également pour quelques carbones amorphes.

Chaleur spécifique du charbon de bois :

De 15° à 100°	: 0,2415	(Regnault) ⁽³⁷²⁾ .
De 6° à 15°	: 0,1650	(De la Rive et Marcet) ⁽³⁷³⁾ .
à 22°	: 0,1655	} (Weber) ⁽³⁷⁴⁾ .
à 99°	: 0,1955	
à 225°	: 0,2385	

Chaleur spécifique du noir animal purifié :

De 19° à 99°	: 0,2608	(Regnault) ⁽³⁷²⁾ .
--------------	----------	-------------------------------

Chaleur spécifique du charbon de cornue :

De + 15° à 100°	: 0,2005	(Regnault) ⁽³⁷²⁾ .
21° à 32°	: 0,1850	(Kopp) ⁽³⁷⁵⁾ .
24° à 70°	: 0,1960	(Wulner et Bettendorff) ⁽³⁷⁶⁾ .

Dewar⁽³⁷⁷⁾ a déterminé les chaleurs spécifiques du diamant (V. p. 211), du graphite (V. p. 254), du charbon de cornue et du charbon de bois.

⁽³⁷¹⁾ PAUL et LÉON SCHUTZENBERGER. C. R. 111-774-1890. — ⁽³⁷²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-204-1841 ; 43-1-1855. — ⁽³⁷³⁾ DE LA RIVE et MARCET. An. Ch. Ph. (3)-2-121-1841. — ⁽³⁷⁴⁾ WEBER. An. Ch. Ph. (5)-7-158-1876 ; An. Ph. Chem. Pogg. 447-311-1872. — ⁽³⁷⁵⁾ KOPP. C. R. 56-1251 et 57-47-1865. — ⁽³⁷⁶⁾ WULNER et BETTENDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 129-555

A la température de 1040° (bain de vapeur de zinc) la chaleur spécifique moyenne atteignait 0,32. En chauffant les divers carbones dans un bloc de chaux, au moyen de chalumeaux oxyhydriques, il obtint comme chaleur spécifique moyenne 0,42, et comme chaleur spécifique vraie 0,5 pour des températures évaluées à 2100°.

Depuis, Monckman a montré que les valeurs des chaleurs spécifiques des divers carbones ne tendent pas vers une valeur fixe, ainsi que le prétendait Weber. D'autre part, Le Chatelier⁽³⁷⁹⁾ a relaté des expériences faites par Euchène et Biju Duval, qui établissent que la chaleur spécifique du charbon de cornue croît de 250° à 1000° d'une manière rigoureusement proportionnelle à la température. Le coefficient d'accroissement étant beaucoup plus considérable que celui qui résulterait des expériences de Weber :

De 0° à 250° la chaleur spécifique est représentée par la formule : $C = 1,92 + 0,0077 t$, et de 250° à 1000° : $C = 3,54 + 0,00246 t$.

L'accord avec la loi de Dulong et Petit ne pourrait donc être établi.

Pouvoir absorbant de quelques variétés de carbone. — 1° **ABSORPTION DES GAZ.** — La propriété que possèdent les charbons poreux d'absorber les gaz fut découverte par Fontana et constatée ensuite par plusieurs auteurs. Théodore de Saussure⁽³⁸¹⁾, en 1812, fit des déterminations quantitatives, mais ses résultats étaient beaucoup trop faibles.

Ce pouvoir absorbant est en effet considérable, surtout pour le charbon de bois, et l'on doit admettre, étant donné le volume gazeux absorbé, que le gaz doit être en partie liquéfié dans le charbon (Mitscherlich)⁽³⁸²⁾.

Selon Smith⁽³⁸³⁾, une même quantité de charbon de bois absorbe les quantités de gaz suivantes, la quantité d'hydrogène absorbée étant prise comme unité en volume et en poids :

	En volume.	En poids.
Hydrogène	1,00	1,00
Oxygène	7,99	128,00
Oxyde de carbone	6,05	»
Anhydride carbonique	22,05	968,50
Azote	4,27	65,00

Hunter⁽³⁸⁴⁾ a étudié le pouvoir absorbant de diverses variétés de charbon de bois, et déterminé, en outre, le pouvoir absorbant pour diverses vapeurs telles que la vapeur d'eau, les vapeurs d'alcool, d'éther, de benzine, etc. L'absorption des vapeurs diminue à mesure que la température s'élève.

Ce même auteur a étendu ses recherches au cas d'un mélange de vapeurs. Il résulte, des déterminations qu'il a faites sur ce sujet, que

1868. — (377) DEWAR. Ph. Mag. (4)-44-461-1872. — (379) LE CHATELIER. C. R. 116-1051-1895. — (381) TH. DE SAUSSURE. Bibl. Britan. 49 et 50-1812. — (382) MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (5)-7-18-1845. — (383) SMITH. Proc. Roy. Soc. 12-424-1863; Ph. Mag. (4)-26-311-1863; Chem. N. 7-242-1863. — (384) HUNTER. Ph. Mag. (4)-25-363-1863; 29-166-1865; J. Chem. Soc. (2)-3-285-1865; 5-160-1867; 6-186-1868; 8-75-1870. — (385) REGNAULT. An. Ch. Ph. (4)-24-

l'absorption est beaucoup plus considérable quand l'une des vapeurs est à une température voisine de son point d'ébullition.

Regnault⁽³⁸⁵⁾ et surtout Favre⁽³⁸⁶⁾ se sont occupés de la mesure des variations thermiques qui se produisent dans ces phénomènes d'absorption. Le travail de Favre embrasse l'étude calorimétrique de l'absorption des gaz par les corps solides. En ce qui concerne le charbon, il a étudié des charbons de bois préparés avec diverses essences, ébène, gaïac, buis, chêne, peuplier, bourdaine. Pour un même gaz, le coefficient d'absorption peut varier dans de certaines limites avec la nature du bois; il varie aussi, mais beaucoup plus faiblement pour une même espèce.

Volumes absorbés par un centimètre cube de charbon pesant 1^{er},57 :

Az H ⁵	178 cm ³
H Cl	166 —
S O ²	165 —
Az ² O	90 —
C O ²	97 —

Le dégagement thermique, pour un même gaz, est d'autant plus grand que l'absorption est plus élevée.

Quantité de chaleur dégagée par la condensation de 1 gramme de gaz dans le charbon :

Az H ⁵	494 cal.
H Cl	274 —
H Br	191 —
H I	173 —
S O ²	168 —
Az ² O	169 —
C O ²	158 —

Les chaleurs de condensation de ces différents gaz sont, entre elles, dans des rapports voisins de ceux que l'on observe pour leurs chaleurs de dissolution.

Favre⁽³⁸⁷⁾ a, en outre, fait remarquer que la chaleur de condensation, pour les anhydrides sulfureux et carbonique, est plus grande que la chaleur de liquéfaction de ces gaz, ce qui confirme l'opinion de Mitscherlich sur leur liquéfaction probable dans le charbon.

Joulin⁽³⁸⁸⁾ a étudié la condensation des gaz dans le charbon sous différentes pressions. Il a trouvé que le charbon de bois absorbe l'hydrogène, l'oxygène et l'azote secs, en quantités sensiblement proportionnelles à la pression. Avec l'anhydride carbonique, les quantités absorbées croissent plus rapidement que la pression. Il a également constaté que, dans un mélange de gaz, la condensation se produit plus lentement que pour les mêmes gaz isolés.

Kayser⁽³⁸⁹⁾ a recherché quelle est l'influence de la température dans ce

247-1871 et 7-450-1866. — ⁽³⁸⁶⁾ FAVRE. An. Ch. Ph. (3)-37-465-1753; (4)-24-247-1871; (5)-1-209-220 et 250-1872; C. R. 39-729-1854. — ⁽³⁸⁷⁾ CHAPPUIS. Jahresb. 159-1883. — ⁽³⁸⁸⁾ JOULIN. An. Ch. Ph. (5)-22-401-1881; C. R. 90-741-1880. — ⁽³⁸⁹⁾ KAYSER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-12-526-1881. — ⁽³⁹⁰⁾ БѢНН. Jahresb. 1388-1883. — ⁽³⁹¹⁾ CRAIG. Chem. N. 90-109-1904. —

phénomène. L'absorption des mélanges gazeux a été également étudiée par Böhm⁽³⁹¹⁾.

Melsens⁽³⁹²⁾ a utilisé cette facilité d'absorption des gaz par le charbon, pour la liquéfaction de quelques-uns d'entre eux avec un dispositif analogue au tube de Faraday.

Quelques autres variétés de carbone absorbent le gaz, notamment le noir animal, mais à un degré beaucoup moindre.

Une application originale du pouvoir absorbant du charbon pour les gaz a été faite par Dewar^(393 a). Ce savant avait déjà signalé, en 1875, que le charbon de noix de coco, préalablement chauffé dans le vide, placé dans un espace contenant un gaz raréfié, pouvait absorber les dernières traces de gaz et produire un vide remarquable. Cette absorption est favorisée par un abaissement de température. Il résulte, d'expériences récentes du même savant, que la quantité d'un gaz occlus augmente d'une façon considérable de 0° à la température d'ébullition de l'air liquide. Dewar a donné les résultats suivants :

	VOLUME ABSORBÉ à 0°	VOLUME ABSORBÉ à — 185°	CHALEUR DÉGAGÉE EN CALORIES GRAMMES
Hydrogène	4 cm ³	155 cm ³	9Cal,3
Azote	15 —	155 —	25Cal,3
Oxygène	18 —	250 —	54
Argon	12 —	175 —	25
Hélium	2 —	15 —	2
Gaz électrolytique de l'eau	12 —	150 —	17
Oxyde de carbone et oxygène	30 —	195 —	34Cal,5
Oxyde de carbone	21 —	190 —	27Cal,5

La quantité de chaleur dégagée est supérieure à celle qui correspond à la liquéfaction des gaz, tels que l'hydrogène, l'azote et l'oxygène.

Pendant ces phénomènes d'absorption, aucune trace de combinaison n'a été constatée.

Il est à remarquer que, tandis que tous les gaz présentent une absorption notable à la température de l'air liquide, pour l'hélium la quantité absorbée, dans les mêmes conditions, est beaucoup plus faible et est environ 1/40 de celle des autres gaz.

Dewar a ensuite étudié l'absorption d'un mélange gazeux, tel que l'air. En saturant d'air un poids déterminé de charbon à la température de — 185°, il a ensuite retiré les gaz occlus en les fractionnant et en ayant

(³⁹²) MELSSENS. An. Ch. Ph. (5)-3-522-1874. — (^{393 a}) DEWAR. An. Ch. Ph. (8)-3-5-1904. — (³⁹³) LOWITZ. J. Chem. Ph. Crell. 10-56 et 151-1788. — (³⁹⁴) BUSSY. J. Pharm. Ch. 8-257-1822. — (³⁹⁵) ESPRIT. J. prakt. Chem. 48-424. — (^{395 a}) CHEVALLIER. C. R. 19-1279-1844. — (³⁹⁶) WALKOFF. Jahresh. 920-1861. — (³⁹⁶) HARMS. J. prakt. Chem. 55-475-1852. — (³⁹⁹) COLLIER. C. R. 35-104-1852. — (⁴⁰⁰) FILHOL. C. R. 34-247-1852. — (⁴⁰¹) REICHARDT et CUNZE. Jahresh. 1199-1870; B. Soc. Ch. (2)-13-583-1870. — (⁴⁰²) REINECKE. Stammer's. Jahresh. Zuckerfab. 233-1878. — (⁴⁰³) BIRNBAUM et BONNASC. Jahresh. 1125-1875. — (⁴⁰⁴) VENTZKE.

soin de laisser la température s'élever très lentement. L'analyse des litres de gaz successivement recueillis a fourni les nombres suivants :

1 ^{er} litre.	18,5	pour 100 d'oxygène.
2 ^e —	30,6	—
3 ^e —	53	—
4 ^e —	72	—
5 ^e —	79	—
6 ^e —	84	—

On peut donc rapidement extraire de l'atmosphère un gaz riche en oxygène par l'action de l'air sur le charbon de bois à très basse température. En faisant absorber de l'air d'un gazomètre par du charbon de bois placé dans des tubes refroidis dans l'air liquide, et en observant à l'aide du spectroscope le spectre obtenu en reliant cet appareil avec un tube à électrode permettant de produire des décharges électriques dans ce gaz raréfié, Dewar a pu constater la disparition successive du spectre de

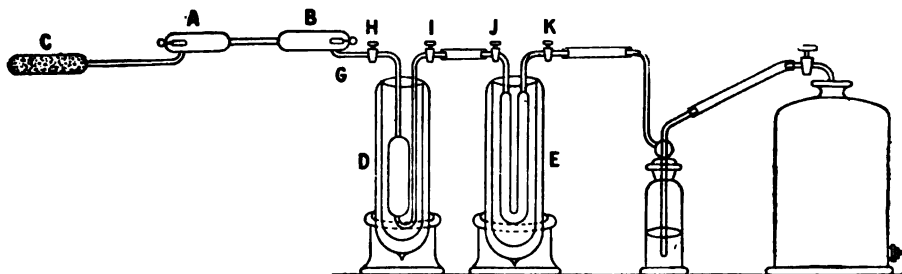


Fig. 18.

l'oxygène, de l'azote et de l'air (fig. 18). Par l'absorption de nouvelles quantités d'air, il restait alors un faible résidu des gaz plus volatils et on pouvait obtenir le spectre de l'hélium et du néon (Dewar) ^(392 & 440).

2^o ABSORPTION DES SELS ET DES MATIÈRES COLORANTES. — Les charbons amorphes, en présence de solutions salines ou de solutions colorées, ont la propriété de fixer des proportions variables des substances salines dissoutes ou de matières colorantes. Ce pouvoir absorbant appartient surtout au noir animal, qui est d'ailleurs spécialement fabriqué pour les applications qui découlent de cette propriété. L'une des plus importantes, parmi ces applications, est la décoloration des jus sucrés.

Le pouvoir absorbant du noir animal a fait l'objet des recherches de nombreux auteurs ^(393 a). On doit à Graham une étude comparée du pouvoir absorbant de divers carbonés. Ses observations sont résumées dans le tableau suivant, le pouvoir absorbant du noir ordinaire étant pris comme unité.

Jahresb. 323-1852; J. prakt. Chem. 57-332-1852. — ⁽⁴⁰⁶⁾ GRAHAM et HOFMANN. Jahresb. 742-1882; J. Chem. Soc. 5-235-1867. — ⁽⁴⁰⁸⁾ GAWALOWSKI. Polyt. J. Dingler 204-258-1872. — ⁽⁴⁰⁷⁾ WEPPEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 55-241-1845; 59-354-1846. — ^(407 a) PATEN. AN.

NATURE DU CARBONE	POUVOIR DISSOLVANT	POUVOIR DISSOLVANT
	POUR L'INDIGO	POUR LE SIROP DE SUCRE
Sang calciné avec le carbonate de potassium . . .	5,0	20,0
Blanc d'œuf	34,0	15,5
Gluten	10,6	8,8
Colle forte	36,0	15,5
Noir de fumée	15,2	10,6
Sang calciné avec le phosphate de calcium . . .	12,0	10,0
Huile	2,0	1,9
Sang calciné avec la chaux	18,0	11,0
Charbon de l'acétate de potassium	5,6	4,4
Charbon de l'acétate de sodium	12,0	8,8
Noir animal lavé aux acides et calciné avec de la potasse	45,0	20,0
Noir animal lavé aux acides	1,87	1,6
Noir animal ordinaire	1,0	1,0
Noir de fumée	4,0	3,3

Le pouvoir absorbant est donc essentiellement variable et la nature des matières minérales qui accompagnent un carbone amorphe a une influence notable sur cette propriété. La porosité qui en résulte peut être aussi l'un des principaux facteurs de cette réaction.

Quant à la façon dont sont retenues les matières colorantes ou les substances salines, les faits observés jusqu'ici montrent que l'on se trouve en présence de phénomènes très complexes (^{407 a}, ^{407 b} et ^{407 c}). Il n'y a pas seulement fixation, mais souvent aussi altération des matières absorbées. C'est ainsi que les solutions ferriques sont décolorées par réduction (Heintz) (⁴⁰⁸). L'absorption des sels est souvent accompagnée de décomposition ainsi que Birnbaum et Bonnasch (⁴⁰⁵) l'ont observé pour les sels ammoniacaux. La fixation des matières organiques est fréquemment accompagnée d'oxydation, et, selon Cazeneuve (⁴³⁸), à côté de la fixation mécanique des couleurs, il y a lieu de tenir compte du rôle de l'oxygène

Ch. Ph. (2)-24-215-1822. — (^{407 b}) DUPOUY. Pharm. Centr. Hal. 38-705-1897 et Répert. Pharm. 396-1897. — (^{407 c}) PELLET. An. Ch. Ph. (5)-28-89-1880. — (⁴⁰⁸) HEINTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 187-127-1877. — (⁴⁰⁹) BODENBERGER. Stammer's. Jahresb. Zuckerfab. 239-1870. — (⁴¹⁰) FOL. Inst. 423-1855. — (⁴¹¹) MORIDE. C. R. 41-605-1855. — (⁴¹²) DECHARME. An. Ch. Ph. (5)-3-248-1874. — (⁴¹³) KÖNIG. Chem. N. 45-215-1892. — (⁴¹⁴) ANTHON. Jahresb. 2270-1874; 919-1861. — (⁴¹⁵) STENHOUSE. Jahresb. 217-1873; J. Chem. Soc. 14-175-1879. — (⁴¹⁶) STANDFORD. J. Chem. Soc. (2)-11-14-1873. — (⁴¹⁷) STAMMER. Jahresb. 920-1861; 959-1868; 937-1867. — (⁴¹⁸) BRIMMEYR. Jahresb. 938-1867. — (⁴¹⁹) FRAZER SMITH. Chem. N. 33-100-1876. — (⁴²¹) SCHULZ. Polyt. J. Dingler. 188-314-1868. — (⁴²²) WIBEL. Ber. Chem. Gesell. 220-1874. — (⁴²³) GÜTHE. J. prakt. Chem. 55-474-1852. — (⁴²⁴) WALLACE. Am. Chem. J. 139 et 184-1870. — (⁴²⁵) LEPLAY et CUISINIER. C. R. 54-270-1862. — (⁴²⁶) RENNER. Jahresb. 683-1862. — (⁴²⁷) NELSSENS. C. R. 79-375-1874; Chem. N. 30-165-1874; B. Ac. Belg. (2)-38-1874. — (⁴²⁸) EISFELD et THUMB. Jahresb. 1028-1872. — (⁴²⁹) KRIEGER. Jahresb. 1142-1877. — (⁴³⁰) KNAPP. Jahresb. 1027-1872. — (⁴³¹) THUMB. Stammer's Jahresb. Zuckerfab. 162-1881. — (⁴³²) KLETZINSKY. Jahresb. 1873. — (⁴³³) B. Soc. Ch. (2)-8-453-1867. — (⁴³⁴) TH. PILTER. Jahresb. 1117-1878. — (⁴³⁵) CAZENEUVE. C. R. 110-788-1890. — (⁴³⁶) DA-

[H. MOISSAN.]

condensé dans les pores du charbon, dans un état comparable à l'ozone et doué d'une grande activité. Ce rôle du carbone poreux s'observe dans une foule de circonstances et donne lieu à des phénomènes de catalyse dont beaucoup ont reçu des applications. Le chlore, condensé dans le charbon de bois, est plus actif que le chlore gazeux. On peut rappeler, à ce sujet, les chlorurations et aussi les bromurations de composés organiques réalisés par Damoiseau ⁽⁴³⁶⁾ en présence de charbon poreux (sang calciné avec du carbonate de potassium). Le chlore, mélangé d'oxyde de carbone, réagissant sur le phosphate de calcium du noir animal, donne, à 530-540°, de l'oxychlorure de phosphore (Riban) ⁽⁴³⁷⁾. A la température ordinaire, il se forme de l'oxychlorure de carbone (Paterno) ⁽⁴³⁸⁾. Citons encore, comme exemple, les phénomènes d'oxydation des alcools et autres dérivés organiques en présence des charbons poreux dont quelques-uns sont utilisés comme de véritables procédés de préparation (oxydation des alcools) ⁽⁴³⁹⁻⁴⁴⁰⁾.

Spectre du carbone. — Les observations des nombreux auteurs qui ont étudié le spectre du carbone témoignent de grandes divergences (Liveing et Dewar, Hartley et Adeney, Eder et Valenta) ⁽⁴⁴¹⁻⁴⁴⁶⁾. Les difficultés que présentait la purification de cet élément ont apporté de notables perturbations dans les observations directes. L'emploi des composés carbonés rend le phénomène souvent complexe et les spectres décrits sont parfois très différents, à cause de la présence des produits d'une décomposition incomplète et surtout de carbures d'hydrogène. Deslandres ⁽⁴⁴⁵⁾ a étudié le spectre fourni par du carbone pur provenant des électrodes du four électrique de Moissan. A la température de l'arc, toutes les impuretés sont volatilisées et le graphite de l'extrémité des électrodes ne renferme que des traces de calcium. Le spectre, ainsi obtenu, contient beaucoup moins de raies que les spectres similaires produits antérieurement. Deslandres a indiqué comme longueur d'onde les chiffres suivants :

INTENSITÉS	LONGUEURS D'ONDE	INTENSITÉS	LONGUEURS D'ONDE
8	426,70	8	283,64
5	592,17	4	274,75
4	591,97	3	264,12
2	316,85	8	251,19
1	516,57	8	250,79
2	299,54	10	247,88
1	299,77	8	229,70
8	285,75		

MOISEAU. C. R. **83**-60-1876. — ⁽⁴³⁷⁾ RIBAN. C. R. **95**-1160-1882. — ⁽⁴³⁸⁾ PATERNO. Gazzet. ch. ital. **8**-233-1878. — ⁽⁴³⁹⁾ HIRN. C. R. **106**-1784-1888. — ⁽⁴⁴⁰⁾ TRILLAT. Thèse de l'Université de Paris, Naud, 1901. — ⁽⁴⁴¹⁾ MASSON. An. Ch. Ph. (3)-**31**-302-1851; **45**-597-1855. — ⁽⁴⁴²⁾ SWAN. Phil. Trans. Edinb. **21**-411-1856. — ⁽⁴⁴³⁾ PLUCKER et HITTORF. Phil. Trans. **155**-1-1865. — ⁽⁴⁴⁴⁾ MORREN. An. Ch. Ph. (4)-316-1865. — ⁽⁴⁴⁵⁾ ATTFIELD. Phil. Trans. 221-1862. — ⁽⁴⁴⁶⁾ WATTS. An. Ch. Ph. (4)-**18**-486-1869; Ph. Mag. (4)-**38**-249-1869; Jahresb. 181-1870 et 167-1871. — ⁽⁴⁴⁷⁾ LIELEGG. Ph. Mag. (4)-**37**-208-1868; J. prakt.

Chaleur de transformation des diverses variétés de carbone. — Les chaleurs de transformation des diverses variétés de carbone ont été déterminées par Berthelot et Petit ⁽⁴⁷⁷⁾ :

C amorphe changé en C diamant	+ 3540 ^{cal.}
C graphite — C	+ 500 ^{cal.}
C amorphe — C graphite	+ 2840 ^{cal.}

Chaleur de combustion des diverses variétés de carbone. — La chaleur de combustion du carbone a été déterminée par divers auteurs ^(469 a 481). L'évaluation rigoureuse de cette quantité de chaleur a une importance considérable en thermochimie; aussi les divers expérimentateurs ont-ils cherché à éliminer autant que possible les causes d'erreur. Il convient de citer particulièrement les expériences de Favre et Silbermann ⁽⁴⁷⁵⁾, et celles de Berthelot et Petit ⁽⁴⁷⁷⁾ :

C diamant + O ² gaz = C O ² gaz	+ 94510 ^{cal.}	C O ² dissous	+ 99910 ^{cal.}
C graphite + —	+ 94810 ^{cal.}	—	+ 100410 ^{cal.}
C amorphe + —	+ 97650 ^{cal.}	—	+ 103250 ^{cal.}

Propriétés chimiques. — **Action sur les métalloïdes.** — Le carbone s'unit à l'hydrogène, sous l'action de l'arc électrique, en donnant de l'acétylène (Berthelot) ^(481 a). Jerdan a reconnu qu'une petite quantité de méthane se formait en même temps que l'acétylène. Cette étude de la production du méthane a été poursuivie par Jerdan et Bone ⁽⁴⁸²⁾. (Voy. ce *Traité*, t. I, p. 54.)

Les diverses variétés de carbone se combinent toutes au fluor : les variétés amorphes, préparées à basse température, réagissent à froid, le graphite brûle au-dessous du rouge et le diamant vers 700°. Dans ces réactions, il se forme principalement du tétrafluorure de carbone (Moissan) ^(481 b). L'union directe du chlore et du carbone a été réalisée par Werner von Bolton ^(482 a) en faisant jaillir l'arc dans une atmosphère de

Chem. 103-507-1868. — ⁽⁴⁴⁸⁾ ANGSTRÖM. C. R. 73-368-1871; An. Ph. Chem. Pogg. 144-500 et 520-1872. — ^(448 a) WÜLLNER. An. Ch. Ph. (4)-16-495-1869; 18-485-1869; 26-258-1872; An. Ph. Chem. Pogg. 144-481-1872. — ⁽⁴⁴⁹⁾ BERTHELOT et RICHARD. An. Ch. Ph. (4)-18-192-1869. — ⁽⁴⁵⁰⁾ SALET. An. Ch. Ph. (4)-28-60-1875. — ⁽⁴⁵¹⁾ ROSCOE. Proc. Phil. Soc. Manchester. — ⁽⁴⁵²⁾ HUGGINS. C. R. 93-26-1881. — ⁽⁴⁵³⁾ THOLLON. C. R. 92-1481-1881. — ⁽⁴⁵⁴⁾ LIVEING et DEWAR. Proc. Roy. Soc. 30-400-1880; 34-122-1883. — ⁽⁴⁵⁵⁾ BERTHELOT. C. R. 93-27-1881. — ⁽⁴⁵⁶⁾ LUCAS. C. R. 100-1454-1885. — ⁽⁴⁵⁷⁾ DANIELL. C. R. 17-98-1845. — ⁽⁴⁵⁸⁾ LOCKYER. Proc. Roy. Soc. 30-461-1880. — ⁽⁴⁵⁹⁾ HARTLEY. J. Chem. Soc. 41-84-1882. — ⁽⁴⁶⁰⁾ FRÉVEZ. B. Ac. Belg. (5)-14-100-1887. — ⁽⁴⁶¹⁾ VOGEL. Chem. Centr. Bl. 903-1888. — ⁽⁴⁶²⁾ EDER et VALENTA. Chem. Centr. Bl. 765-1895. — ⁽⁴⁶³⁾ H. DESLANDRES. C. R. 120-1250-1895. — ⁽⁴⁶⁴⁾ TROWBRIDGE. Ph. Mag. (5)-41-450-1896. — ⁽⁴⁶⁵⁾ DE GRAMONT. B. Soc. Ch. (5)-19-548-1898. — ⁽⁴⁶⁶⁾ KING. J. Univers. Chicago 14-325-1901. — ⁽⁴⁶⁷⁾ NICHOLS. Proc. Am. Ac. Boston 37-73-1901. — ⁽⁴⁶⁸⁾ HEBERT. Ph. Mag. (6)-4-202-1902. — ⁽⁴⁶⁹⁾ LAVOISIER et LAPLACE. (Œuvres de Lavoisier 2-285. — ⁽⁴⁷⁰⁾ DESPRETZ. An. Ch. Ph. (2)-37-180 et 182-1828. — ⁽⁴⁷¹⁾ DULONG. C. R. 7-871-1858. — ⁽⁴⁷²⁾ GRASSI. J. prakt. Chem. 36-193-1845. — ⁽⁴⁷³⁾ FAVRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (3)-34-405-1852. — ⁽⁴⁷⁴⁾ ANDREWS. Ph. Mag. (5)-32-521 et 42-1848. — ⁽⁴⁷⁵⁾ OSTWALD. Lehrbuch. 2-1-472. — ⁽⁴⁷⁶⁾ THOMSEN. Thermochem. Untersuchung 1882-1886. — ⁽⁴⁷⁷⁾ BERTHELOT et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-18-80-1889; C. R. 108-1144-1889. — ⁽⁴⁷⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-13-12-1878. — ⁽⁴⁷⁹⁾ BERTHELOT et VIEILLE. An. Ch. Ph. (6)-6-546-1885. — ⁽⁴⁸⁰⁾ EBELMEN. C. R. 14-546-1840; An. Ch. Ph. (2)-74-442-1840. — ⁽⁴⁸¹⁾ BOILLOT. C. R. 97-490-1885. — ^(481 a) BERTHELOT. C. R. 54-640 et 1042-1862. — ^(481 b) MOISSAN. C. R. 90-276-1890. — ^(481 c) LANGLOIS. C. R. 113-767-1891. — ⁽⁴⁸²⁾ BONE et JERDAN. J. Chem. Soc. 79-1042-1901. — ^(482 a) WERNER VON BOLTON. Zeit. Elektr. 8-165-1902 et 9-209-1905. —

chlore sec. Il se produit de l'éthane hexachloré C^2Cl^6 et de l'hexachlorobenzène C^6Cl^6 . Antérieurement, Lorenz^(482 b-c) avait obtenu de petites quantités d'hexachlorobenzène, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'anhydride borique et de charbon. En opérant avec du chlore sec et en faisant jaillir l'arc entre des électrodes de carbone pur, Berthelot n'a obtenu aucune combinaison^(481 a). En présence d'eau, le chlore donne, avec le charbon, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique. Le brome et l'iode sont sans action sur le carbone.

Nous avons vu que les diverses variétés de carbone s'unissent toutes à l'oxygène, mais à des températures fort différentes. Le carbone, le graphite et les carbones amorphes, préparés à haute température, ne brûlent dans ce gaz qu'au rouge, tandis que les carbones amorphes très divisés et qui ont été peu calcinés, peuvent donner lieu à des combustions lentes à des températures peu supérieures à 100° (Moissan). Le charbon de bois, très divisé, abandonné en grandes masses à l'air, peut s'enflammer spontanément (Aubert)^(482 d).

Le soufre fournit, au rouge, du sulfure de carbone avec les variétés du carbone amorphe, le sélénium s'unit aussi directement au carbone.

Les métalloïdes de la famille de l'azote ne se combinent pas au carbone. L'azote, au rouge en présence d'une base alcaline ou alcalino-terreuse, donne un cyanure. Le carbone et l'azote ne fournissent pas de combinaison sous l'action de l'arc électrique (Berthelot)^(481 a).

Le bore, à la température du four électrique, réagit sur le carbone en se transformant en borure Bo^4C .

Le carbone s'unit directement au silicium à haute température pour donner le siliciure de carbone SiC . Ce composé prend naissance par l'union directe des éléments et il cristallise par volatilisation au four électrique. Il se produit aussi à l'état cristallisé lorsque l'on fait réagir le silicium sur le carbone en présence d'un métal susceptible de dissoudre le composé formé (Moissan)⁽⁴⁸⁵⁾.

Le carbone se combine aussi directement avec le titane et le zirconium avec lesquels il donne les carbures C^2Ti et C^2Zr (Moissan)⁽⁴⁸¹⁾. L'étain est sans action sur le carbone.

Action sur les métaux. — Le carbone ne s'unit pas directement aux métaux alcalins avec lesquels il fournit des carbures de la forme C^2M par voie indirecte. Le lithium cependant réagit sur le carbone avec dégagement de chaleur et fournit C^2Li^2 [Moissan⁽⁴⁸⁵⁾, Guntz⁽⁴⁸⁶⁾].

Les métaux alcalino-terreux s'y combinent vraisemblablement; toutefois l'étude de l'union directe du carbone avec le métal n'a été faite que pour le calcium. Les carbures sont de la forme C^2M . Comme les carbures des métaux alcalins, ils décomposent l'eau en donnant un hydrate métallique et de l'acétylène (Moissan).

^(482 b) LORENZ, Zeit. Elektr. 8-205-1902. — ^(482 c) LORENZ, Z. anorg. Chem. 10-74-1895 et MAUMANN et TAYLOR, Ber. Chem. Gesell. 30-547-1897. — ^(482 d) AUBERT, An. Ch. Ph. 2-45-75-1870. — ⁽⁴⁸⁵⁾ MOISSAN, C. R. 117-425-1895. — ⁽⁴⁸¹⁾ MOISSAN, Le four électrique, Paris.

Les oxydes des métaux des terres rares fournissent, par réduction, des carbures de formules comparables à celles des carbures alcalino-terreux ; mais l'action directe du métal sur le carbone n'a pas été étudiée.

Le glucinium se combine directement au carbone et donne le composé C^{11}I^2 , décomposable par l'eau, avec production de méthane et de glucine hydratée (Lebeau)⁽⁴⁸⁷⁾.

Le magnésium paraît donner des traces d'un acétylure dissociable à haute température (Berthelot). Le zinc et le cadmium sont sans action.

L'aluminium fondu, chauffé au four électrique, fournit un carbure C^2Al^1 qui se dissout dans l'excès de métal où il cristallise par refroidissement en belles lamelles jaunes décomposables lentement par l'eau en donnant du méthane pur (Moissan)⁽⁴⁸⁸⁾.

Le cobalt et le nickel dissolvent le carbone, mais ne fournissent pas de combinaison stable après refroidissement des métaux fondus. Le carbone se retrouve dans la masse à l'état de graphite.

Le fer et les métaux voisins donnent des carbures sans action sur l'eau, et même parfois peu attaquables par les acides. Le manganèse et l'uranium seuls fournissent des carbures décomposables par l'eau. Le carbure du premier de ces métaux a pour formule Mn^3C (Troost et Hautesfeuille) et il réagit sur l'eau en produisant de l'oxyde de manganèse hydraté et un mélange gazeux formé de volumes égaux de méthane et d'hydrogène (Moissan)⁽⁴⁸⁹⁾. Avec le carbure d'uranium, l'eau réagit d'une façon plus complexe et donne naissance à un mélange de carbures d'hydrogène, solides, liquides et gazeux.

Le thallium, le plomb, le cuivre, le mercure ne dissolvent pas sensiblement de carbone. L'or et l'argent en dissolvent de petites quantités à leur point d'ébullition sans s'y combiner.

Le platine et les métaux de la mine de platine dissolvent une plus grande quantité de carbone qu'ils abandonnent au moment de leur solidification sous forme de graphite.

L'étude des carbures métalliques constitue maintenant un chapitre important de la chimie des métaux. Moissan, après ses recherches, a pu grouper ces carbures de la façon suivante :

CARBURES NON DÉCOMPOSABLES PAR L'EAU.

Fe^5C	Carbure de fer.
Cr^5C^2	— de chrome.
Cr^4C	— —
Mo^2C	— de molybdène.
Tu^2C	— de tungstène.

1897. — ⁽⁴⁸⁵⁾ MOISSAN. C. R. **122**-562-1896. — ⁽⁴⁸⁶⁾ GUNTZ. C. R. **123**-1275-1896. — ⁽⁴⁸⁷⁾ LE-BEAU. An. Ch. Ph. (7)-**16**-457-1899. — ⁽⁴⁸⁸⁾ MOISSAN. C. R. **119**-16-1894. — ⁽⁴⁸⁹⁾ MOISSAN. C. R. **122**-422-1896. — ^(490 a) SIDNEY MARSDEN. An. Ph. Ch. (5)-**26**-286-1882. — ⁽⁴⁹⁰⁾ LIEBIG et REDTENBACHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **38**-115-1841. — ⁽⁴⁹¹⁾ STRECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. **59**-280-1846. — ⁽⁴⁹²⁾ MARIENAC. An. Chem. Pharm. Lieb. **59**-287-1846. — ⁽⁴⁹³⁾ HARDIN. J. Am. Chem. Soc. **18**-990-1896. — ⁽⁴⁹⁴⁾ DEMAS et STAS. An. Ch. Ph. (5)-**1**-1-1841; C. R. **11**-

[H. MOISSAN.]

CARBURES DÉCOMPOSABLES PAR L'EAU FROIDE.		GAZ PRODUITS.
Ca ² C ² . . .	Carbure de césium.	} Acétylène.
Ru ² C ² . . .	— de rubidium.	
K ² C ² . . .	— de potassium.	
Na ² C ² . . .	— de sodium.	
Li ² C ² . . .	— de lithium.	
Ca C ² . . .	— de calcium.	
St C ² . . .	— de strontium.	
Ba C ² . . .	— de baryum.	
Ce C ² . . .	— de cérium.	
La C ² . . .	— de lanthane.	
Pr C ² . . .	— de praséodyme.	
Nd C ² . . .	— de néodyme.	
Sm C ² . . .	— de samarium.	
Y C ² . . .	— d'yttrium.	
Th C ² . . .	— de thorium.	} Méthane.
Gl ² C . . .	— de glucinium.	
Al ⁴ C ³ . . .	— d'aluminium.	} CH ⁴ + H ² .
Mn ⁵ C . . .	— de manganèse.	
U ⁸ C ³ . . .	— d'uranium.	} Mélange de carbures liquides, solides et gazeux.

La plupart de ces carbures métalliques se forment aisément par la réduction des oxydes correspondants par le charbon. Le rôle réducteur du carbone vis-à-vis de ces composés est aujourd'hui entièrement généralisé. Le carbone peut, en outre, s'unir aux métaux pour donner des produits plus ou moins carburés, dans lesquels existe un excès de métal et que l'on désigne sous le nom de fontes. La diffusion du carbone dans les métaux peut avoir lieu à des températures bien inférieures à leur point de fusion. Cette diffusion du carbone a été observée dans des corps non métalliques et sans action chimique sur ce métalloïde, tels que la porcelaine (Marsden) ^(489 a).

Poids atomique. — La détermination du poids atomique du carbone a donné lieu à une quantité considérable de travaux. Clarke, à qui l'on doit un travail critique des plus importants sur le calcul des poids atomiques, considère que les déterminations antérieures à 1840, c'est-à-dire antérieures aux recherches de Dumas, doivent être rejetées. Les méthodes, qui ont fourni les résultats les plus rigoureux, sont les suivantes :

- 1° Analyse des sels organiques d'argent.
- 2° Détermination du poids d'anhydride carbonique fourni par la combustion d'un poids connu de carbone.
- 3° Combustion de l'oxyde de carbone.
- 4° Densité de l'oxyde de carbone.

La première méthode a été utilisée, dès 1841, par Liebig et Redtenbacher ⁽⁴⁹⁰⁾ qui firent l'analyse des acétate, tartrate, racémate et malate d'argent. Ils obtinrent des valeurs comprises entre 11,959 et 11,972. Strecker ⁽⁴⁹¹⁾, en se servant des données de ces savants, refit le calcul du poids atomique d'une façon plus rigoureuse et obtint le nombre 12,066 pour O = 16. Des déterminations nouvelles furent faites ensuite par

991 et 1008-1841. — ⁽⁴⁹²⁾ ERDMANN et MARCHAND. *J. prakt. Chem.* **23**-159-1841. — ⁽⁴⁹³⁾ ROSCOE.

Marignac⁽⁴⁹³⁾, puis plus récemment par Hardin⁽⁴⁹⁵⁾ sur l'acétate d'argent.

Parmi les auteurs qui ont suivi la deuxième méthode se placent en première ligne, Dumas et Stas⁽⁴⁹⁴⁾ (1840) qui poursuivirent la combustion de divers graphites purifiés et de plusieurs variétés de diamant, dans des expériences d'une grande précision qui sont restées comme des modèles dans ce genre de recherches. En 1841 Erdmann et Marchand⁽⁴⁹⁶⁾, dans des expériences du même ordre, obtinrent des résultats très voisins. Pour $O = 100$ Dumas et Stas avaient trouvé pour la combustion du diamant 75,005 et 74,982 pour celle du graphite. Les nombres d'Erdmann et Marchand sont compris entre 74,84 et 75,19 pour le diamant et 75,05 et 75,18 pour le graphite. La combustion du diamant fut encore répétée dans la suite par Sir Henry Roscoe⁽⁴⁹⁸⁾, Friedel⁽⁴⁹⁷⁾ et Van der Plaats⁽⁴⁹⁸⁾.

En 1849, Stas adopta un autre mode de détermination qui consistait à brûler de l'oxyde de carbone par son passage sur un poids connu d'oxyde de cuivre porté au rouge. On pesait le résidu métallique et l'anhydride carbonique produit⁽⁴⁹⁹⁾.

Enfin Clarke⁽⁵⁰⁰⁾, en se servant des données de Leduc⁽⁵⁰¹⁾ sur la densité de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, obtint pour poids atomique du carbone 11,957. Leduc⁽⁵⁰¹⁾ avait trouvé $C = 11,913$.

Comme moyenne générale de toutes les déterminations qui ont été publiées, Clarke a obtenu $C = 11,920 \pm 0,0004$ pour $O = 15,879$ ou $C = 12,011$ pour $O = 16$. En 1898 Daniel Berthelot⁽⁵⁰²⁾, par le calcul des densités, a trouvé 12,005. Le chiffre adopté actuellement, par la Commission internationale des poids atomiques, est 12.

Équivalent électrochimique. — Nous ne faisons qu'indiquer les recherches de Coehn⁽⁵⁰³⁾, de Vogel⁽⁵⁰⁴⁾ et de Pease⁽⁵⁰⁵⁾ sur la détermination de l'équivalent électrochimique du carbone. Les nombres trouvés varient de 5 à 5,5.

Valence. — Le carbone est un élément divalent et tétravalent. Il est divalent dans l'oxyde de carbone et dans certains composés organiques. Le plus souvent il est tétravalent. Dans ce cas, on admet : 1° que les quatre valences sont équivalentes; 2° qu'elles sont réparties dans l'espace suivant trois dimensions en agissant dans le sens des axes d'un tétraèdre; 3° que les atomes de carbone peuvent se souder les uns aux autres, par une ou plusieurs valences, pour donner ce que l'on appelle une chaîne. Ces chaînes peuvent se fermer et donner des cycles. Le nombre des atomes de carbone reliés les uns aux autres peut donc être très grand et représenter des molécules complexes. Ces conceptions développées par Kékulé ont été le point de départ des doctrines modernes de la chimie organique⁽⁵⁰⁶⁾.

AN. CH. PH. (5)-26-156-1882; Z. anal. Chem. 22-306-1885; C. R. 94-1180-1882. — (497) FRIEDEL. B. Soc. Ch. 42-100-1884. — (498) VAN DER PLAATS. C. R. 100-52-1885. — (499) STAS. B. Ac. Belg. (1)-51-1849. — (500) CLARKE. Recalculatum of the atomic Weights. 1897. — (501) LEDUC. C. R. 115-1072-1892. — (502) DANIEL BERTHELOT. C. R. 126-1501-1898. — (503) COEHN. Zeit. elektr. 2-541 et 616-1896. — (504) VOGEL. Zeit. elektr. 2-581-1896. — (505) PEASE

Conclusions. — En résumé, nous pouvons passer aujourd'hui de l'une à l'autre des différentes variétés de carbone. Nous avons démontré précédemment, par l'expérience, que le carbone peut être comparé à l'arsenic; que, dans le vide, comme à la pression ordinaire, il passe de l'état solide à l'état gazeux sans prendre la forme liquide. Lorsque le carbone gazeux reprend l'état solide, il fournit toujours du graphite⁽⁵⁰⁷⁾.

A la pression ordinaire, une variété quelconque de carbone amorphe, sous l'action d'une élévation de température suffisante, se polymérise et atteint un état stable dans lequel ses propriétés deviennent fixes. C'est le graphite. A la même température, sans passer par l'état liquide, le diamant est ramené, lui aussi, à la forme graphite.

Nous estimons cependant que le carbone peut être amené à l'état liquide, mais ce phénomène ne se produit que sous l'action de pressions très fortes. Dans le cas de grandes pressions, comme nos expériences précédentes l'ont établi, la densité du carbone augmente, et l'on obtient le diamant. Nous avons pu préparer, dans nos culots de fer refroidis dans le plomb, de petits diamants présentant l'apparence d'une goutte allongée, telle qu'on en rencontre parfois dans la nature. On sait, en effet, que l'on trouve au Cap, comme au Brésil, des diamants qui ne possèdent aucune trace de cristallisation visible, et qui ont des formes arrondies comme celles que peut prendre un liquide maintenu au milieu d'une masse pâteuse.

S'il était besoin d'un nouvel exemple sur ce point, nous rappellerions la forme des diamants microscopiques que nous avons découverts dans la Terre bleue du Cap (fig. 5 et 7) et celle du diamant plus gros de la figure 15 A.

Le carbone, sous pression, peut donc prendre l'état liquide; il devient transparent, sa densité augmente et il peut alors se solidifier, soit en cristallisant, soit en prenant une forme arrondie et amorphe. Une impureté, une trace d'un corps du système cubique, peuvent amener facilement une cristallisation régulière ou un enchevêtrement de cristaux tourmentés. Si la pression est un peu plus faible, le diamant est souillé de parcelles de carbone qui conservent leur couleur noire; on prépare ainsi le diamant à crapauds. Enfin si cette pression est moins forte encore, on n'obtient plus que du diamant noir plus ou moins mal cristallisé, du carbon, dont la densité peut être plus faible que celle du diamant.

Toutes ces variétés différentes de diamant: octaèdres à faces courbes, cubes, fragments à cristallisation confuse, cristaux se brisant à la longue, gouttes, diamants à crapauds, carbon ont été reproduites dans nos recherches; elles viennent justifier les idées théoriques que nous émettons sur la liquéfaction du carbone.

HENRI MOISSAN,

Membre de l'Institut.

Professeur à l'Université de Paris.

J. of phys. Chem. 4-58-1900. — ⁽⁵⁰⁶⁾ J. U. NEF. J. amer. Chem. Society. 26-1549-1904. — ⁽⁵⁰⁷⁾ MOISSAN. C. R. 119-776-1894.

COMPOSÉS DU CARBONE

TÉTRAFLUORURE DE CARBONE $CF_4 = 88$ (C : 13,65; F : 86,37)

PRÉPARATIONS ET FORMATIONS. — Ce composé gazeux, obtenu pour la première fois par Moissan, peut se préparer : 1° par action du fluorure d'argent sur le tétrachlorure de carbone (Moissan)⁽¹⁾; le premier composé est placé dans un tube en U en laiton portant deux tubes latéraux permettant l'entrée des vapeurs de tétrachlorure de carbone et la sortie des vapeurs de tétrafluorure. Le tube à fluorure d'argent est chauffé vers 195-220°. A la suite du tube de dégagement est un petit serpentin refroidi à - 25° dans lequel le tétrachlorure de carbone entraîné se liquéfie et est ramené sur le fluorure d'argent. Le gaz séjourne ensuite sur du caoutchouc sec qui retient les dernières traces de tétrachlorure; le gaz obtenu renferme encore une certaine quantité d'un fluorure de carbone plus dense; on le purifie par dissolution dans l'alcool absolu et on le régénère en faisant bouillir la solution. Chabrié a réalisé cette réaction à 200° dans un tube de verre de Bohême scellé⁽²⁾; 2° par action du fluor sur les diverses variétés de carbone (Moissan)⁽¹⁾; 3° par action du fluor sur le chloroforme, sur le tétrachlorure de carbone et sur le formène (Moissan)⁽¹⁾; 4° par action du carbone sur le pentafluorure d'iode (Moissan)⁽¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Gaz, liquide à - 15° à la pression ordinaire et à + 20° sous 4 atmosphères, de densité 5,09, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et surtout dans l'alcool anhydre, absorbable par une solution alcoolique de potasse. Chauffé dans une cloche courbe au contact du verre, il donne du fluorure de silicium et de l'acide carbonique. Le sodium le décompose en se transformant en fluorure et en donnant un dépôt de charbon; il est décomposé par la potasse alcoolique (Moissan). L'hydrate de tétrafluorure de carbone préparé par Villard⁽³⁾ est stable jusqu'à + 20°,4.

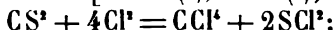
Bifluorure de carbone. — Ce composé gazeux se produit dans l'action du chlorure C^2Cl^4 sur le fluorure d'argent. Sa densité est de 5,43 (Chabrié)⁽⁴⁾. L'hydrate de bifluorure est stable jusqu'à + 10°,5 (Villard)⁽³⁾.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE $CCl_4 = 153,8$ (C : 7,80; Cl : 92,20)

Ce composé a été préparé en 1859 par Regnault⁽⁵⁾. Il se forme par

⁽¹⁾ MOISSAN. C. R. 110-276 et 951-1890; B. Soc. Ch. (5)-3-242; 29-8. — ⁽²⁾ CHABRIÉ. C. R. 110-279-1890; B. Soc. Ch. (5)-3-241. — ⁽³⁾ VILLARD. C. R. 111-502-1890. — ⁽⁴⁾ CHABRIÉ.

l'action du chlore ou de différents agents chlorurants sur divers composés carbonés. C'est ainsi qu'on l'obtient en faisant agir le chlore sur le chloroforme au soleil (Regnault)⁽⁵⁾ : $\text{CHCl}_3 + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{CCl}_4$; ou par la réaction du chlore sur le sulfure de méthyle (Riche)⁽⁶⁾, sur l'éthylène et sur le sulfure de carbone [Dumas⁽⁷⁾, Kolbe⁽⁸⁾, Geuther⁽⁹⁾]



en chauffant du chloroforme avec du chlorure d'iode (Friedel et Silva)⁽¹⁰⁾; du sulfure de carbone avec du perchlore de phosphore (Rathke)⁽¹¹⁾ ou avec du perchlore d'antimoine (Hofmann)⁽¹²⁾; du chloroforme avec du perchlore d'antimoine (Lössner)⁽¹³⁾; par l'action du chlorure d'aluminium sur du perchloroformiate de méthyle CClOCCl_3 (Hentschel)⁽¹⁴⁾; par un courant de chlore dans une solution sulfocarbonique de brome ou d'iode [Müller et Crumps, Weber, Morel^(15 & 17)]; par l'action du chlore sur le sulfure de carbone additionné de pentachlorure de molybdène (Aronheim)⁽¹⁶⁾ : $\text{CS}_2 + 6\text{Cl} = \text{CCl}_4 + \text{S}^2\text{Cl}_2$; par un courant de chlore sur le sulfure de carbone additionné de chlorure d'aluminium (Mouneyrat)⁽¹⁹⁾; en faisant passer du chlorure de soufre S^2Cl_2 sur du charbon porté au rouge; enfin par l'action de l'hypochlorite et de la soude sur le chloroforme ou l'acétone (Robineau et Rollin)⁽²⁰⁾. Schmitz-Dumont a purifié le tétrachlorure de carbone en le traitant par une solution de potasse dans l'alcool pendant trente minutes à la température de 60°. On lave ensuite par un excès d'eau pour enlever l'alcool, on sèche, puis on distille en présence d'une petite quantité de paraffine.

Villard⁽²²⁾ a indiqué l'existence d'un hydrate qui se détruit à +14°, au-dessous de 45 atmosphères.

Le tétrachlorure de carbone est un liquide huileux, incolore, non miscible à l'eau, d'une odeur éthérée et agréable, soluble dans l'alcool et l'éther.

Densité	1,6298 à 0° (Pierre) ⁽²⁵⁾ .
—	1,562 à 12° [Kolbe ⁽⁸⁾ , Riche ⁽⁶⁾].
—	1,63195 à 0° (Thorpe) ⁽²⁴⁾ .
—	1,5947 à 20° (Haagen) ⁽²³⁾ .
Voir aussi : R. Schiff ⁽²⁶⁾ , Linebarger ⁽²⁷⁾ .	
Point d'ébullition	77° [Kolbe ⁽⁸⁾ , Riche ⁽⁶⁾].
—	78° 1 sous 748 ^{mm} , 5 (Pierre) ⁽²⁵⁾ .
—	76° 47 — 754 ^{mm} , 5 (Thorpe) ⁽²⁴⁾ .
—	75° 6 à 75° 7 sous 753 ^{mm} , 7 (R. Schiff) ⁽²⁶⁾ .
Densité de vapeur	5,24 à 5,53 (densité théorique, 5,54).

C. R. **110**-281-1890. — (5) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**71**-577-1859. — (6) RICHE. An. Ch. Ph. (3)-**43**-285-1855. — (7) DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-**73**-95-1840. — (8) KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **45**-41-1845; **54**-146-1845. — (9) GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-212-1858. — (10) FRIEDEL ET SILVA. B. Soc. Ch. (2)-**47**-557-1872. — (11) RATHKE. Jahresb. Techn. 57-1870. — (12) HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-264-1860. — (13) LÖSSNER. J. prakt. Chem. (2)-**13**-418-1876. — (14) HENTSCHEL. J. prakt. Chem. (2)-**36**-506-1877. — (15) MÜLLER ET CRUMPS. Chem. N. **356**-154-1866. — (16) ARONHEIM. Ber. Chem. Gesell. **1788**-1876. — (17) MOREL. C. R. **84**-1460-1877. — (18) ARONHEIM. Ber. Chem. Gesell. **1788**-1876. — (19) MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (5)-**19**-262-1898. — (20) ROBINEAU ET ROLLIN. Monit. Scient. **13**-541-1871. — (22) VILLARD. An. Ch. Ph. (7)-**11**-289-1897. — (23) PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-**33**-199-1851. — (24) THORPE. J. Chem. Soc. **37**-141-1880. — (25) HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-117-1867. — (26) R. SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **220**-95-1885. — (27) LINEBARGER. Am. Chem.

Regnault⁽²⁹⁾, puis Young et Fortey⁽³⁰⁾ ont déterminé les tensions de sa vapeur. Le tétrachlorure de carbone distille, sous une couche d'eau, à une température inférieure à son point d'ébullition (Naumann)⁽³¹⁾.

Température critique.	285,5 (Pawlewsky) ⁽³²⁾ .
Point de fusion	19,5 sous 210 atmosphères.
—	0° — 620 —
—	19,5 — 1160 (Amagat) ⁽³³⁾ .

Hirn⁽³⁴⁾, puis Thorpe⁽³⁵⁾ ont recherché son coefficient de dilatation et sa chaleur spécifique. Sa conductibilité pour la chaleur est 12,92 par rapport à l'eau (Guthrie)⁽³⁵⁾. Constante de capillarité a^2 : 3,600 à 7°,4 (Schiff)⁽³⁶⁾. L'indice de réfraction a été étudiée par Haagen⁽³⁵⁾, Landolt⁽³⁷⁾. Constante diélectrique : 2,18 à 17° (Drude)⁽³⁸⁾. Chaleur de combustion : $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq.} = \text{CO}_2 + 4\text{HCl aq.} = 588^{\text{cal}}$ d'où chaleur de formation $4\text{Cl} + \text{C} = \text{CCl}_4 + 542^{\text{cal}}$. [Berthelot et Matignon⁽³⁹⁾, Ostwald⁽⁴⁰⁾, Thomsen⁽⁴¹⁾].

La chaleur décompose le tétrachlorure de carbone au rouge en chlore et en un mélange de trichlorure et de dichlorure. En présence d'hydrogène, il se fait de l'acide chlorhydrique et d'autres chlorures de carbone [Regnault⁽⁴²⁾, Städelér⁽⁴³⁾, Berthelot⁽⁴⁴⁾, Geuther⁽⁴⁵⁾]; sous l'influence d'une température plus élevée, il se produit des carbures (Berthelot)⁽⁴⁴⁾. A 250°, en présence d'une grande quantité d'eau, on obtient des acides chlorhydrique et carbonique (Goldschmidt)⁽⁴⁶⁾; avec peu d'eau, on obtient de l'oxychlorure de carbone COCl_2 . Chauffé en présence d'argent ou de cuivre, il se forme du sesquichlorure C^2Cl^6 [Goldschmidt, Radziszewski⁽⁴⁶⁻⁴⁷⁾].

Le fluor, à basse température, déplace le chlore d'un excès de tétrachlorure de carbone et donne un mélange de fluorures de carbone gazeux riche en tétrafluorure. Si le fluor est en excès, la réaction se produit avec flamme et est accompagnée d'une violente explosion (Moissan).

La solution aqueuse de potasse n'attaque pas le tétrachlorure; la solution alcoolique donne, à la longue, du chlorure et du carbonate; à 100°, en vase clos, il se fait de l'éthylène (Berthelot)⁽⁴⁸⁾.

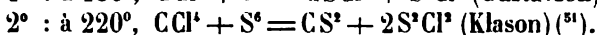
L'amalgame de potassium réduit le tétrachlorure en chloroforme, chlorure de méthyle monochloré et éthylène (Regnault)⁽⁴²⁾. L'iode d'aluminium donne naissance à de l'iode de carbone (Gustavson)⁽⁴⁹⁾.



J. 18-141. — ⁽²⁸⁾ THORPE. J. Chem. Soc. 37-199-1880. — ⁽²⁹⁾ REGNAULT. C. R. 50-1065-1860. — ⁽³⁰⁾ YOUNG et FORTHEY. J. Chem. Soc. 83-45-68-77-1905. — ⁽³¹⁾ NAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 1810-1877. — ⁽³²⁾ PAWLEWSKY. Ber. Chem. Gesell. 16-2653-1883. — ⁽³³⁾ AMAGAT. C. R. 105-65-1887. — ⁽³⁴⁾ HIRN. An. Ch. Ph. (4)-10-32-65-90-1867. — ⁽³⁵⁾ GUTHRIE. Ph. Mag. (4)-37-468-1869; Jahresh. 143-1869. — ⁽³⁶⁾ R. SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 223-72-1884. — ⁽³⁷⁾ LANDOLT. Tab. 88-b. — ⁽³⁸⁾ DRUDE. Z. phys. Chem. 23-267-1897. — ⁽³⁹⁾ BERTHELOT et MATIGNON. An. Ch. Ph. (6)-23-526-1891. — ⁽⁴⁰⁾ OSTWALD. Lehrb. 2-175. — ⁽⁴¹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-259; Ber. Chem. Gesell. 15-3001. — ⁽⁴²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-71-377-1859. — ⁽⁴³⁾ STÄDELER. Jahresh. 475-1870; An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 7-168. — ⁽⁴⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-51-48-1857; 53-69-1857. — ⁽⁴⁵⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-212-1858. — ⁽⁴⁶⁾ GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 14-928-1884. — ⁽⁴⁷⁾ RAD-

Cette réaction a été appliquée par Gustavson à la préparation du tétra-iodure de carbone.

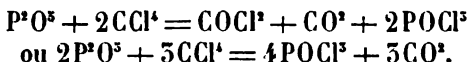
Le soufre donne, avec le tétrachlorure de carbone, les réactions suivantes :



L'hydrogène sulfuré au rouge donne de l'acide chlorhydrique et du sulfochlorure de carbone (Kolbe)⁽⁵²⁾; le pentasulfure de phosphore ne réagit pas, même à 200-220° (Thorpe)⁽⁵³⁾.

Le tétrachlorure de carbone dissout l'anhydride sulfurique et entre 50 et 60° donne un dégagement régulier d'oxychlorure de carbone [Schützenberger, Armstrong⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾]. $\text{CCl}_4 + 2\text{SO}^3 = \text{S}^2\text{O}^3\text{Cl}_2 + \text{COCl}_2$.

L'anhydride phosphorique à 200-220° donne les réactions (Gustavson)^(50 et 56) :



L'hydrure de silicium liquide Si^2H^6 réagit à froid sur le tétrachlorure de carbone, avec explosion, en donnant de l'acide chlorhydrique, du carbone et du silicium amorphes (Moissan et Smiles)^(56a).

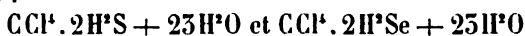
En chauffant en tube scellé à + 80° de l'iodure de bore cristallisé en présence d'un excès de tétrachlorure de carbone bien pur, Moissan a obtenu le tétraiodure de carbone en beaux cristaux rouges^(56b).



Les oxydes métalliques, alumine et magnésie, se transforment en chlorures par un courant de tétrachlorure de carbone (L. Meyer)⁽⁵⁷⁾.

Hofmann a étudié l'action de la phénylamine et de la triéthylphosphine sur le tétrachlorure de carbone⁽⁵⁸⁾.

Les hydrogènes sulfuré et sélénié fournissent, avec le tétrachlorure de carbone, à la température de + 12°, des cristaux octaédriques répondant aux formules :



(de Forcrand)⁽⁵⁹⁾. Différentes constantes physiques ont été déterminées par Strecker, Dawson, Young et Fortey⁽⁶⁰⁻⁶²⁾.

ZISZEWSKI. Ber. Chem. Gesell. **17**-834. — (58) BERTHELOT. An. Ch. Ph. **109**-118-1889. — (59) GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. **128**-1874 et C. R. **78**-1126-1874. — (60) GUSTAVSON. Jahresh. **259**-1874; Jahresh. Techn. **418**-1871. — (61) KLASON. Ber. Chem. Gesell. **20**-2595-1887. — (62) KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **45**-41; **54**-146. — (63) THORPE. J. Chem. Soc. **2**-10-457-1872. — (64) SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. **12**-198-1869. — (65) ARMSTRONG. J. prakt. Chem. (2)-**1**-244; Proc. Roy. Soc. **18**-502-1872. — (66) GUSTAVSON. Jahresh. **216**-1872; Jahresh. Techn. **615**-1871. — (66a) MOISSAN et SMILES. An. Ch. Ph. (7)-**27**-12-1902. — (66b) MOISSAN. C. R. **113**-19-1891. — (67) L. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **20**-682-1887. — (68) HOFMANN. Proc. Roy. Soc. **9**-284-1858; **10**-184; C. R. **47**-492-1859; **49**-928-1860. — (69) DE FORCRAND. An. Ch. Ph. (5)-**28**-19-1855. — (60) STRECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. **148**-90-1868. — (61) DAWSON. J. Chem. Soc. **81**-1086-1902. — (62) YOUNG et FORTHEY. J. Chem. Soc. **83**-45-68-77-1905. — (63) FARADAY. Phil. Trans. **1**-47-1821; An. Ch. Ph. **18**-48-1821. — (64) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**69**-165-1858; **71**-571-1859. — (65) LAURENT. An. Ch. Ph. (2)-**64**-328-1857. — (66) LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **1**-219-1852. — (67) KRAFFT et MERZ. Ber. Chem. Gesell. **1296**-1875. — (68) DAMOISEAU. C. R. **83**-60-1876. — (69) EBELMEN et BOUQUET. An. Ch.

SESQUICHLORURE DE CARBONE (*perchloréthane*) C^2Cl^4

Découvert en 1821 par Faraday⁽⁶⁵⁾, ce corps se forme par la chloruration directe ou indirecte de différentes combinaisons renfermant de l'éthyle et de l'éthylène, en opérant soit au soleil [Faraday⁽⁶⁵⁾, Regnault⁽⁶⁴⁾, Laurent⁽⁶⁵⁾], soit à une température plus ou moins élevée [Liebig, Krafft et Merz, Damoiseau⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾], Ebelmen et Bouquet, Le Blanc, Malaguti, Riche, Geuther et Hofacker, Naumann, Bassett, Hübner et Müller, Mouneyrat, V. Meyer⁽⁶⁹⁻⁷⁰⁾. On l'obtient encore en faisant passer un mélange d'hydrogène et de tétrachlorure de carbone dans un tube au rouge, [Kolbe, Städel⁽⁸⁰⁻⁸¹⁾], ou par décomposition pyrogénée de ce dernier corps en présence de cuivre ou d'argent [Radziszewski, Goldschmidt⁽⁸²⁻⁸⁵⁾].

Le sesquichlorure de carbone se présente en cristaux incolores, transparents, formant des prismes rhomboïdaux droits [Brooke⁽⁸⁴⁾, Laurent⁽⁸⁵⁾], presque sans saveur, d'une odeur aromatique et camphrée, de la dureté du sucre et facilement pulvérisables. Ce composé peut exister sous trois modifications isomériques physiques (O. Lehmann)⁽⁸⁶⁾.

Le sesquichlorure de carbone fond à 160°, et se volatilise vers 185°-186° (Städel et Hahn)⁽⁸⁷⁾; il se sublime déjà à la température ordinaire; il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les essences et les huiles grasses. Schulz-Sellak⁽⁸⁸⁾. Densité : 2,011 (Schröder)⁽⁸⁹⁾. Densité de vapeur : 8,15 (Regnault)⁽⁹⁰⁾.

Tension de vapeur	1 ^{mm}	à	15°.
—	15 ^{mm} ,5	à	78°.
—	51 ^{mm}	à	100° (Naumann) ⁽⁹¹⁾ .
Pouvoir réfringent	1,5767.		

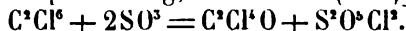
Le sesquichlorure de carbone brûle dans la flamme d'une lampe à alcool en produisant de l'acide chlorhydrique; sa vapeur passant dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge, se dédouble en chlore et bichlorure C^2Cl^4 (Faraday). L'iode, le phosphore, le soufre, le transforment en bichlorure à une douce chaleur (Faraday); l'hydrogène, au rouge, produit en outre de l'acide chlorhydrique; la réduction peut aller jusqu'à la formation de l'éthylène (Berthelot)⁽⁹²⁾.

Ph. (5)-17-69-1846. — (70) LE BLANC. An. Ch. Ph. (2)-10-177. — (71) MALAGUTI. An. Ch. Ph. (5)-16-6-14-1846; 27-16. — (72) RICHE. An. Ch. Ph. (3)-43-297-1855. — (73) GEUTHER et HOFACKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-51-1858. — (74) NAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 119-120-1861. — (75) BASSETT. Chem. N. 20-175-1869. — (76) HÜBNER et MÜLLER. Jahrb. 457-1870; Jahrb. Techn. 528-1870. — (77) MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 258-65-1890. — (78) MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (3)-19-182-454-1898. — (79) V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 27-3160-1894. — (80) KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-147-1845. — (81) STÄDELER. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 7-168-1849. — (82) RADZISZEWSKI. Ber. Chem. Gesell. 17-858-1884. — (83) GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 14-928-1881. — (84) BROOKE. An. Philos. 23-364. — (85) LAURENT. Rev. Scientif. 9-55. — (86) O. LEHMANN. Jahrb. 369-1892; Z. Kryst. 6-580-1882. — (87) STÄDEL et HAHN. Ber. Chem. Gesell. 11-1758-1878. — (88) SCHULZ-SELLAK. Jahrb. 156-1869; An. Ph. Chem. Pogg. 139-182-1870. — (89) SCHRÖDER. Ber. Chem. Gesell. 13-1070-1880. — (90) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-69-165-1858; 74-371-1859. — (91) NAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 159-534-1871. — (92) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-

Les métaux au rouge s'emparent du chlore et mettent du carbone en liberté; dans les mêmes conditions, la baryte, la strontiane, la chaux, décomposent le sesquichlorure avec ignition en déposant du charbon et donnant des chlorures et des carbonates (Faraday). La potasse aqueuse ou alcoolique n'attaque pas ce corps à l'ébullition; mais en tube scellé, on obtient avec la potasse aqueuse de l'oxalate et du chlorure de potassium (Geuther)⁽⁹⁵⁾, $C^2Cl^6 + 8KOH = C^2K^2O^4 + 6KCl + 4H^2O$.

La potasse alcoolique en vase clos, à 100°, fournit les mêmes produits, en même temps que de l'hydrogène et de l'éthylène [Berthelot⁽⁹¹⁾, Kolbe et Hoch⁽⁹⁵⁾].

Le zinc et l'eau acidulée sulfurique transforment le sesquichlorure en bichlorure qui distille avec la vapeur d'eau (Geuther)⁽⁹⁶⁾; il en est de même avec une solution alcoolique de sulphydrate de potassium (Regnault)⁽⁹⁷⁾. Le sesquichlorure de carbone est décomposé à chaud par l'ammoniaque (Bineau)⁽⁹⁸⁾; l'anhydride sulfurique provoque la formation d'aldéhyde perchlorée [Armstrong, Prudhomme⁽⁹⁹⁻¹⁰⁰⁾].



BICHLORURE DE CARBONE (*perchloréthylène*) C^2Cl^4

Le bichlorure de carbone a été découvert par Faraday⁽¹⁰¹⁾ en 1821, et étudié plus tard par Regnault⁽¹⁰²⁾.

Ce composé se produit quand on fait passer du sesquichlorure de carbone à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et porté au rouge [Faraday, Regnault⁽¹⁰¹⁻¹⁰²⁾], ou par décomposition pyrogénée du tétrachlorure de carbone [Regnault⁽¹⁰²⁾, Kolbe⁽¹⁰⁵⁾], ou en traitant le sesquichlorure de carbone par divers milieux réducteurs : zinc et eau sulfurique, fer et acide acétique, sulphydrate de potassium alcoolique [Geuther, Kolbe, Regnault⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾]. Ce corps prend aussi naissance en chauffant du perchloropropane à 500° (Krafft et Merz), par l'action du chlorure d'aluminium sur le chloral (Combes)⁽¹⁰⁷⁾, ou sur le composé $CClO^2.CCl^2.CHCl^2$ (Müller)⁽¹⁰⁸⁾, ou sur le pentachloréthane (Mouneyrat)⁽¹⁰⁹⁾. Enfin la distillation du sesquichlorure de carbone avec l'aniline donne aussi du bichlorure (Bourgoin)⁽¹¹⁰⁾.

53-69-1857. — ⁽⁹⁵⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 411-174; Jahresh. 277-1859; J. prakt. Chem. (2)-7-107-1873. — ⁽⁹⁶⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-54-87-1857. — ⁽⁹⁷⁾ KOLBE et HOCH. J. prakt. Chem. (2)-6-60. — ⁽⁹⁸⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-212-1858. — ⁽⁹⁹⁾ REGNAULT. An. Chem. Pharm. Lieb. 33-323-1840. — ⁽¹⁰⁰⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (2)-70-270-1859. — ⁽¹⁰¹⁾ ARMSTRONG. Proc. Roy. Soc. 18-502-1870; J. prakt. Chem. (2)-1-24-870. — ⁽¹⁰²⁾ PRUDHOMME. C. R. 70-1157-1870. — ⁽¹⁰³⁾ FARADAY. Phil. Trans. 47-1821; An. Ch. Ph. (2)-18-48. — ⁽¹⁰⁴⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-70-104-1859; 71-572. — ⁽¹⁰⁵⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-146-1845. — ⁽¹⁰⁶⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-212-1858. — ⁽¹⁰⁷⁾ KOLBE. Ber. Chem. Gesell. 526-1869. — ⁽¹⁰⁸⁾ REGNAULT. An. Chem. Pharm. Lieb. 33-323-1840. — ⁽¹⁰⁹⁾ COMBES. An. Ch. Ph. (6)-12-269-1887. — ⁽¹¹⁰⁾ MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 258-68-1890. — ⁽¹¹¹⁾ MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (3)-19-182-1898. — ⁽¹¹²⁾ BOURGOIN. C. R. 80-974-1875; An. Ch. Ph. (5)-6-142. — ⁽¹¹³⁾ SCHRIF. An. Chem. Pharm. Lieb. 220-97-1885. — ⁽¹¹⁴⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 15-5002-1882. — ⁽¹¹⁵⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-182-1845. — ⁽¹¹⁶⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-247-1859.

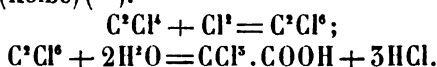
Le bichlorure de carbone est un liquide très mobile.

Densité	1,5526 (Faraday) ⁽¹⁰¹⁾ .
—	1,619 à 20° (Regnault) ⁽¹⁰²⁾ .
—	1,612 à 10° (Geuther) ⁽¹⁰⁴⁾ .
Voir aussi Bourgoin, Schiff ⁽¹¹⁰⁻¹¹¹⁾ .	
Il ne se solidifie pas à — 18° (Faraday) ⁽¹⁰¹⁾ .	
Point d'ébullition	122° (Regnault) ⁽¹⁰²⁾ .
—	116°, 7 (Geuther) ⁽¹⁰⁴⁾ .
—	121° (Bourgoin) ⁽¹¹⁰⁾ .
—	120° à 121° sous 755 ^{mm} , 7 (Schiff) ⁽¹¹¹⁾ .
Densité de vapeur	5,822, correspondant à 2 volumes.

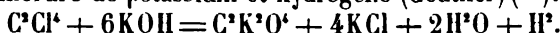
Il est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis aqueux, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes ou volatiles (Faraday).

Chaleur de formation pour C²Cl⁴ gazeux : — 1150^{cal}.
 — — — — — liquide : + 6000^{cal} (Thomsen) ⁽¹¹²⁾.

Ce corps brûle difficilement même dans l'oxygène; la chaleur le décompose en chlore et protochlorure de carbone C²Cl²; sa vapeur, agissant sur la baryte au rouge, donne naissance à du chlorure de baryum, à de l'anhydride carbonique et à du charbon. Le chlore et l'eau, agissant simultanément, fournissent du sesquichlorure de carbone, puis de l'acide trichloracétique (Kolbe) ⁽¹¹³⁾.



Le chlore sec et le brome agissant à la lumière solaire sur le bichlorure de carbone donnent respectivement du sesquichlorure ou du chlorobromure C²Cl⁴Br². La potasse transforme le bichlorure à 200° en oxalate et chlorure de potassium et hydrogène (Geuther) ⁽¹¹⁴⁾.



L'anhydride sulfurique réagit lentement à froid, rapidement à 150° en produisant de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde perchlorée (Prudhomme) ⁽¹¹⁵⁾.
 $\text{C}^2\text{Cl}^4 + \text{SO}^3 = \text{SO}^2 + \text{CCl}^3\text{COCl}.$

D'autres réactions ont été étudiées par Geuther ⁽¹⁰⁴⁾, Goldschmidt, Geuther et Fischer, Brockhoff ^(116 à 118).

Protochlorure de carbone (*chlorure de Julin, benzène perchloré*) C⁶Cl⁶. — Ce composé, découvert en 1821 par Julin, s'obtient en faisant passer des vapeurs de dichlorure de carbone, de chloroforme ou d'autres dérivés chlorés de la série grasse à travers un tube chauffé au rouge [Julin ⁽¹¹⁹⁾, Müller ⁽¹²⁰⁾, Bassett ⁽¹²¹⁾, Berthelot et Jungfleisch ⁽¹²²⁾]; par l'action du chlorure d'antimoine ou du chlorure d'iode sur le benzène [Müller ⁽¹²⁰⁾, Berthelot et Jungfleisch ⁽¹²²⁾] ou sur les toluènes et xylènes chlorés (Beilstein et Kurbatow) ⁽¹²³⁾; en chauffant avec du per-

— ⁽¹¹⁵⁾ PRUDHOMME. C. R. 70-1137-1870. — ⁽¹¹⁶⁾ GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 14-929-1881. — ⁽¹¹⁷⁾ GEUTHER et FISCHER. Jahresb. 316-1864. — ⁽¹¹⁸⁾ BROCKHOFF. Jahresb. 314-1873; J. prakt. Chem. (2)-7-101-1875. — ⁽¹¹⁹⁾ JULIN. An. Ch. Ph. (2)-48-269-1821. — ⁽¹²⁰⁾ MÜLLER. J. Pharm. (5)-45-285-1864; Z. Chem. Pharm. 40-1864. — ⁽¹²¹⁾ BASSETT. J. Chem. Soc. (nouvelle série) 5-443-1867; An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 5-340-1867. — ⁽¹²²⁾ BERTHELOT et

chlorure de phosphore les tri- et tétrachloroquinones (Graebe) ⁽¹²⁴⁾; en portant à 210-220° l'hexachlorophénol [Hugouneq ⁽¹²⁵⁾, Ruoff, Smith ⁽¹²⁶⁻¹²⁷⁾].

Le protochlorure de carbone se présente en aiguilles incolores, soyeuses, se sublimant dès 120°; fondant à 220° (Müller) ⁽¹²⁸⁾, à 226° (Jungfleisch); bouillant à 526°. Sa densité à l'état liquide à 256° est de 1,569; à 306°, de 1,462. Ce corps est insipide; son odeur rappelle celle du blanc de baleine; il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine. Sa vapeur, au rouge, se décompose en carbone et chlore; il brûle dans une bougie avec une flamme d'un bleu verdâtre; il est à peu près inattaquable par les acides minéraux, par la potasse, par le chlore. Le potassium brûle dans sa vapeur en formant du chlorure métallique et un dépôt de charbon. A 250-280°, en présence de glycérine, le protochlorure de carbone donne du phénol pentachloré C⁵Cl⁵.OH (Weber et Wolff) ⁽¹²⁹⁾; l'acide nitrique fumant fournit avec le même corps de la quinone perchlorée, des vapeurs nitreuses, de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote [Istrati ⁽¹³⁰⁾, Philips et Faraday, Regnault ⁽¹³⁰⁻¹³¹⁾].

TÉTRABROMURE DE CARBONE CBr⁴ = 551,84 (C : 5,61 : Br : 96,59,

La formation de ce composé a été étudiée en 1845 par Kolbe ⁽¹³²⁾ et en 1870 par Bolas et Groves ⁽¹³³⁾. Il se trouve comme impureté dans le brome provenant des plantes marines (Hamilton) ⁽¹³⁴⁾. On le prépare par action du brome à 180-200° sur le sulfure de carbone [Kolbe ⁽¹³²⁾, Bolas et Groves ⁽¹³³⁾]; la présence d'iode, de bromure d'antimoine et de plusieurs autres bromures métalliques active cette action (Mouneyrat) ⁽¹³⁵⁾.

Les mêmes agents, agissant sur le chloroforme ou l'iodoforme, donnent aussi du tétrabromure; il en est de même de l'effet de la chaleur sur la bromopierine (Bolas et Groves) ⁽¹³³⁾. A froid, le mélange de sulfure de carbone et de brome produit aussi, après plusieurs semaines, une formation de tétrabromure [Merz, Weith et Wahl ⁽¹³⁶⁾].

Ce même composé est un des produits secondaires de la fabrication du bromal (Schaeffer) ⁽¹³⁷⁾; il se forme encore par la bromuration complète de l'iodure de méthyle et du bromure d'allyle [Merz, Weith et Wahl ⁽¹³⁶⁾], du bromoforme [Hlasiwetz et Habermann, Habermann ⁽¹³⁸⁻¹³⁹⁾], par action

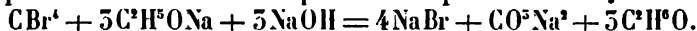
JUNGFLEISCH. B. Soc. Ch. 13-16-1870. — ⁽¹²⁵⁾ BEILSTEIN et KURBATOW. Z. Chem. Pharm. 520-1869. — ⁽¹²⁴⁾ GRAEBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 146-1-1868. — ⁽¹²⁶⁾ HUGOUNEQ. B. Soc. Ch. (5)-2-605-1889. — ⁽¹²⁷⁾ ROFF. Ber. Chem. Gesell. 2-1048-1485-1876. — ⁽¹²⁷⁾ SMITH. Ber. Chem. Gesell. 2128-1879. — ⁽¹²⁸⁾ WEBER et WOLFF. Ber. Chem. Gesell. 18-555-1885. — ⁽¹²⁹⁾ ISTRATI. B. Soc. Ch. (5)-3-184-1890. — ⁽¹³⁰⁾ PHILIPS et FARADAY. Phil. Trans., 47-1821. — ⁽¹³¹⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-70-104-1859 : 74-581-586-1859. — ⁽¹³²⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-148-1845. — ⁽¹³³⁾ BOLAS et GROVES. J. Chem. Soc. (2)-8-161-1870 : 9-77-1871. — ⁽¹³⁴⁾ HAMILTON. J. Chem. Soc. 39-48-1881. — ⁽¹³⁵⁾ MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (5)-19-262-1898. — ⁽¹³⁶⁾ MERZ, WEITH et WAHL. Ber. Chem. Gesell. 9-2255-1876. — ⁽¹³⁷⁾ SCHAEFFER. Ber. Chem. Gesell. 4-566-1871. — ⁽¹³⁸⁾ HLASIWETZ et HABERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 159-522-1871 ; 167-174-1875. — ⁽¹³⁹⁾ HABERMANN. Ber. Chem. Gesell. 4-549-1875. —

d'un hypobromite sur l'acétone [Robineau et Rollin ⁽¹⁴⁰⁾, Gustavson, Wallach, Höland, Collie ^(141 à 144)].

Le tétrabromure de carbone cristallise en lames blanches et brillantes, d'odeur étherée et de saveur douceâtre, fusibles à 92°,5 (Bolas et Groves) ⁽¹⁵⁵⁾, bouillant à 189°,5 en perdant du brome et distillant sans décomposition au-dessous de 550^{mm} de pression; il bout à 101° sous 50^{mm}. Il peut être sublimé lentement sans décomposition. Densité à 14° : 5,442. Ce corps est extrêmement soluble dans l'éther, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, le benzène, le pétrole et l'alcool bouillant; il semble altérable à la lumière solaire.

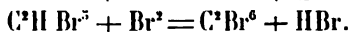
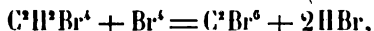
Sa vapeur, dirigée à travers un tube chauffé au rouge, se décompose en brome, charbon et un peu de sesquibromure; et, suivant Merz, Weith et Wahl ⁽¹⁵⁶⁾, en bibromure, benzine perbromée et charbon. L'ébullition de la solution alcoolique décompose le tétrabromure en bromoforme et aldéhyde : $CBr^4 + C^2H^6O = C^2HBr^5 + HBr + C^2H^4O$.

La potasse et la soude alcoolique le décomposent de la façon suivante :



L'ammoniaque alcoolique donne surtout du bromoforme. La potasse aqueuse agit seulement au-dessus de 100° en fournissant du bromure, du carbonate de potassium et de l'eau. L'acide sulfurique à chaud décompose légèrement le tétrabromure; l'amalgame de sodium le réduit avec formation de bromoforme et d'un peu de bibromure de méthylène. L'aniline réagit avec production de triphénylguanidine; enfin l'oxalate d'argent, chauffé à 100° avec le tétrabromure de carbone, donne lieu à une violente explosion [Bolas et Groves ⁽¹⁵⁵⁾, Höland ⁽¹⁴⁵⁾, Wahl ⁽¹⁴⁵⁾, Gustavson ⁽¹⁴¹⁾].

Sesquibromure de carbone (*perbrométhane*) C^2Br^6 . — Préparé en 1862 par Reboul ⁽¹⁴⁶⁾, ce composé se produit lorsqu'on chauffe en tubes clos à plus de 100° pendant quelques heures, soit du bromure d'éthylène tribromé, soit un mélange de ce dernier et de bromure d'éthylène bibromé, avec du brome et de l'eau (Reboul) ⁽¹⁴⁶⁾.



Il se forme aussi, par bromuration, du bromure d'éthylène bibromé en présence de bromure d'aluminium (Monneyrat) ⁽¹⁴⁷⁾. Enfin on l'obtient encore en petite quantité par décomposition pyrogénée du tétrabromure de carbone [Bolas et Groves ⁽¹⁵⁶⁾, Limpricht et Delbrück ⁽¹⁴⁹⁾].

Le sesquibromure de carbone se présente en gros prismes droits

⁽¹⁴⁰⁾ ROBINEAU et ROLLIN. *Monit. Scient.* **13**-541-1871. — ⁽¹⁴¹⁾ GUSTAVSON. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **172**-176-1874. — ⁽¹⁴²⁾ WALLACH. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **275**-149-1895. — ⁽¹⁴³⁾ HÖLAND. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **240**-258-1887. — ⁽¹⁴⁴⁾ COLLIE. *Chem. N.* **69**-81-1894. — ⁽¹⁴⁵⁾ WAHL. *Ber. Chem. Gesell.* **11**-2259-1878. — ⁽¹⁴⁶⁾ REBOUL. *C. R.* **54**-1229-1862; *Inst.* **218**-1862; *B. Soc. Ch.* **295**-1862. — ⁽¹⁴⁷⁾ MONNEYRAT. *B. Soc. Ch.* **(5)**-19-177-1898. — ⁽¹⁴⁸⁾ BOLAS et GROVES. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **156**-60-1870. — ⁽¹⁴⁹⁾ LIMPRICHT et DEL-

rectangulaires, transparents, durs, peu solubles dans l'alcool et l'éther même bouillants, solubles dans le sulfure de carbone, infusibles à 100°, décomposables à 200-210° en formant du dibromure [Reboul⁽¹⁴⁶⁾, Merz et Weith⁽¹⁵⁶⁾].

Bibromure de carbone (*perbrométhylène*) C²Br⁴. — Obtenu en 1829 par Löwig⁽¹⁵¹⁾, ce corps est produit : dans l'action du brome sur l'alcool ou l'éther [Löwig⁽¹⁵¹⁾, Wœlckel⁽¹⁵²⁾]; par l'action sur le brome de l'hydrogène dégagé par la fonte de fer additionnée d'acide sulfurique faible (Berthelot)⁽¹⁵³⁾; par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'éthylène tribromé (Lennox)⁽¹⁵⁴⁾ : C²HBr³ + KOH = C²Br⁴ + KBr + H²O; par bromuration totale de l'iodure d'éthyle, du bromure d'éthylène et du bromure d'allyle (Merz et Weith)⁽¹⁵⁵⁾; par décomposition pyrogénée du sesquibromure (Höland)⁽¹⁵⁶⁾; par l'action du brome sur l'acétylure d'argent (Nef)⁽¹⁵⁷⁾.

Ce composé se présente en paillettes cristallines, incolores, opaques, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée, d'un toucher gras, plus denses que l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 53°, sublimables à plus haute température, bouillant à 151° (Nef)⁽¹⁵⁷⁾. Ce corps est très difficilement combustible, est inattaquable par les acides minéraux [Merz et Weith⁽¹⁵⁵⁾, Lennox⁽¹⁵⁴⁾], mais attaquable à chaud par le chlore, les oxydes de mercure, de fer, de zinc, de cuivre.

Dibromoéthine (*acétylène bibromé*) C²Br². — Lemoult a obtenu ce composé par l'action de la potasse alcoolique sur l'éthylène tribromé. Après avoir chauffé au bain-marie, on verse dans l'eau froide, bouillie préalablement et traversée par un courant d'azote. Il se sépare un liquide dense et les vapeurs entraînées par le gaz azote s'enflamment au contact de l'air.

Ce corps est explosif; sous une couche d'eau, il bout vers 80°. L'iode donne avec lui le dérivé C²Br²I² en aiguilles incolores. L'oxygène agit violemment sur ce composé et détermine son explosion avec départ de carbone. En solution éthérée, l'acétylène bibromé fournit, avec l'oxygène humide, de l'acide oxalique et de l'acide bromhydrique.

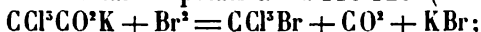
Protobromure de carbone (*benzène perbromé*) C⁶Br⁶. — Ce composé est obtenu en bromant jusqu'à épuisement le benzène, le toluène, le phénol ou l'azobenzol [Gessner, Scheufelen, Gustavson^(158 à 160)]; ou en faisant agir le pentabromure de phosphore sur le bromanile

BRICK. An. Chem. Pharm. Lieb. 165-208-1872. — ⁽¹⁵⁰⁾ MERZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. 11-2250-1878. — ⁽¹⁵¹⁾ LÖWIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 3-292-1832; An. Ph. Chem. Pogg. 16-5971829. — ⁽¹⁵²⁾ WÖELCKEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 41-119-1842. — ⁽¹⁵³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-53-69-1857. — ⁽¹⁵⁴⁾ LENNOX. An. Chem. Pharm. Lieb. 122-126-1862; Chem. Soc. Quart. J 14-209. — ⁽¹⁵⁵⁾ MERZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. 11-2258-1878. — ⁽¹⁵⁶⁾ HÖLAND. An. Chem. Pharm. Lieb. 240-239-1887. — ⁽¹⁵⁷⁾ NEF. An. Chem. Pharm. Lieb. 298-534-1897; 308-264-1898. — ^(157 a) LEMOULT. C. R. 136-1533 et 137-55-1905. — ⁽¹⁵⁸⁾ GESSNER. Ber. Chem. Gesell. 9-1505-1876. — ⁽¹⁵⁹⁾ SCHEUFELN. An. Chem. Pharm. Lieb. 234-189-1885. — ⁽¹⁶⁰⁾ GUSTAVSON. B. Soc. Ch. (2)-28-152-547-1877. — ⁽¹⁶¹⁾ ROYER

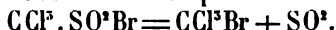
(quinone tétrabromée) (Ruoff)⁽¹⁶¹⁾. En bromant l'hexane, on aurait obtenu comme produit intermédiaire le corps C^6H^8 .

Le benzène perbromé se présente en aiguilles blanches, sublimes, fusibles au-dessus de 515° , peu solubles dans la ligroïne, l'acide acétique cristallisable, l'alcool, le benzène, le toluène, plus solubles dans l'aniline et l'essence de térébenthène.

Trichlorobromure de carbone (*trichloromonobrométhane*) CCl^3Br . — Ce corps est obtenu en chauffant, à 170° , un mélange de brome et de chloroforme [Friedel et Silva⁽¹⁶²⁾, Paterno⁽¹⁶³⁾]; par l'action du brome sur le trichloracétate de potassium à $110-120^\circ$ (van t'Hoff)⁽¹⁶⁴⁾ :



par action de l'alcool à 100° sur le composé $CCl^3 \cdot SO^2Br$ (Lów)⁽¹⁶⁵⁾ :



Le trichlorobromure de carbone constitue un liquide incolore, transparent, mobile, d'odeur chloroformique, de densité 2,058 (Paterno)⁽¹⁶³⁾, 2,065 (Friedel et Silva)⁽¹⁶²⁾ à 0° ; 2,016 à 25° ; 2,05496 (Thorpe)⁽¹⁶⁶⁾. Point d'ébullition 105 à 104° [Paterno⁽¹⁶³⁾, Friedel et Silva⁽¹⁶²⁾, Thorpe⁽¹⁶⁶⁾].

Ce trichlorobromure se décompose légèrement à la lumière en se colorant en jaune; il peut être distillé sur le sodium, mais, avec le potassium, il donne lieu à une violente explosion. Il fournit, avec l'hydrogène sulfuré, le composé $CCl^3Br \cdot 2H^2S + 25H^2O$ cristallisé en octaèdres (de Forcrand)⁽¹⁶⁷⁾.

Chlorotribromure de carbone $CClBr^3$. — Ce composé a été signalé par Bolas et Groves⁽¹⁶⁸⁾ parmi les produits de l'action du bromure d'iode et du brome sur le chloroforme.

Tétrachlorodibrométhane $C^2Cl^4Br^2$. — **Symétrique** CCl^2Br — CCl^2Br . — Ce composé est obtenu par l'action du brome sur le bichlorure de carbone à la lumière solaire (Malaguti)⁽¹⁶⁹⁾. Prismes droits, rhomboïdaux, isomorphes avec le chlorure d'éthylène perchloré, de saveur aromatique, solubles dans l'alcool, se volatilisant à partir de 100° , se décomposant à 200° en brome et bichlorure de carbone, donnant avec le sulfure de potassium la réaction : $C^2Cl^4Br^2 + K^2S = C^2Cl^4 + 2KBr + S$ (Malaguti, Bourgoin)⁽¹⁶⁹⁻¹⁷⁰⁾.

Asymétrique $CCl^3 - CClBr^2$. — Il se forme par l'action du brome sur l'éthane pentachloré à 200° (Paterno)⁽¹⁶³⁾, ou du chlore sur l'acétylène perbromé $CHBr^3 - CHBr^3$ à la lumière (Bourgoin)⁽¹⁷¹⁾. Cristaux prismatiques, peu solubles dans l'alcool et l'éther, décomposables par la chaleur.

Ber. Chem. Gesell. 10-405-1877. — (162) FRIEDEL et SILVA. B. Soc. Ch. 47-558. — (163) PATERNO. Gazzet. ch. ital. 1-595-1871. — (164) VAN T'HOFF. Ber. Chem. Gesell. 10-678-1877. — (165) LÖW. Jahresh. Techn. 624-1869. — (166) THORPE. J. Chem. Soc. 37-205. — (167) DE FORCRAND. An. Ch. Ph. (5)-28-22-1883. — (168) BOLAS et GROVES. J. Chem. Soc. (2)-9-775-1871. — (169) MALAGUTI. An. Ch. Ph. (5)-16-14-1846. — (170) BOURGOIN. C. R. 84-48-1875;

Dichlorodibrométhylène $C^2Cl^2Br^2$. ($CCl^2 = CBr^2$). — On l'obtient en chauffant le corps précédent avec de l'aniline (Bourgoin)⁽¹⁷⁶⁾ ou en traitant le composé $CHBr^3 - CBrCl^2$ par la potasse alcoolique (Denzel)⁽¹⁷³⁾. Liquide huileux, solidifiable à -20° (Denzel), à -16° (Bourgoin), bouillant au-dessus de 130° et vraisemblablement à 194° .

Monochlorotribrométhylène $C^2ClBr^3 - (CBr^3 = CClBr)$. — Il se forme en même temps que le composé C^2HClBr^4 . Corps solide, fondant à 34° , bouillant à $203 - 205^\circ$ sous 734 mm. (Denzel)⁽¹⁷³⁾.

TÉTRAIOURE DE CARBONE (*Periodométhane*) $Cl^4 = 519,4$ (C : 2,31 ; I : 97,69)

On prépare ce composé par l'action de l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone (Gustavson)⁽¹⁷⁴⁾ ou par double décomposition entre le triiodure de bore et le tétrachlorure de carbone (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾. Cette dernière préparation se fait en tube scellé que l'on maintient à $80-90^\circ$ pendant une heure et qu'on laisse refroidir. Enfin le tétraiodure se produit encore en faisant agir, sur l'acétone, un mélange d'iodure de potassium, de soude et d'hypochlorite de sodium (Robineau et Rollin)⁽¹⁷⁸⁾.

Ce corps se présente en octaèdres réguliers, de couleur rouge rubis, de densité 4,32 à 20° , 2, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone (Gustavson)⁽¹⁷⁴⁾, sublimes lentement dans le vide entre 90 et 100° (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾, décomposables par la chaleur avec dégagement d'iode, oxydables dans l'air et dans l'oxygène à assez basse température, surtout en solution sulfo-carbonique. Le chlore et le brome remplacent facilement l'iode du tétraiodure; le soufre en fusion, le phosphore réagissent énergiquement sur le tétraiodure; le sodium, le potassium donnent lieu à une incandescence avec formation de charbon et d'iodure alcalin; le mercure, l'argent en poudre l'attaquent lentement (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾. L'eau transforme le tétraiodure en iodoforme à l'ébullition (Gustavson)⁽¹⁷⁴⁾; à 50° en tube scellé dans le vide, elle donne naissance à une petite quantité d'iode (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾. Les gaz chlorhydrique et iodhydrique ne réagissent pas à froid; à chaud, ils forment de l'iodure avec vapeurs d'iode et d'iodoforme. L'acide chromique oxyde à froid le tétraiodure en donnant de l'acide carbonique et de l'iode. Enfin, le fluorure d'argent réagit à 50° sur une solution d'iodure dans le tétrachlorure de carbone en fournissant un dégagement régulier de tétrafluorure de carbone (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾.

Biiodure de carbone (*tétraiodéthylène*) C^2I^4 . — Ce composé s'obtient en traitant l'acétylure de cuivre ou la combinaison cuivrique de l'acide propiolique $C^3H^3O^2$ par une solution aqueuse d'iode dans l'iodure

An. Ch. Ph. (5) **6**-158-1875; B. Soc. Ch. **24**-114. — ⁽¹⁷⁴⁾ BOURGOIN. C. R. **79**-1497-1874. — ⁽¹⁷³⁾ DENZEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **195**-208. — ⁽¹⁷⁵⁾ DENZEL. Ber. Chem. Gesell. **12**-2208-1879. — ⁽¹⁷⁴⁾ GUSTAVSON. C. R. **78**-1126-1874; An. Chem. Pharm. Lieb. **172**-175-1874. — ⁽¹⁷⁸⁾ MOISSAN. C. R. **113**-19-1891; B. Soc. Ch. (5) **24**-732-1891. — ⁽¹⁷⁶⁾ ROBINEAU et ROLLIN. Monit. Scient. **13**-341-1871. — ⁽¹⁷⁷⁾ HOMOLKA et HOLZ. Ber. Chem. Gesell. **18**-2283-1885. —

de potassium (Homolka et Holz)⁽¹⁷⁷⁾; ou en chauffant le tétraiodure seul ou mélangé de poudre d'argent et de sulfure de carbone (Moissan)⁽¹⁷⁸⁾; ou par l'action de l'eau sur un mélange de carbure de baryum, d'iode et de benzène (Maquenne). C'est encore un des produits de l'action de l'iode sur les carbures alcalino-terreux (Biltz)⁽¹⁷⁹⁾.

Ce corps se présente en feuillets jaunes, fusibles à 165° (Homolka et Holz)⁽¹⁷⁷⁾, 185° (Moissan)⁽¹⁷⁸⁾, 192° (Maquenne), solubles dans l'éther, décomposables à la lumière en iode et diiodacétylène C²I² (Nef)⁽¹⁸⁰⁾.

D'après Moissan, ces cristaux ont pour densité 4,38; ils sont solubles dans l'éther, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Avec le chlore et le brome ils donnent, à chaud, un chloriodure et un chlorobromure; ils ne sont pas attaqués par l'acide nitrique bouillant ou par une solution étendue de permanganate de potassium. Au contraire, l'acide sulfurique le décompose vers 250° avec formation d'anhydride sulfureux et de vapeurs d'iode.

Diiodure d'acétylène C²I². — Ce corps est obtenu par Berend⁽¹⁸¹⁾ en cristaux jaunes par l'action de l'iode sur l'acétylure d'argent. Il fond à 78°, produit une légère explosion par la chaleur et se décompose au bain-marie et à la lumière. Traité par le cyanure de potassium, il régénère l'acétylène [Berend⁽¹⁸¹⁾, Beyer⁽¹⁸²⁾].

Dichlorodiiodométhane CCl²I². — Ce corps se forme à côté du composé CHClI en chauffant de 110° à 180° le composé CH²Cl² avec un mélange de brome et d'iode. Petites écailles brillantes solubles dans l'alcool, fondant à 280° (Höland)⁽¹⁸³⁾.

Trichloromonoiodométhane CCl³I. — Il prend naissance par l'action de l'iodure d'aluminium à 0° sur une solution sulfocarbonique de tétrachlorure de carbone en excès. Liquide jaune, d'odeur aromatique, solidifiable par le froid et fusible à - 19°. Densité à 17° : 2,36; point d'ébullition : 142° avec décomposition partielle en 2CCl²I = C²Cl⁴ + I²; ce corps est distillable dans le vide, altérable à l'air et à la lumière, complètement décomposable par le mercure (A. Besson)⁽¹⁸⁴⁾.

OXYDE DE CARBONE CO = 28 (C : 42,85; O : 57,15)

État naturel. — La présence de ce gaz a été constatée dans les gaz volcaniques de Santorin (Fouqué)⁽¹⁸⁵⁾ et du mont Pelé (Moissan)⁽¹⁸⁶⁾; elle serait due, d'après Gautier⁽¹⁸⁷⁾, à l'action de l'eau au rouge sur certains carbonates. Ce composé existe aussi à l'état de traces dans l'air de cer-

⁽¹⁷⁸⁾ MOISSAN. C. R. 115-152-1892; B. Soc. Ch. (5)-7-746-777-1892. — ^(178 a) MAQUENNE. B. Soc. Ch. 7-111-1892. — ⁽¹⁷⁹⁾ BILTZ. Ber. Chem. Gesell. 30-1200-1897. — ⁽¹⁸⁰⁾ NEF. An. Chem. Pharm. Lieb. 298-341-1897. — ⁽¹⁸¹⁾ BEREND. An. Chem. Pharm. Lieb. 435-257-1865. — ⁽¹⁸²⁾ BEYER. Ber. Chem. Gesell. 18-2275-1885. — ⁽¹⁸³⁾ HÖLAND. An. Chem. Pharm. Lieb. 240-255-1887. — ⁽¹⁸⁴⁾ A. BESSON. C. R. 115-1078-1892. — ⁽¹⁸⁵⁾ FOUQUÉ. Santorin et ses éruptions. Paris 226-1866. — ⁽¹⁸⁶⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-29-455-1905; C. R. 135-1085-1902. — ⁽¹⁸⁷⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (5)-29-191-1905. — ⁽¹⁸⁸⁾ LASSONE. Mém. Acad. Paris,

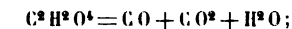
taines grandes villes où il est produit par des combustions incomplètes du carbone, ou par des réductions de l'acide carbonique; il existe alors à l'état combiné dans le sang des hommes ou des animaux habitant ces régions et provoque chez eux des troubles physiologiques dont il sera question plus loin.

Historique. — Ce gaz a été observé pour la première fois par Lavoisier⁽¹⁸⁸⁾, en 1776, dans la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon; on l'a confondu à cette époque avec l'hydrogène ou avec les carbures d'hydrogène déjà connus. En 1796, Priestley, en traitant l'oxyde de fer des battitures par le charbon, obtint de nouveau le même gaz et non le gaz carbonique comme on pouvait s'y attendre, d'après la théorie de Lavoisier, ce qui fournit à Priestley, partisan du phlogistique, un argument contre cette théorie en admettant que les oxydes renferment de l'eau et que celle-ci est du gaz inflammable déphlogistiqué. Mais Cruikshank reconnut, la même année, que l'oxyde de carbone ne donne pas d'eau par sa combustion, mais seulement du gaz carbonique; il en conclut que c'est un oxyde du carbone. Clément et Desormes⁽¹⁸⁹⁾ confirmèrent ce résultat et montrèrent la formation d'oxyde de carbone par le passage d'anhydride carbonique sur du charbon chauffé au rouge.

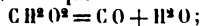
Préparation. — Industriellement, l'oxyde de carbone, qui agit comme réducteur en métallurgie, est produit soit par une oxydation incomplète du carbone, soit par une réduction incomplète de l'acide carbonique, soit enfin par le passage de la vapeur d'eau sur du charbon porté au rouge.

Dans les laboratoires, on peut l'obtenir aussi en partant des mêmes réactions; soit en chauffant avec du charbon de l'oxyde de fer, de plomb, de zinc, soit en calcinant un carbonate avec du charbon ou en faisant passer du gaz carbonique sur du charbon chauffé au rouge. Dans ces préparations, il se dégage en même temps de l'acide carbonique qu'on absorbe avec difficulté en faisant passer le gaz à travers une lessive alcaline.

D'autres préparations, plus indirectes, consistent à chauffer de l'acide oxalique cristallisé ou du sel d'oseille, ou un formiate avec 5 à 6 fois leur poids d'acide sulfurique concentré :



ac. oxalique

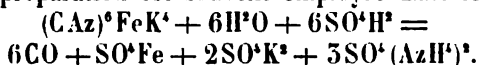


ac. formique

ou à chauffer le ferrocyanure de potassium pulvérisé avec 8 à 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré et seulement jusqu'à liquéfaction complète du mélange (Grimm et Ramdohr, Fownes, Boutlerow)^(190 à 192).

1776. — ⁽¹⁸⁸⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ch. Ph. **38**-285-1801. — ⁽¹⁹⁰⁾ GRIMM et RAMDOHR. An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-127-1858. — ⁽¹⁹¹⁾ FOWNES. An. Chem. Pharm. Lieb. **48**-58-1847. — ⁽¹⁹²⁾ BOUTLEROW. B. Soc. Ch. 582-1865. — ⁽¹⁹³⁾ CHEVRIER. C. R. **69**-158-1860. — ⁽¹⁹⁴⁾ CAL-

Cette dernière préparation est souvent employée dans les laboratoires.



Quand la préparation entraîne la présence de gaz carbonique dans l'oxyde de carbone, on fait passer le mélange sur du charbon chauffé au rouge (Chevrier)⁽¹⁹⁵⁾. Dans cette dernière opération, la transformation est difficilement totale.

Formation. — En dehors des réactions précédentes, l'oxyde de carbone se produit : dans la distillation sèche des matières organiques ; par absorption d'oxygène au moyen des acides pyrogallique, gallique, tannique en solution alcaline (Calvert, Cloez, Bousingault, Clowes)^(194 à 197) ; par décomposition des formines brutes par la chaleur (Lorin)⁽¹⁹⁸⁾ ; en chauffant à 155° un mélange d'acide oxalique sec et de glycérine (Lorin)⁽¹⁹⁸⁾ ; par déshydratation de l'acide formique sous l'influence du formiate de sodium ou de l'acétate de sodium (Lorin)⁽¹⁹⁸⁾ ; par action de la potasse sur le chloroforme, le bromoforme et le chloral (Desgrez)⁽¹⁹⁹⁾ ; par réduction de l'acide carbonique au rouge par la poudre de zinc [Noack⁽²⁰⁰⁾, Schwarz⁽²⁰¹⁾], par l'hydrogène sulfuré (Köhler)⁽²⁰²⁾ : $\text{CO}^{\circ} + \text{H}^{\circ}\text{S} = \text{CO} + \text{H}^{\circ}\text{O} + \text{S}$.

L'oxyde de carbone prend aussi naissance par dissociation du gaz carbonique par l'étincelle électrique ou par la chaleur (Henry, Dalton, A. W. Hofmann et Buff, Deville, Berthelot, A.-W. Hofmann)^(203 à 206). L'action de l'acide sulfurique concentré sur le cyanure de potassium donne aussi lieu à la formation d'oxyde de carbone, mélangé d'une petite quantité d'acide cyanhydrique (Wade et Panting)⁽²⁰⁷⁾.

Enfin l'oxyde de carbone constitue un produit secondaire dans une foule de réactions, notamment dans la préparation du phosphore, de l'arsenic, du potassium, du sodium, du zinc, du fer, du nickel, etc.

On l'a trouvé aussi dans la décomposition catalytique des aldéhydes (Sabatier et Senderens)⁽²⁰⁸⁾, dans la combustion incomplète du gaz Bunsen (Thorpe)⁽²⁰⁹⁾, dans la pyrogénéation de l'alcool (Ehrenfeld)⁽²¹⁰⁾.

Propriétés physiques. — Oxyde de carbone solide et liquide.

L'oxyde de carbone, amené à la température de — 29° sous 300 atmosphères et détendu subitement, donne naissance à un brouillard intense produit par la liquéfaction et par la solidification du gaz [Cailletet⁽²¹¹⁾, Natterer⁽²¹²⁾].

En comprimant le gaz à 150 atmosphères et en refroidissant à

VERT. C. R. 57-875-1863. — (193) CLOEZ. C. R. 57-875-1863. — (196) BOUSSINGAULT. C. R. 57-885-1863; An. Ch. Ph. (5)-66-295. — (197) CLOWES. Chem. N. 72-288-1895. — (198) LORIN. C. R. 82-620-750-1876. — (199) DESGREZ. B. Soc. Ch. (5)-19-110-1898. — (200) NOACK. Ber. Chem. Gesell. 16-75-1885. — (201) SCHWARZ. Ber. Chem. Gesell. 19-1140-1886. — (202) KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. 11-205-1878. — (203) A. W. HOFMANN et BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-140. — (204) DEVILLE. C. R. 59-875-1864; 60-317-1865. — (205) BERTHELOT. B. Soc. Ch. 13-1-90-1870. — (206) A. W. HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. (2)-23-3303-1890. — (207) WADE et PANTING. J. Chem. Soc. 73-255-1898. — (208) SABATIER et SENDERENS. B. Soc. Ch. (5)-29-150-1903. — (209) THORPE. J. Chem. Soc. 83-318-1905. — (210) EHRENFELD. J. prakt. Chem. 67-40-1905. — (211) CAILLETET. C. R. 85-1217-1877. — (212) NATTERER. Jahresh. 88-1854. —

— 156° à l'aide d'éthylène bouillant dans le vide, puis en opérant une détente progressive, l'oxyde de carbone se transforme en un liquide transparent, incolore, à ménisque distinct et qui s'évapore très rapidement (Wroblewski et Olszewski)⁽²¹³⁾. Suivant Wroblewski⁽²¹⁴⁾, la tension de la vapeur saturée d'oxyde de carbone serait :

à — 141° ⁵	à — 150°	à — 159° ⁷
de 34 ^{mm} ,4	de 20 ^{mm} ,8	de 12 ^{mm} ,8

La température d'ébullition de l'oxyde de carbone liquide à la pression ordinaire serait voisine de — 190° (Wroblewski)⁽²¹⁵⁾. En abaissant au-dessous de 10 centimètres de mercure la pression de l'oxyde de carbone bouillant, celui-ci se solidifie et, à — 211°, est transformé en une masse neigeuse fondant à — 207° [Olszewski⁽²¹⁶⁾, Liversidge⁽²¹⁷⁾].

Oxyde de carbone gazeux. — C'est un gaz incolore, inodore, très peu soluble dans l'eau (35 cm³ de gaz par litre d'eau à 0° et 25 cm³ à 15°) (Bunsen)⁽²¹⁸⁾; de densité 0,9674; 0,96716 (Rayleigh)⁽²¹⁹⁾. Le coefficient moyen de solubilité dans l'alcool entre 0° et 25°, $\alpha = 0,20443$ [Carius⁽²²⁰⁾, Skirow⁽²²¹⁾]. L'indice de réfraction a été déterminé par Croullebois⁽²²²⁾, puis par Mascart⁽²²³⁾. Le coefficient de frottement moléculaire a été donné par Clerk Maxwell, O. E. Meyer⁽²²⁴⁻²²⁵⁾. Les spectres électriques, développés par l'oxyde de carbone dans les tubes de Geissler, ont été décrits par Wüllner. Sur le spectre de l'oxyde de carbone, voir Ciamician et Wesendonck⁽²²⁷⁻²²⁸⁾.

La chaleur de formation de l'oxyde de carbone à partir des éléments est de 26^{cal},1 [Berthelot et Matignon⁽²²⁹⁾, Berthelot, Thomsen⁽²³⁰⁻²³¹⁾].

Les chaleurs de combustion et de combinaison de l'oxyde de carbone ont été déterminées par Berthelot⁽²³⁰⁾, Thomsen⁽²³¹⁾, Dulong⁽²³²⁾, Grassi⁽²³³⁾, Andrews⁽²³⁴⁾, Ostwald⁽²³⁵⁾, Fabre et Silbermann⁽²³⁶⁾. L'oxyde de carbone possède la propriété de diffuser à travers la fonte portée au rouge (Deville et Troost).

Propriétés chimiques. — L'oxyde de carbone n'entretient pas la combustion; il est inflammable et brûle avec une flamme bleue en pro-

(213) WROBLEWSKI et OLSZEWSKI. C. R. 96-1140-1226-1883; Monatsch. Chem. 4-415. —

(214) WROBLEWSKI. Acad. Ber. Wien. 90-667-1884. — (215) WROBLEWSKI. C. R. 98-982-1884; 100-979-1885; Monatsch. Chem. 6-237. — (216) OLSZEWSKI. C. R. 99-706-1884; 100-550-1885. — (217) LIVERSIDGE. Chem. N. 77-216-1898. — (218) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 93-1. — (219) RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 62-204-1899. — (220) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-135-1855. — (221) SKIROW. Z. ph. Chem. 41-150-1902. — (222) CROULLEBOIS. An. Ch. Ph. (4)-20-156-1870. — (223) MASCART. C. R. 78-617-679-1874. — (224) THOMSEN. Ph. Mag. (4)-47-455-1874. — (225) O. E. MEYER. An. Ph. Chem. Pogg. 143-14-1871. — (227) CIAMICIAN. Monatsch. Chem. 1-656. — (228) WESSENDONCK. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-17-456-1882. — (229) BERTHELOT et MATIGNON. C. R. 116-1353-1893; An. Ch. Ph. (6)-30-547-1895. — (230) BERTHELOT. B. Soc. Ch. 31-227-1879; An. Ch. Ph. (5)-13-11-1878; (5)-23-177-1881. — (231) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-1553-1875; Thermochem. Unters. 2-284. — (232) DULONG. C. R. 7-871-1838. — (233) GRASSI. J. prakt. Chem. 36-193-1845. — (234) ANDREWS. Ph. Mag. (5)-32-521-1884. — (235) OSTWALD. Lehrb. (1)-2-175. — (236) FABRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-34-450-1851. — (237) VALÉRIUS. D.

duisant de l'acide carbonique. La température de combustion, à l'air libre, est évaluée par le calcul à 1450° (Valérius)⁽²³⁷⁾.

Par suite de l'affinité de ce corps pour l'oxygène (Horstmann)⁽²³⁸⁾, la principale propriété de l'oxyde de carbone consiste dans son pouvoir réducteur qui se manifeste plus ou moins directement.

Par exemple, d'après Moissan, il réduit d'abord le sesquioxyde de fer à l'état d'oxyde magnétique, puis ce dernier composé est ramené à l'état de protoxyde, enfin ce protoxyde fournit le métal.

Il n'est pas oxydé par l'ozone à la température ordinaire, même à la lumière solaire (Remsen et Southworth)⁽²³⁹⁾; mais il se combine à l'oxygène à cette même température sous l'influence de l'acide chromique (Ludwig)⁽²⁴⁰⁾ et de l'amianté platinée (von Kerckhoff)⁽²⁴¹⁾. L'oxygène à l'état naissant n'exalte pas l'oxydation [Dixon et Russell, Russell⁽²⁴²⁻²⁴³⁾].

L'oxyde de carbone décompose l'acide iodique à une faible chaleur avec formation d'acide carbonique et d'iode (Ditte)⁽²⁴⁴⁾. Mélangé d'acide carbonique, il réagit sur l'oxyde de fer ou le fer métallique avec production de carbonate ferreux [Grüner, L. Bell⁽²⁴⁵⁻²⁴⁶⁾].

L'oxyde de carbone réduit, à froid, le chlorure d'or neutre et à la chaleur du rouge, les oxydes de cuivre, de plomb, d'étain, de fer, etc. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal surtout à une douce chaleur (Berthelot)⁽²⁴⁷⁾; il réduit partiellement l'acide sulfureux à la température du rouge (Berthelot)⁽²⁴⁸⁾: $2CO + SO_2 = 2CO_2 + S$. Au sujet de la combinaison directe de l'oxyde de carbone avec l'oxygène, on a établi qu'un fil de platine, chauffé à 300° , détermine l'inflammation du gaz; l'éponge de platine agit à la température ordinaire sans s'échauffer beaucoup; le noir de platine rougit dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène et la combinaison a lieu avec explosion.

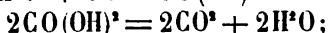
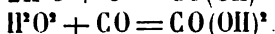
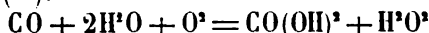
La température d'inflammation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène est d'environ 650° ; il en est à peu près de même pour les mélanges avec l'air. Cette température est abaissée par l'oxyde de cuivre recouvert de palladium entre 100 et 105° (Campbell)⁽²⁴⁹⁾. Si le mélange renferme de l'acide carbonique, sa température d'inflammation est un peu plus élevée [Mallard et Le Chatelier⁽²⁵⁰⁻²⁵¹⁾, Boudouard⁽²⁵²⁻²⁵³⁾, Berthelot et Vieille⁽²⁵⁴⁾].

Héliet a étudié la combinaison dans un mélange de deux volumes d'oxyde de carbone et d'un volume d'oxygène depuis 195° jusqu'à 855° ;

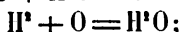
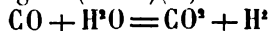
Ac. Belg. (2)-38 n° 12-1874. — (238) HORTSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 190-228-1877. — (239) RENSEN et SOUTHWORTH. Ber. Chem. Gesell. 8-1414-1875. — (240) LUDWIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 162-47-1872. — (241) VAN KERCKHOFF. Ar. néerl. 7-250-1872. — (242) DIXON et RUSSELL. J. Chem. Soc. 71-605-1897. — (243) RUSSELL. J. Chem. Soc. 77-361-1900. — (244) DITTE. B. Soc. Ch. 13-518-1870. — (245) GRÜNER. C. R. 74-226-1872. — (246) L. BELL. J. Chem. Soc. (2)-7-203-1869. — (247) BERTHELOT. C. R. 112-597-1891. — (248) BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-40-365-1885. — (249) CAMPBELL. Am. Chem. J. 17-681. — (250) MALLARD et LE CHATELIER. B. Soc. Ch. (2)-39-4-1885. — (251) MALLARD et LE CHATELIER. C. R. 93-145-1076-1881; B. Soc. Ch. (2)-39-270-374-1885. — (252) LE CHATELIER et BOUDOUARD. C. R. 126-1344-1898. — (253) BOUDOUARD. C. R. 128-98-307-822-1522-1899; B. Soc. Ch. (3)-21-269-1899. — (254) BERTHELOT et VIELLE. B. Soc. Ch. (2)-40-353-1885. — (254 a) HÉLIET. An. Ch.

la quantité d'acide carbonique produite a varié de 0,13 à 65 pour 100 ^(254 a).

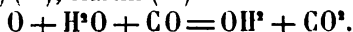
Le palladium hydrogéné [Baumann ⁽²⁵⁵⁾, Traube ⁽²⁵⁶⁾], le palladium et le platine (Traube) ⁽²⁵⁷⁾, en présence d'oxygène et d'eau transforment l'oxyde de carbone en acide carbonique, en même temps qu'il se fait un peu d'eau oxygénée. La combustion du mélange oxyde de carbone et oxygène ne se produit qu'autant qu'il renferme des traces de vapeur d'eau [Dixon ⁽²⁵⁸⁾, Traube ⁽²⁵⁹⁾]. Lothar-Meyer ⁽²⁶⁰⁾ croit cette inflammabilité seulement fort difficile et non pas nulle. Le fait a été expliqué, soit par la formation d'une petite quantité d'eau oxygénée servant de pivot à la réaction (Traube) ⁽²⁵⁹⁾.



soit par formation d'hydrogène (Dixon) ⁽²⁶¹⁾ :



soit enfin simplement en admettant que l'eau elle-même sert de pivot à la réaction (Armstrong) ⁽²⁶²⁾, Martin ⁽²⁶³⁾ :



La dissociation de l'oxyde de carbone à une température très élevée a été démontrée au moyen du tube chaud et froid par Sainte-Claire Deville ⁽²⁶⁴⁾, Berthelot ⁽²⁶⁵⁾.

L'oxyde de carbone se combine directement avec le chlore, mais non avec le brome, même si l'on expose le mélange des deux corps à la lumière directe pendant quelques mois [Schiel, Berthelot, Dyson et Harden ⁽²⁶⁶⁻²⁶⁸⁾]; il se combine aussi directement au potassium; il est réduit par les métaux alcalins (Gay-Lussac et Thénard) ⁽²⁶⁹⁾. L'oxyde de carbone se combine aussi en faible quantité avec le sélénium et le tellure (Berthelot) ⁽²⁷⁰⁾. Il est réduit par le bore à 1200° (Moissan) ^(270 a).

L'oxyde de carbone est absorbé rapidement par l'acide cyanhydrique liquide, sans qu'il y ait combustion (Böttinger) ⁽²⁷¹⁾; les deux gaz ne se combinent pas à la lumière directe (Carstanjen et Schertel) ⁽²⁷²⁾.

Les hydrures de potassium et de sodium donnent, à 350°, avec l'oxyde de carbone, une certaine quantité de formiate alcalin avec dépôt de charbon (Moissan) ⁽²⁷³⁾. Les hydrates de potasse et de soude se combinent à chaud à l'oxyde de carbone en donnant du formiate de potassium (Berthe-

Ph. (7)-10-521-1897. — ⁽²⁵⁵⁾ BAUMANN. Z. physiol. Chem. 5-244-1881. — ⁽²⁵⁶⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 15-2525-1882. — ⁽²⁵⁷⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 15-2854-1882. — ⁽²⁵⁸⁾ DIXON. Chem. N. 46-151-1882. — ⁽²⁵⁹⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 18-1890-1885. — ⁽²⁶⁰⁾ LOTHAR-MEYER. Ber. Chem. Gesell. 19-1099-1886. — ⁽²⁶¹⁾ DIXON. J. Chem. Soc. 49-94-1886. — ⁽²⁶²⁾ ARMSTRONG. J. Chem. Soc. 49-112-1886. — ⁽²⁶³⁾ MARTIN. Chem. N. 81-25-1900. — ⁽²⁶⁴⁾ DEVILLE. C. R. 59-873-1864. — ⁽²⁶⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-24-126-1891. — ⁽²⁶⁶⁾ SCHIEL. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 2-511-1865. — ⁽²⁶⁷⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 31-227-1879. — ⁽²⁶⁸⁾ DYSON et HARDEN. Chem. N. 70-58-1894. — ⁽²⁶⁹⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches 1-266. — ⁽²⁷⁰⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-22-505. — ^(270 a) MOISSAN. C. R. 114-620-1892. — ⁽²⁷¹⁾ BÖTTINGER. Ber. Chem. Gesell. 10-1122-1877. — ⁽²⁷²⁾ CARSTANJEN et SCHERTEL. J. prakt. Chem. (2)-4-49-1871. — ⁽²⁷³⁾ MOISSAN. C. R. 134-261-1902. — ⁽²⁷⁴⁾ BERTHELOT. An.

lot)⁽²⁷³⁾ : $\text{CO} + \text{KHO} = \text{CHKO}^2$. Cette même réaction s'accomplit très lentement et même à la température ordinaire avec le carbonate et le bicarbonate de sodium et le carbonate de calcium. La combinaison a lieu aussi, surtout à 160°, entre l'oxyde de carbone et les alcoolates en formant des homologues de l'acide formique. Ex. : $\text{CH}^3\text{O}^-\text{Na} + \text{CO} = \text{CH}^3\text{CO}^-\text{Na}$. [Berthelot⁽²⁷⁴⁾, Geuther, O. Frøhlich et A. Loos, W. Prætsch, M. Schrøder, Wøehler, Künhemann, Lerch, Brodie⁽²⁷⁵⁻²⁸²⁾].

L'oxyde de carbone est rapidement absorbé par des solutions acides neutres ou ammoniacales de sels cuivreux (F. Leblanc)⁽²⁸³⁾ qui, dans de bonnes conditions, peuvent absorber jusqu'à 20 fois leur volume de gaz. Le sulfate d'ammonium augmente la solubilité (Thomas)⁽²⁸⁴⁾. L'absorption maxima est dans le rapport $\text{CuCl} : \text{CO}$ (Berthelot)⁽²⁸⁵⁾. Au delà d'une certaine limite, l'addition d'oxyde de carbone détermine la formation d'une combinaison cristallisée $4\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot 5\text{CO} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, ou mieux peut-être, $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, très altérable à l'air et décomposable par l'eau (Berthelot)⁽²⁸⁶⁾. La chaleur de dissolution de l'oxyde de carbone dans le protochlorure de cuivre acide est en moyenne de + 11^{cal},37; la chaleur de formation des cristaux, rapportée à la formule la plus simple $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, est 14^{cal},82 (Hammerl)⁽²⁸⁷⁾.

Dissous dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, l'oxyde de carbone réagit sur l'acétylène, l'aniline, la toluidine, etc., en produisant des combinaisons cristallines assez stables (Harnitz-Harnitzsky)⁽²⁸⁸⁾. L'oxyde de carbone est absorbé par les solutions sulfuriques de permanganate de potassium [Meyer et Recklinghausen, Hirtz et V. Meyer, Engler et Wild^(289 à 291)]. L'oxyde de carbone se combine aussi avec le chlorure de platine pour former les chloroplatinites de carbonyle (P. Schützenberger)⁽²⁹²⁾.

Enfin, l'oxyde de carbone possède la propriété remarquable de se combiner avec le nickel réduit pour donner le nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})^4$ [Mond, Lang et Quincke⁽²⁹³⁾]. Voir l'article *Nickel*. Il paraît susceptible de donner, avec le fer, un composé analogue [Mond et Quincke, Berthelot⁽²⁹⁴⁻²⁹⁵⁾]. L'argent et l'or, fraîchement réduits, le cuivre fondu, le fer au rouge absorbent aussi l'oxyde de carbone [Graham, Stammer⁽²⁹⁶⁻²⁹⁷⁾].

Ch. Ph. (5) **46-477-1856**; (7) **21-205-1900**; C. R. **41-955-1855**. — ⁽²⁷⁵⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2) **5-1-1866**. — ⁽²⁷⁶⁾ O. FRØHLICH et A. LOOS. An. Chem. Pharm. Lieb. **202-288-1880**. — ⁽²⁷⁷⁾ W. PRÆTSCH. An. Chem. Pharm. Lieb. **218-56-1885**. — ⁽²⁷⁸⁾ M. SCHRØDER. An. Chem. Pharm. Lieb. **221-34-1885**. — ⁽²⁷⁹⁾ WØEHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **49-361-1851**. — ⁽²⁸⁰⁾ KÜNHEMANN. Jahresh. **180-1864**. — ⁽²⁸¹⁾ LERCH. An. Chem. Pharm. Lieb. **121-20-1862**. — ⁽²⁸²⁾ BRODIE. An. Chem. Pharm. Lieb. **113-558-1860**. — ⁽²⁸³⁾ F. LEBLANC. C. R. **30-485-1850**. — ⁽²⁸⁴⁾ THOMAS. Ber. Chem. Gesell. **11-152-1878**; Chem. N. **37-6-1878**. — ⁽²⁸⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7) **23-52-1901**. — ⁽²⁸⁶⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5) **46-488-1856**. — ⁽²⁸⁷⁾ HAMMERL. C. R. **89-97-1879**. — ⁽²⁸⁸⁾ HARNITZ-HARNITZSKY. Ber. Chem. Gesell. **9-1606-1876**. — ⁽²⁸⁹⁾ V. MEYER et RECKLINGHAUSEN. Ber. Chem. Gesell. **29-2549-1896**. — ⁽²⁹⁰⁾ HIRTZ et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **29-2828-1896**. — ⁽²⁹¹⁾ ENGLER et WILD. Ber. Chem. Gesell. **30-1669-1897**. — ⁽²⁹²⁾ P. SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. **14-17-1870**; C. R. **66-666-1868**; **70-1154**; An. Ch. Ph. (4) **21-550-1870**; Suppl. An. Lieb. **8-242-1870**. — ⁽²⁹³⁾ MOND, LANG et QUINCKE. J. Chem. Soc. **57-749-1890**; Ber. Chem. Gesell. **23-III-628-1890**. — ⁽²⁹⁴⁾ MOND et QUINCKE. Ber. Chem. Gesell. **24-2248-1891**. — ⁽²⁹⁵⁾ BERTHELOT. C. R. **112-1545-1891**. —

[A. HÉBERT.]

L'action de l'effluve, s'exerçant sur un mélange d'oxyde de carbone avec différents corps, donne : avec la vapeur d'eau, de l'acide formique ; avec l'hydrogène, de la formaldéhyde ; avec le méthane, de l'acétaldéhyde ; avec l'hydrogène sulfuré, de la formaldéhyde et du soufre ; avec l'acide chlorhydrique, du chlorure de formyle ; avec l'ammoniaque, de la formiamide (Losanitsch et Jovitschitsch)⁽²⁹⁸⁾. Hemptine⁽²⁹⁹⁾ trouve que ces résultats dépendent en grande partie des appareils employés. Nous rappellerons que Berthelot a étudié l'action de l'oxyde de carbone sur différents métaux⁽²⁷⁹⁾ ; Sabatier et Sanderens, sa décomposition par le fer, le cobalt et le nickel réduits ; Joannis, sa combinaison avec le sulfate de cuivre et les métaux ammoniums ; Wildermann, Dyson et Harden sa combinaison avec le chlore ; Skirow, sa solubilité dans divers mélanges organiques et Harbeck et Lunge, son action sur le platine et le palladium^(300 à 309).

Propriétés physiologiques. — L'oxyde de carbone est un gaz très vénéneux, même à des doses très faibles (F. Leblanc)⁽³¹⁰⁾. Claude Bernard a établi qu'il agissait en se fixant sur les globules rouges du sang, en déplaçant l'oxygène combiné avec ces globules. La combinaison cristalline de l'oxyde de carbone avec l'hémoglobine a été étudiée par Hope-Seyler⁽³¹¹⁾. L'analyse spectrale permet de la distinguer facilement de la combinaison correspondante de l'oxygène avec l'hémoglobine (Vogel)⁽³¹²⁾. Le spectre d'absorption du sang oxycarboné diffère en effet de celui du sang normal par ce fait que les agents réducteurs ne le modifient pas, ce qui arrive au contraire pour le sang oxygéné. Ce dernier offre deux raies sombres qui, sous l'influence d'un réducteur, comme le sulfure d'ammonium, se transforment en une bande noire.

A faible dose, l'air, renfermant une faible quantité d'oxyde de carbone, cause des maux de tête, suivis de syncope, puis d'asphyxie ; la proportion de 1 pour 100 dans l'atmosphère suffit pour tuer un moineau en 2 minutes.

L'absorption de l'oxyde de carbone par le sang a été étudiée par Gréhant, Poleck et Biefel⁽³¹³⁻³¹⁴⁾. Nicloux en a trouvé des traces à l'état normal dans le sang. Enfin, récemment, Bottomley et Jackson⁽³¹⁵⁾ ont affirmé l'assimilation de l'oxyde de carbone par les plantes vertes.

Caractères et analyse. — L'oxyde de carbone est caractérisé

(296) GRAHAM. Ph. Mag. (4)-32-503-1866. — (297) STAMMER. An. Ph. Chem. Pogg. 82-155 ; Jahresh. 307-1851. — (298) LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. 30-155-1897. — (299) HEMPTINE. B. Ac. Belg. (5)-34-269-1894. — (300) SABATIER et SANDERENS. B. Soc. Ch. (3)-29-295-1903. — (301) MÜLLER. B. Soc. Ch. (5)-29-24-27-1903. — (302) MENTREL. C. R. 135-740-1902. — (303) GENTZ et MENTREL. B. Soc. Ch. (3)-29-578-1903. — (304) JOANNIS. C. R. 125-948-1897 ; 136-615-1902. — (305) CHARPY. C. R. 137-120-1903. — (306) WILDERMANN. Z. ph. Chem. 41-87-1902. — (307) DYSON et HARDEN. J. Chem. Soc. 83-201-1903. — (308) SKIROW. Z. ph. Chem. 41-159-1902. — (309) HARBECK et LUNGE. Z. anorg. Chem. 16-50-1898. — (310) F. LEBLANC. An. Ch. Ph. (5)-5-223-1842. — (311) HOPE-SEYLER. Jahresh. 800-1867. — (312) VOGEL. Ber. Chem. Gesell. 10-792-1877 ; 11-255-1878. — (313) GRÉHANT. C. R. 70-1182-1870 ; 118-594-1894. — (314) POLECK et BIEFEL. Ber. Chem. Gesell. 10-2224-1877. — (315) BOTTOMLEY et

par sa combustibilité, par la couleur de sa flamme, par l'absence d'eau et la formation d'acide carbonique pendant la combustion; on a donc dû préalablement séparer ce dernier gaz.

Comme réactifs absorbants, on peut employer la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Si l'on opère sur un mélange de gaz, il faut avoir eu soin de séparer, au préalable, les hydrogènes phosphoré ou arsénié par le sulfate de cuivre, l'oxygène par le pyrogallate de potassium.

La recherche qualitative de l'oxyde de carbone peut encore se faire par son pouvoir réducteur sur l'azotate d'argent ammoniacal (Berthelot)⁽³¹⁶⁾, sur le chlorure de palladium (Potain et Drouin)⁽³¹⁷⁾, sur l'acide iodique à 150° avec mise en liberté d'iode facile à caractériser par l'empois d'amidon [Ditte⁽³¹⁸⁾, de la Harpe et Reverdin⁽³¹⁹⁾], par le permanganate de potassium en présence de sels d'argent (Mermet)⁽³²⁰⁾; enfin, par la méthode physiologique de Vogel⁽³¹²⁾.

L'oxyde de carbone peut être dosé dans l'eudiomètre; 2 vol. de ce gaz prennent un vol. d'oxygène et produisent 2 vol. de gaz carbonique; la contraction est donc de un tiers et le volume du gaz cherché est le double de cette contraction.

On peut encore doser ce gaz en le brûlant avec l'oxygène en présence d'un fil de palladium porté au rouge (Bunte)⁽³²¹⁾. Si l'on a affaire à de petites quantités d'oxyde de carbone, on peut employer le procédé basé sur la réduction de l'anhydride iodique à chaud et dosage de l'acide carbonique formé (A. Gautier)⁽³²²⁾ ou de l'iode mis en liberté (Nicloux)⁽³²³⁾.

Composition. — La molécule CO d'oxyde de carbone occupe 2 volumes, car la moitié de son poids moléculaire, multiplié par la densité de l'hydrogène, donne la densité de l'oxyde de carbone par rapport à l'air.

En faisant passer l'étincelle électrique dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène en excès, on obtient, après détonation, les rapports que nous avons signalés dans un paragraphe précédent. Le poids de 2 vol. d'oxyde de carbone comparé à celui de 2 vol. d'hydrogène est 28; en retranchant 16, poids de 1 vol. d'oxygène, il reste 12, poids de l'atome de carbone.

Applications et industrie. — L'oxyde de carbone, comme nous l'avons dit, est produit industriellement dans les fours métallurgiques où il joue un rôle important comme réducteur dans la préparation de la plupart des métaux et, de plus, il est employé comme combustible gazeux.

ANHYDRIDE CARBONIQUE $\text{CO}_2 = 44$ (C : 27,27; O : 72,73)

État naturel. — L'anhydride carbonique se rencontre en abondance dans la nature et se produit dans les circonstances les plus diverses.

JACKSON. Chem. N. 88-1-1905. — ⁽³¹⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 112-507-1891. — ⁽³¹⁷⁾ POTAIN et DROUIN. C. R. 126-958-1808. — ⁽³¹⁸⁾ DITTE. B. Soc. Ch. (1)-13-518-1870. — ⁽³¹⁹⁾ DE LA HARPE et REVERDIN. B. Soc. Ch. (3)-1-163-1889. — ⁽³²⁰⁾ MERMET. B. Soc. Ch. (3)-17-467-1897. — ⁽³²¹⁾ BUNTE. Ber. Chem. Gesell. 1123-1878. — ⁽³²²⁾ A. GAUTIER. C. R. 126-793-871-931-1898. — ⁽³²³⁾ NICLOUX. C. R. 126-746-1898. — ⁽³²⁴⁾ DIEGO FRANCO. An. Ch. Ph. (4)-30-87-

Les volcans en activité ou éteints et les fissures du sol en dégagent d'énormes quantités. On connaît à ce sujet l'exemple classique de la grotte du Chien, près de Naples [Diego Franco⁽³²⁴⁾, A. Gautier⁽³²⁵⁾]. Les eaux de sources et de puits doivent leur saveur rafraîchissante au gaz carbonique qu'elles tiennent en dissolution. Ce gaz se rencontre dans un grand nombre d'eaux minérales naturelles : Seltz, Vichy, Spa, etc., dans l'eau de la mer [Jacobsen⁽³²⁶⁾, Tarnoë⁽³²⁷⁾], dans la terre. Il est produit dans tous les phénomènes de combustion et de respiration : les matières carbonées, qui servent à l'éclairage et au chauffage, dégagent, par leur combustion, du gaz carbonique. Ce gaz carbonique se forme par la respiration de tous les êtres vivants : animaux ou végétaux ; il est un des produits de la fermentation alcoolique ; dans la putréfaction, le produit ultime de l'oxydation du carbone est l'anhydride carbonique. Le sang en renferme également [Brande, Mitscherlich, P. Bert, Seltschenoff⁽³²⁸⁻³²⁹⁾]. Il se rencontre uni aux bases dans les carbonates, si répandus dans les différentes couches de l'écorce terrestre, et même à l'état liquéfié dans un certain nombre de minéraux tels que le quartz (Hartley)⁽³³⁰⁾. Quoiqu'il existe, à la surface de la terre, un grand nombre de causes de production d'anhydride carbonique, il ne s'accumule cependant pas dans l'atmosphère qui, en moyenne, en renferme 4 dix-millièmes ; les plantes l'absorbent sans cesse à la lumière sous l'influence de la fonction chlorophyllienne, fixent le carbone et exhalent l'oxygène.

Historique. — L'anhydride carbonique est le premier gaz qu'on ait distingué de l'air. Van Helmont, mort en 1644, qui lui donna le nom de gaz ou esprit sylvestre parce qu'il est formé par la combustion du charbon de bois, reconnut qu'il est impropre à la respiration et à la combustion. Il constata sa production dans la fermentation et la putréfaction, dans l'action du vinaigre sur le calcaire et reconnut sa présence dans l'air de la grotte du Chien, dans l'eau minérale de Spa, etc. La fin du xviii^e siècle fut signalée par un grand nombre de travaux exécutés par Cavendish⁽³³¹⁾, Macbride, Lane, Priestley sur ce gaz que Black nomma air fixe, à cause de sa propriété d'être fixé par les alcalis et par la chaux. Bergmann, constatant son acidité, le nomma acide aérien. Enfin, Lavoisier⁽³³²⁾ lui donna le nom d'acide carbonique et établit nettement sa nature en montrant que l'oxyde de mercure, qui fournit de l'oxygène lorsqu'on le calcine seul, donne de l'acide carbonique quand on le calcine avec du charbon. Il fit voir en outre que ce gaz est produit par la respiration.

Préparation. — Dans l'industrie, l'anhydride carbonique se prépare soit par calcination des pierres calcaires riches en carbonate de

1875. — ⁽³²⁶⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (5)-29-195-1905. — ⁽³²⁶⁾ JACOBSEN. Ber. Chem. Gesell. 9-1795-1876. — ⁽³²⁷⁾ TARNOË. J. prakt. Chem. (2)-19-404 ; 20-44-1879. — ⁽³²⁸⁾ P. BERT. C. R. 87-628-1878. — ⁽³²⁹⁾ SELTSCHENOFF. Ber. Chem. Gesell. 11-417-1878. — ⁽³³⁰⁾ HARTLEY. J. Chem. Soc. (1)-157-1876 ; (2)-257-1876. — ⁽³³¹⁾ CAVENDISH. Phil. Trans. 1766 et 1784. — ⁽³³²⁾ LA-

chaux, soit par l'action de l'acide sulfurique sur la craie, ainsi que l'on opère dans la fabrication des eaux gazeuses, soit enfin par combustion de charbon dans un excès d'air, ainsi qu'on le produit en métallurgie.

On peut profiter aussi industriellement des dégagements carboniques des sols volcaniques; on prépare ainsi de la céruse ou carbonate de plomb et du bicarbonate de sodium. A Vichy, Hauterive, etc., on utilise, pour la préparation de ce dernier composé, le gaz carbonique qui se dégage des sources. On emploie, dans les mêmes conditions, l'anhydride carbonique produit dans la fermentation du glucose.

Dans les laboratoires, on obtient le gaz carbonique en décomposant le marbre blanc par l'acide chlorhydrique faible :



ou même par l'acide sulfurique [Stenhouse, Förster⁽³³³⁻³³⁴⁾]. Dans ce dernier cas, il faut agiter sans cesse le milieu où se fait la réaction pour empêcher le sulfate de chaux, qui se forme, de se déposer sur le calcaire et de ralentir la décomposition de ce dernier [Bornträger, Reinsch⁽³³⁵⁻³³⁶⁾]. On peut aussi établir un courant lent et continu d'acide carbonique par une fermentation régulière de sucre ou des mélasses (Stolba)⁽³³⁷⁾.

Formation. — L'anhydride carbonique, en dehors des préparations précédentes, prend encore naissance dans une foule de réactions, notamment dans tous les phénomènes de combustion vive ou lente du carbone ou des corps carbonés et dans l'acte de la respiration.

1° Par oxydation du carbone sous ses divers états : cristallisé, graphique ou amorphe⁽³³⁸⁾; 2° par oxydation de l'oxyde de carbone (Bunsen)⁽³³⁹⁾; 3° par action de la vapeur d'eau sur le charbon au rouge [A. Naumann et C. Pistor, J. H. Long⁽³⁴⁰⁻³⁴¹⁾]; 4° par le passage d'un mélange de gaz sulfureux et de sulfure de carbone sur du cuivre chauffé au rouge ou par le passage du gaz sulfureux sur du charbon à haute température (Eiloart)⁽³⁴²⁾; 5° par la respiration des animaux et des plantes; 6° dans la fermentation alcoolique transformant le sucre principalement en alcool et gaz carbonique; dans la fermentation forménique de la cellulose, des acétates, donnant du méthane et du gaz carbonique; dans tous les phénomènes de putréfaction; 7° dans la dissociation des carbonates insolubles ou solubles même à l'état de dissolution [Isambert, II. Rose, G. Bischof⁽³⁴³⁻³⁴⁴⁾] ou des bicarbonates (Bineau)⁽³⁴⁵⁾; 8° par

VOISIER. *Mém. Ac. Roy. Sc.* 448-1781; *An. Crell.* (9)-552; (10)-55-1788. — ⁽³³³⁾ STENHOUSE. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 106-125-1858; *Polyt. J. Dingler* 148-461-1858. — ⁽³³⁴⁾ FÖRSTER. *Jahresb.* 1107-1879. — ⁽³³⁵⁾ BORNTÄGER. *Z. anal. Chem.* 29-140. — ⁽³³⁶⁾ REINSCH. *Jahresb.* 145-1845. — ⁽³³⁷⁾ STOLBA. *Chem. Centr. Bl.* 5-117-1874. — ⁽³³⁸⁾ MOISSAN. *B. Soc. Ch.* (5)-29-106-1905. — ⁽³³⁹⁾ BUNSEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 131-161-1867. — ⁽³⁴⁰⁾ A. NAUMANN et C. PISTOR. *Ber. Chem. Gesell.* 14-1647-2724-2894-1885. — ⁽³⁴¹⁾ J. H. LONG. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 192-288-1878. — ⁽³⁴²⁾ EILOART. *Chem. N.* 52-185-1885. — ⁽³⁴³⁾ ISAMBERT. *C. R.* 86-535-1878. — ⁽³⁴⁴⁾ H. ROSE. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 80-251-1851; 84-107-212-215-1852; *An. Ph. Chem. Pogg.* 82-545-1851; 85-107-304-1852; 86-99-279-1852; *J. prakt. Chem.* 53-114-1851; 55-205-458-1852. — ⁽³⁴⁵⁾ G. BISCHOF. *Jahresb.* 790-1850. — ⁽³⁴⁶⁾ BINEAU. *An.*

[A. HÉBERT.]

décomposition de tous les carbonates par les acides ou les corps à fonction acide plus énergique que l'acide carbonique; 9° dans l'action de l'oxyde de carbone sur le cobalt et le nickel réduits (Sabatier et Senderens⁽³⁴⁷⁾).

Propriétés physiques. — **Acide carbonique solide.** — D'après Thilorier⁽³⁴⁸⁾, si l'on détent subitement de l'anhydride carbonique liquide, il prend l'état gazeux en produisant sur son passage un nuage blanc dû à de l'anhydride solide. Si l'on dirige le jet dans un sac étroit de toile sèche, la température s'abaisse à -79° et l'anhydride se solidifie sous forme d'une neige blanche.

Loir et Drion⁽³⁴⁹⁾, profitant du froid produit par l'évaporation de l'ammoniac liquéfié et opérant sous une pression de 3 à 4 atmosphères, ont pu solidifier l'acide carbonique sous forme d'une masse incolore et transparente, se divisant en cristaux d'apparence cubique ayant 3 à 4 millimètres de côté, sans action sur la lumière polarisée.

Cet anhydride carbonique possède les tensions suivantes [Faraday⁽³⁵⁰⁾, Regnault^(350a), Cailletet⁽³⁵¹⁾]:

1 ^{mm} ,14 à	— 99°,4	3 ^{mm} ,6 à	— 65°,9
1 ^{mm} ,56 à	— 77°,2	4 ^{mm} ,6 à	— 59°,4
2 ^{mm} ,28 à	— 70°,5	5 ^{mm} ,33 à	— 57°

L'anhydride solide peut être conservé plus longtemps que le liquide; il fond sous une pression de 5 atmosphères (Villard et Jarry⁽³⁶⁵⁾); l'évaporation est lente à cause de la mauvaise conductibilité de la matière; un flocon, placé sur la peau, ne fait pas éprouver de froid considérable par suite de l'interposition d'un coussin de gaz qui empêche le contact; mais si l'on écrase le flocon, il y a douleur et désorganisation de la peau. Mélangé avec l'éther, l'anhydride solide s'évapore, se dissout et peut faire descendre la température dans le vide jusqu'à -100° [Faraday⁽³⁵²⁾, Loir et Drion⁽³⁴⁹⁾, Regnault⁽³⁵⁴⁾, Berthelot^(355a)]. Cailletet et Colardeau ont démontré que le mélange d'anhydride solide fournit, avec l'éther éthylique, un abaissement de température de -77° et avec le chlorure de méthyle -82° . Le mélange d'acétone et d'anhydride carbonique solide, employé couramment par Moissan dans son laboratoire, lui a donné, avec facilité, une température de -98° , ce qui tient à la grande solubilité de l'anhydride dans ces conditions^(354a). En faisant arriver un courant d'air sec et froid dans ce mélange placé dans un vase de Dewar, on atteint -110° . La densité de l'acide carbonique solide comprimé est de 1,195 environ (Landolt)^(356a); il fond déjà à -65° (Mitchell)⁽³⁵³⁾; d'après Regnault⁽³⁵⁴⁾, il fond à -77° sous 767^{mm},5.

Acide carbonique liquide. — L'anhydride carbonique se liquéfie à 0° et sous la pression de 36 atmosphères (Faraday)⁽³⁵³⁾. Loir et Drion⁽³⁴⁹⁾ l'ont liquéfié simplement en profitant du froid produit par l'évaporation de l'ammoniaque liquide. On l'obtenait autrefois au moyen de l'appareil

Ch. Ph. (5)-54-290. — (347) SABATIER et SENDERENS, B. Soc. Ch. (5)-29-5-293-1903. — (348) THILORIER, J. prakt. Chem. 3-109-1854; 6-70-1855; An. Ch. Ph. (2)-60-427-1835. — (349) LOIR et

classique de Thilorier⁽³⁴⁸⁾. Enfin l'anhydride carbonique liquide est aujourd'hui préparé industriellement de la façon suivante : le gaz carbonique est obtenu par la combustion du coke, lavé, transformé en bicarbonate de sodium que l'on décompose ensuite par la chaleur. Le gaz est comprimé à l'aide de pompes compound, d'abord à 6, puis à 25, enfin à 50 ou 60 atmosphères; on le sèche sous pression à l'aide de chlorure de calcium (Gall)⁽³⁵⁵⁾. L'anhydride carbonique liquide est incolore, très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles volatils, mais ne se mélange pas avec l'eau. Il est un peu soluble dans le pétrole et le sulfure de carbone.

Densité. 0,90 à -20°
 — 0,85 à 0°
 — 0,60 à 30° (Thilorier)⁽³⁴⁸⁾.

Densité à l'état liquide (Cailletet et Mathias)⁽³⁵⁶⁾ :

à -54° 1,057 — 25° 1,016 — 11°,5 0,966 — 1,6 0,910		à + 6°,8 0,868 + 11° 0,840 + 15,9 0,788 + 22,2 0,726
---	--	---

Densité à l'état de vapeur saturée (Cailletet et Mathias)⁽³⁵⁶⁾ :

à -23° 0,057 — 5° 0,085 + 0°,5 0,098 + 10°,1 0,141		à + 15°,7 0,171 + 19°,7 0,201 + 25° 0,254 + 30°,2 0,350
---	--	--

Enfin, au point critique, la densité de l'anhydride liquide, qui est égale à celle de la vapeur saturée, a pour valeur 0,46.

Tensions à différentes températures :

	Faraday.	Mareska et Donny.
	—	—
	atm.	atm.
à -59°,4	4,6	>
— 20°,0	21,5	23,6
— 15°,0	24,7	25,3
0°,0	38,5	36,0
+ 10°,0	»	46,0
+ 19°,0	»	57,0
+ 34°,5	»	80,0

Andrews a déterminé, pour l'anhydride carbonique fortement condensé, les rapports qui lient la température, la pression et le volume. Ce gaz se comprime beaucoup plus que l'air; une même pression

à 10°,76 réduit un vol. d'air à $\frac{1}{47,81}$

et à 13°,22 — d'acide carbonique à $\frac{1}{77,09}$.

DRON. C. R. 52-748-1861. — ⁽³⁵⁰⁾ FARADAY. TRANS. 1-155-1845. — ^(350 a) REGNAULT. Mém. Acad. 26-355-1862. — ⁽³⁵¹⁾ CAILLETET. AP. Genève, 66-16-1878. — ^(351 a) MOISSAN. C. R. 133-768-1901. — ⁽³⁵²⁾ MITCHELL. AN. Chem. Pharm. Lieb. 37-345-1841. — ⁽³⁵³⁾ FARADAY. Phil. Trans. 160-1825. — ⁽³⁵⁴⁾ REGNAULT. C. R. 28-325-1849; AN. Ch. Ph. (3)-26-257-1849. — ⁽³⁵⁵⁾ GALL. B. Soc. Ch. (5)-1-227-1889. — ^(355 a) BERTHELOT. AN. Ch. Ph. (5)-14-442-1878. — ⁽³⁵⁶⁾ CAILLETET et MATHIAS. C. R. 102-1201-1886. — ^(356 a) LAXDOLT. Ber. Chem. Gesell.

Si la pression est alors amenée à 48,8 atmosphères, la liquéfaction commence et, par une faible augmentation de pression, le volume du gaz est réduit à celui du liquide. La courbe, qui représente les variations de volumes en fonction des variations de pressions, manifeste une chute

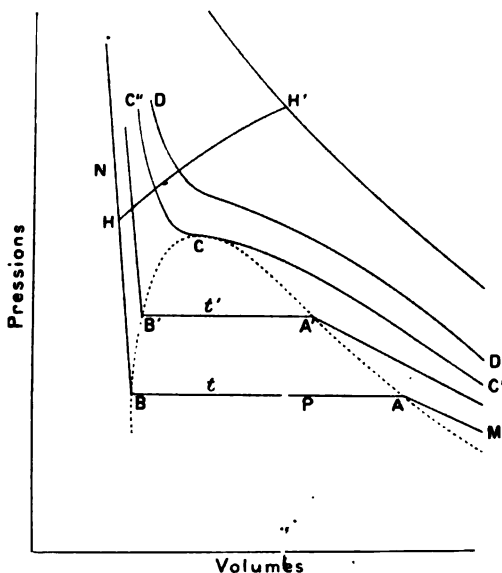


Fig. 1.

brusque et marche ensuite parallèlement à l'axe des volumes (fig. 1) ; pour les pressions plus fortes, elle est presque droite et parallèle à l'axe des pressions représentant alors des volumes liquides qui varient relativement peu avec la pression. A $21^{\circ},5$, si l'on comprime davantage le gaz, le passage de l'état gazeux à l'état liquide se fait encore assez brusquement ; mais à $31^{\circ},1$, si l'on augmente la pression de 75 à 75 atmosphères, on passe d'un état à l'autre d'une façon insensible (C'C') :

il suffit d'abaisser la température pour que, sans condensation nouvelle, le tube se trouve rempli de liquide visible. C'est à $50^{\circ},92$ que le gaz carbonique perd la faculté de se transformer en un liquide visible, par l'effet seul de la compression ; cette température est le point critique de l'anhydride carbonique [Andrews, Recknagel⁽³⁵⁷⁻³⁵⁸⁾] ; au delà de cette température, la liquéfaction n'a lieu sous aucune pression. Cailletet⁽³⁵⁹⁾. Sarrau⁽³⁶⁰⁾ a calculé, au moyen des tables de Clausius, les volumes spécifiques de l'acide carbonique à l'état liquide et à l'état de vapeur saturée ; ces valeurs diffèrent peu de celles obtenues expérimentalement par Cailletet et Mathias.

Dewar⁽³⁶¹⁾ a repris cette étude de la température et de la pression critique de l'acide carbonique.

L'anhydride carbonique liquide ne conduit pas la chaleur ni l'électricité. Il transforme le carbonate de potassium en bicarbonate, dissout faiblement l'iode en violet pâle ; il est sans action sur le sodium à la température ordinaire [Cailletet⁽³⁶²⁾, Gore, Channing⁽³⁶³⁻³⁶⁴⁾].

17-309-1884. — ⁽³⁵⁷⁾ ANDREWS. Chem. N. 21-101-1870. — ⁽³⁵⁸⁾ RECKNAGEL. An. Ph. Chem. Pogg. Supp. 5-563-1871. — ⁽³⁵⁹⁾ CAILLETET. C. R. 90-210-1880. — ⁽³⁶⁰⁾ SARRAU. C. R. 101-1145-1885. — ⁽³⁶¹⁾ DEWAR. Chem. N. 51-27-1885. — ⁽³⁶²⁾ CAILLETET. C. R. 75-1271-1875. — ⁽³⁶³⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 11-85-1861 ; Chem. N. 50-124-1884 ; Jahresh. 109-1861 ; 367-1884. — ⁽³⁶⁴⁾ CHANNING. Jahresh. 354-1847 ; Pharm. Centralhalle 48-593-1848. —

Point d'ébullition de l'anhydride carbonique liquide (Villard et Jarry)⁽³⁶⁵⁾.

à 5 ^{mm} , 1	— 56° 7
1 ^{mm}	— 79°
5 ^{mm}	— 125°

Anhydride carbonique gazeux. — Gaz incolore, liquéfiable sous une forte pression et à une basse température (voir ci-dessus). Sa densité, rapportée à l'air, est de 1,5241 (Regnault)⁽³⁶⁶⁾; de 1,52909 (Lord Rayleigh)⁽³⁶⁷⁾ et de 22 par rapport à l'hydrogène; 1 lit. de gaz carbonique à 0° et sous 760^{mm}, pèse 1^{gr},977414. Sa densité étant élevée, on peut le verser d'un vase dans un autre comme un liquide, et, pour la même raison, il s'accumule dans les parties les plus basses des mines, des puits, des sources où il s'est dégagé. Sa densité n'est pas proportionnelle à la pression, si ce n'est entre des limites rapprochées. Le coefficient de dilatation entre 0° et 100° est 0,003719 (Regnault)⁽³⁶⁶⁾; 0,00566087 (Magnus). D'après Amagat⁽³⁶⁸⁾, par rapport au coefficient de dilatation de l'air 0,00567, celui du gaz carbonique serait :

à 0°	0,003724	à 150°	0,005690
50°	0,003704	200°	0,005687
100°	0,003695		0,005682

La loi de Mariotte ne s'applique à ce gaz que sous de faibles pressions, comme celle d'un tiers d'atmosphère, et aux environs de 100° [Amagat⁽³⁷⁰⁾, Blaserna, Mascart, Roth⁽³⁷¹⁻³⁷³⁾]. Le coefficient de détente de l'acide carbonique reste constant depuis 1 jusqu'à 5 atmosphères (Cazin)⁽³⁷⁴⁾.

Son pouvoir réfringent est de 1,526 (Dulong). A 21° et jusqu'à 19 atmosphères, l'indice de réfraction n du gaz carbonique pour la raie D est fourni par la relation $n - 1 = 0,000540 p (1 + 0,0076 p + 0,000005 p^3)$, p étant la pression en mètres de mercure. L'indice à 0° et sous 760^{mm} est de 1,000448, valeur plus faible que celle donnée par Mascart (1,000454) et se rapprochant de celle fournie par Dulong (1,000449). (J. Chappuis et C. Rivière)⁽³⁷⁵⁾. Le pouvoir dispersif de l'anhydride carbonique a été étudié par Croullebois⁽³⁷⁶⁾, son spectre lumineux par Wüllner⁽³⁷⁷⁾.

La chaleur spécifique de l'acide carbonique, aux très hautes températures, a été étudiée par Mallard et Le Chatelier, Berthelot et Vieille⁽³⁷⁸⁻³⁷⁹⁾.

Le gaz carbonique est soluble dans l'eau et l'alcool. L'eau en dissout environ 1 vol. à la température ordinaire; les coefficients d'absorption du gaz carbonique, c'est-à-dire les volumes réduits à 0° et sous 760^{mm}

⁽³⁶⁵⁾ VILLARD ET JARRY. C. R. 120-1413-1895. — ⁽³⁶⁶⁾ REGNAULT. Jahresb. 155-1847; 89-1863. — ⁽³⁶⁷⁾ LORD RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 62-204-1899. — ⁽³⁶⁸⁾ AMAGAT. C. R. 68-1170-1869; 73-185-1871. — ⁽³⁶⁹⁾ JOLY. An. Ph. Chem. Pogg. Jubelband, 82-1874. — ⁽³⁷⁰⁾ AMAGAT. C. R. 73-185-1871; 90-995-1880; 93-506-1881. — ⁽³⁷¹⁾ BLASERNA. C. R. 69-152-1869. — ⁽³⁷²⁾ MASCART. C. R. 78-617-1874. — ⁽³⁷³⁾ ROTH. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-44-1-1880. — ⁽³⁷⁴⁾ CAZIN. An. Ch. Ph. (4)-20-271-1870. — ⁽³⁷⁵⁾ J. CHAPPUIS ET C. RIVIÈRE. C. R. 103-37-1886. — ⁽³⁷⁶⁾ CROULLEBOIS. C. R. 67-692-1868; An. Ch. Ph. (4)-20-136-177-1870. — ⁽³⁷⁷⁾ WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 144-481-1871. — ⁽³⁷⁸⁾ MALLARD ET LE CHATELIER. C. R. 93-1014-1881; B. Soc. Ch. (2)-39-271-1883. — ⁽³⁷⁹⁾ BERTHELOT ET VIEILLE. B. Soc. Ch. (2)-41-566-1884. —

qu'un volume d'eau dissout sous la pression normale aux diverses températures, sont : (Bunsen) (380)

	Eau.	Alcool.
à 0°	1,7977	4,5295
5°	1,4497	5,8908
10°	1,1847	5,5140
15°	1,0020	5,1995
20°	0,9014	2,9465

L'eau dissout sensiblement le même volume, quelle que soit la densité du gaz, et, par suite, le poids de gaz absorbé s'accroît à peu près proportionnellement à la pression; mais cette loi n'est pas rigoureuse, le volume de gaz carbonique ne variant pas régulièrement en raison inverse de la pression (Regnault). Sous une pression donnée, le volume de gaz absorbé diminue à mesure que la température augmente.

D'après Henry et Dalton, à température égale, les coefficients d'absorption sont en raison directe des pressions et l'on aurait pour des pressions P_1 et P_{1+n} auxquelles correspondent les deux coefficients A_1 et A_{1+n} :

$$\frac{A_{1+n}}{A_1} - \frac{P_{1+n}}{P_1} = 0$$

De Khanikoff et Louguinine (381) ont trouvé, au contraire, que cette différence n'était jamais nulle et qu'elle croissait régulièrement avec l'augmentation de pression. A l'ébullition, tout le gaz s'échappe; de là provient la décomposition des solutions de bicarbonates terreux avec départ de gaz carbonique et dépôt du carbonate correspondant insoluble.

Sous de fortes pressions, la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau est soumise aux règles suivantes : 1° à température constante, le coefficient de saturation, c'est-à-dire la quantité de gaz, en centimètres cubes à 0° et sous 760^{mm}, que dissout 1 cent. cube d'eau croit beaucoup moins vite que la pression, mais en tendant vers une certaine limite; 2° à pression constante, ce coefficient augmente lorsque la température s'abaisse.

On trouve, en effet, les chiffres suivants : (Wroblewski) (382).

Pression	1 ^{atm}	5 ^{atm}	10 ^{atm}	20 ^{atm}	50 ^{atm}
Coefficient de saturation. { à 0°	1,797	8,65	16,05	26,65	53,74
{ à 12°, 4.	1,086	5,15	9,65	17,11	23,25

La solubilité du gaz carbonique dans l'alcool a été étudiée par A. Blümcke, O. Müller (383-384); dans le chloroforme par Woukoloff (385); dans le pétrole par St-Guiwascz et Al. Walfiscz (386). L'absorption du gaz carbonique par l'acide sulfurique a été étudiée par Rogers, Noak (387-388).

Le coefficient d'absorption du gaz carbonique dans une solution de

(380) BUNSEN. Méthodes gazomét. 1858. — (381) DE KHANIKOFF ET LOUGUININE. An. Ch. Ph. (4-41-412-1867. — (382) WROBLEWSKI. C. R. 94-1355-1882. — (383) A. BLÜMCKE. Jahresh. 79-1887; An. Ph. Chem. Pogg. 2-30-243-1887. — (384) O. MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 2-37-24-1889. — (385) WOUKOLOFF. C. R. 109-62-1889. — (386) SAINT-GUIWASCZ ET AL. WALFISZ. Jahresh. 99-1887; Z. ph. Chem. 4-70-1888. — (387) ROGERS. Jahresh. 354-1847. — (388) NOAK.

chlorure de sodium à 15 pour 100, de phosphate et de carbonate de sodium, est deux fois plus faible que dans l'eau (Fernet)⁽³⁸⁹⁾. Pour l'absorption par les solutions de sulfate de calcium ou de magnésium et par les autres solutions salines, voir Buchanan, Setchéhoff⁽³⁹⁰⁻³⁹¹⁾.

La rapidité de la diffusion du gaz carbonique dans un tube capillaire, comparée à celle de l'oxygène est de 0,72. Graham⁽³⁹²⁾ a étudié la diffusion de ce gaz. Le gaz carbonique ne se diffuse pas à travers le platine au rouge (Sainte-Claire Deville)⁽³⁹³⁾; il se diffuse à travers le gypse au rouge, s'il est sec. [Matteucci, Brimmeyer⁽³⁹⁴⁻³⁹⁶⁾]. Coefficient de diffusion du gaz carbonique à travers l'eau : 1,4; à travers l'alcool : 2,7 pour 24 heures et par centimètre cube [Stephan⁽³⁹⁶⁾, Obermayer, Waitz, Hüfner, Winkelmann⁽³⁹⁷⁻⁴⁰⁰⁾]. Pour le coefficient de frottement, voir O. E. Meyer, Wiedemann, O. Schumann, Hollmann, Pagliani et Battelli⁽⁴⁰¹⁻⁴⁰⁶⁾.

L'absorption des rayons solaires par le gaz carbonique a été étudiée par Lecher⁽⁴⁰⁶⁾; l'absorption des rayons calorifiques, par Keeler, Röntgen⁽⁴⁰⁷⁻⁴⁰⁸⁾.

La résistance électrique a été mesurée par Villari⁽⁴⁰⁹⁾; la constante diélectrique par Boltzmann, Klemencic⁽⁴¹⁰⁻⁴¹¹⁾; la rotation électromagnétique du plan de polarisation, par H. Becquerel⁽⁴¹²⁾. Voir aussi Walker sur la constitution des solutions aqueuses, Bigelow sur l'influence de l'acide carbonique sur la conductibilité des électrolytes⁽⁴¹³⁻⁴¹⁴⁾.

La conductibilité pour le son a été déterminée par C. Bender⁽⁴¹⁵⁾; et la conductibilité pour la chaleur par Winkelmann, Grätz⁽⁴¹⁶⁻⁴¹⁷⁾.

Chaleur spécifique à pression constante (Regnault)⁽⁴¹⁸⁾.

Entre - 30 et + 10°	0,18427
— + 10 et + 100°	0,20246
— + 10 et + 200°	0,21692

Voir aussi Jamin et Richard, Röntgen, Amagat, Wüllner, Müller⁽⁴¹⁹⁻⁴²³⁾.

Jahresb. 334-1847. — ⁽³⁸⁹⁾ FERNET. An. Ch. Ph. (3)-47-560-1856. — ⁽³⁹⁰⁾ J. BUCHANAN. Jahresb. 43-1874; Proc. Roy. Soc. 22-192-483-1874. — ⁽³⁹¹⁾ SETCHÉHOFF. B. Soc. Ch. (2)-46-821-1886; An. Ch. Ph. (6)-25-226-1892. — ⁽³⁹²⁾ GRAHAM. Jahresb 19-1863; Ph. Mag. (4)-26-409-1863; Proc. Roy. Soc. 12-611-1863; Chem. N. 8-79-91-1863; C. R. 57-181-1863; An. Ph. Chem. Pogg. 120-415-1863; An. Ch. Ph. (4)-1-154-1864; J. prakt. Chem. 2-350. — ⁽³⁹³⁾ DEVILLE. C. R. 56-977-1863. — ⁽³⁹⁴⁾ MATTEUCCI. C. R. 57-251-1863. — ⁽³⁹⁶⁾ BRIMMEYER. Jahresb. 21-1857. — ⁽³⁹⁶⁾ STEPHAN. Jahresb. 46-1878. — ⁽³⁹⁷⁾ OBERMAYER. Jahresb. 64-1880. — ⁽³⁹⁸⁾ WAITZ. Jahresb. 81-1882; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-17-201-1882. — ⁽³⁹⁸⁾ HÜFNER. Jahresb. 84-1882; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-16-253-1882. — ⁽⁴⁰⁰⁾ WINKELMANN. Jahresb. 158-1884; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-22-1-1884. — ⁽⁴⁰¹⁾ O. E. MEYER. Jahresb. 45-1874; An. Ph. Chem. Pogg. 143-14-1871. — ⁽⁴⁰⁸⁾ WIEDEMANN. Jahresb. 75-1878. — ⁽⁴⁰³⁾ O. SCHUMANN. Jahresb. 87-1884; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-23-353-1884. — ⁽⁴⁰⁴⁾ HOLLMANN. Jahresb. 85-1886. — ⁽⁴⁰⁵⁾ PAGLIANI ET BATTELLI. Jahresb. 113-1886; An. Ph. Chem. Pogg. (2) Beibl. 10-81-1886. — ⁽⁴⁰⁶⁾ LECHER. Jahresb. 125-1881; 114-1882; An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-82-831. — ⁽⁴⁰⁷⁾ KEELER. Jahresb. 166-1884. — ⁽⁴⁰⁸⁾ RÖNTGEN. Jahresb. 167-1884; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-23-1-259-1884. — ⁽⁴⁰⁹⁾ VILLARI. Jahresb. 106-1872. — ⁽⁴¹⁰⁾ BOLTZMANN. Jahresb. 143-1874. — ⁽⁴¹¹⁾ KLEMENCIC. Jahresb. 226-1885. — ⁽⁴¹²⁾ H. BECQUEREL. C. R. 90-1407-1880. — ⁽⁴¹³⁾ WALKER. J. Chem. Soc. 83-182-1903. — ⁽⁴¹⁴⁾ BIGELOW. Phys. Chem. 7 n° 5-327-1903. — ⁽⁴¹⁵⁾ C. BENDER. Ber. Chem. Gesell. 665-1875; Jahresb. 7-1875. — ⁽⁴¹⁶⁾ WINKELMANN. Jahresb. 78-1876; 98-1877; 76-1878; 116-1883. — ⁽⁴¹⁷⁾ GRÄTZ. Jahresb. 1099-1881; 116-1883; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-14-252-1881. — ⁽⁴¹⁸⁾ REGNAULT. C. R. 36-676-1853. — ⁽⁴¹⁹⁾ JAMIN ET RICHARD. C. R. 71-356-1870. — ⁽⁴²⁰⁾ RÖNTGEN. Jahresb. 56-1875;

La chaleur de volatilisation a été déterminée par Regnault⁽⁴²⁴⁾; la chaleur d'absorption, par Chappuis⁽⁴²⁵⁾; la capacité calorifique, par Berthelot et Vieille⁽⁴²⁶⁾.

Thermochimie. — La chaleur de vaporisation moléculaire a été déterminée par Mathias^(426 a). Elle est :

à 0°.	= 2470 ^{cal}
à 15°.6.	= 1770 ^{cal}

Chaleur de formation (Berthelot et Petit)^(426 b) :

C diamant + O ² = CO ² gaz	+ 94 310 ^{cal}
— + O ² = CO ² dissous	+ 99 910 ^{cal}
C graphite + O ² = CO ² gaz	+ 94 810 ^{cal}
— + O ² = CO ² dissous	+ 100 410 ^{cal}
C amorphe + O ² = CO ² gaz	+ 97 650 ^{cal}
— + O ² = CO ² dissous	+ 103 250 ^{cal}

Chaleur de dissolution de CO² dans l'eau + 5600^{cal} (Berthelot)^(426 c) :

Hydrate : CO² + 6 H²O liq. = cristaux + 15 000^{cal} (Villard)^(426 d).

Neutralisation (Berthelot)^(426 e) :

CO ² dissous + (Na OH + 110 H ² O) + 11 100 ^{cal}	} 20 ^{cal} , 500.
— + 2 ^c (Na OH + 110 H ² O) + 9 400 ^{cal}	

Formation de CO² en partant de CO (Berthelot et Vieille) :

Température ordinaire	+ 68 300 ^{cal}
Vers 3000°.	+ 37 000 ^{cal}
Vers 4500°.	+ 28 000 ^{cal}

Propriétés chimiques. — Le gaz carbonique, passant dans un tube rempli de fragments de porcelaine et porté à 1300°, est dissocié (Sainte-Claire Deville)⁽⁴²⁸⁾. D'après Mallard et Le Chatelier⁽⁴²⁹⁾, ce phénomène ne devient sensible qu'au-dessus de 1800°.

L'acide carbonique, traversé par une série d'étincelles d'induction, se décompose rapidement. Cette décomposition ne dépasse pas un certain terme, mais elle ne tend vers aucune limite fixe (Berthelot)⁽⁴³⁰⁾. Suivant Dixon et Lowe⁽⁴³¹⁾, cette décomposition, pour l'acide carbonique rigoureusement sec, peut atteindre un maximum de 45 pour 100, pour une pression de 100 millimètres. La décomposition est d'autant plus forte que l'étincelle est plus courte et la pression plus faible [Pflücker, Buff et W. Hofmann, Jean, P. et A. Thénard, Collie, Losanitsch et Jovitschitsch^(432 à 437)].

An. Ph. Chem. Pogg. 148-580-1873. — ⁽⁴²¹⁾ AMAGAT. C. R. 77-325-1873. — ⁽⁴²²⁾ WÖLLNER. Jahresh. 75-1878; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-4-321-1878. — ⁽⁴²³⁾ MÜLLER. Jahresh. 157-1885; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-18-94-1883. — ⁽⁴²⁴⁾ REGNAULT. Jahresh. 66-1871. — ⁽⁴²⁵⁾ CHAPPUIS. Jahresh. 143-1883. — ⁽⁴²⁶⁾ BERTHELOT et VIEILLE. C. R. 98-770-852. — ^(426 a) MATHIAS. Ann. ch. ph. (6)-21-150-1890. — ^(426 b) BERTHELOT et PETIT. Ann. ch. ph. (6)-18-40-1889. — ^(426 c) BERTHELOT. Ann. ch. ph. (4)-20-470-1873. — ^(426 d) VILLARD. C. R. 119-368-1894. — ⁽⁴²⁷⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-710-1873. — ⁽⁴²⁸⁾ DEVILLE. C. R. 56-195-729-1865; 60-317-1865. — ⁽⁴²⁹⁾ MALLARD et LE CHATELIER. C. R. 93-1076-1881. — ⁽⁴³⁰⁾ BERTHELOT. C. R. 68-1035-1107-1636. — ⁽⁴³¹⁾ DIXON et LOWE. J. Chem. Soc. 47-571-1885. — ⁽⁴³²⁾ PFLÜCKER. Jahresh. 23-1858; An. Ph. Chem. Pogg. 105-67-1858. — ⁽⁴³³⁾ BUFF et W. HOFMANN. Jahresh. 26-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860. — ⁽⁴³⁴⁾ JEAN. C. R. 76-4015-1082-1203-1873. — ⁽⁴³⁵⁾ P.

Sous l'influence de l'effluve électrique, le même gaz se décompose partiellement (4 à 8 pour 100) en oxyde de carbone et oxygène fortement ozonisé (A. Thénard)⁽⁴³⁸⁾. Ces études ont été reprises par Berthelot, Chappuis et Hautefeuille⁽⁴³⁹⁻⁴⁴⁰⁾.

Le gaz carbonique, jusqu'à 900°, n'est pas réduit par l'hydrogène (Naumann et Pistor)⁽⁴⁴¹⁾. Suivant Dixon⁽⁴⁴²⁾, l'hydrogène réduit l'acide carbonique au contact du platine chauffé au rouge; la réaction serait limitée, mais deviendrait complète si l'on absorbe l'eau au fur et à mesure de sa production [Deville et Troost, Boudouard, Collie⁽⁴⁴³⁻⁴⁴³⁾].

L'anhydride carbonique n'est pas inflammable et n'entretient pas la combustion.

Le soufre bouillant est sans action sur l'acide carbonique; mais un mélange de ce gaz et de vapeur de soufre passant dans un tube au rouge, subit une réaction très faible; il se forme 2 volumes d'oxysulfure de carbone, 1 volume d'oxyde de carbone et 1/2 volume de gaz sulfureux pour 100 volumes de gaz (Berthelot)⁽⁴⁴⁶⁾. Le phosphore et le bore, en présence d'un alcali, agissant au rouge, enlèvent tout l'oxygène de l'anhydride carbonique. Au rouge sombre, le bore pur réduit le gaz carbonique avec incandescence (Moissan)^(470 a). Le carbone, à la même température, s'empare de la moitié de l'oxygène en formant de l'oxyde de carbone.

Le potassium et le sodium, chauffés au rouge dans l'acide carbonique sec, le décomposent et brûlent en formant un dépôt de charbon mélangé de carbonate alcalin. Le gaz carbonique, agissant sur l'amalgame de potassium à 2 pour 100 à la température d'ébullition du mercure, donne naissance à de l'acide oxalique; ce dernier corps se forme en moindre proportion si l'on remplace le potassium par du sodium (Drechsel)⁽⁴⁴⁷⁾. Le calcium, au rouge sombre, réduit l'anhydride carbonique avec formation de carbure de calcium et de chaux vive (Moissan)^(447 a). De même le magnésium chauffé donne un dépôt de carbone (Winkler)⁽⁴⁴⁸⁾. En présence de l'eau, avec les amalgames alcalins, on obtient de l'acide formique [Lieben, Kippenberger, Bach⁽⁴⁴⁹⁻⁴⁵¹⁾].

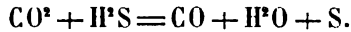
Le fer au rouge s'empare aussi de la moitié de l'oxygène du gaz carbonique en donnant de l'oxyde de carbone (Thénard) et du protoxyde de fer cristallin (Tissandier)⁽⁴⁵²⁾. Le zinc, le cuivre et le nickel agissent de la même manière, dans certaines limites [Lautemann, Perrot, Bell⁽⁴⁵³⁻⁴⁵⁵⁾].

et A. THÉNARD. C. R. **76**-517-983-1048. — ⁽⁴³⁶⁾ COLLIE. J. Chem. Soc. **79**-1065-1901. — ⁽⁴³⁷⁾ LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. **30**-155-1897. — ⁽⁴³⁸⁾ A. THÉNARD. C. R. **74**-1280-1872; **75**-118. — ⁽⁴³⁹⁾ BERTHELOT. Essais de mécanique chimique. **2**-577. — ⁽⁴⁴⁰⁾ CHAPPUIS et HAUTEFEUILLE. C. R. **91**-228-817. — ⁽⁴⁴¹⁾ NAUMANN et PISTOR. Ber. Chem. Gesell. **18**-2724-1885. — ⁽⁴⁴²⁾ DIXON. J. Chem. Soc. **49**-94-1886. — ⁽⁴⁴³⁾ DEVILLE et TROOST. **56**-977-1863. — ⁽⁴⁴⁴⁾ BOUDOUARD. B. Soc. Ch. (3)-**25**-484-1901. — ⁽⁴⁴⁵⁾ COLLIE. J. Chem. Soc. **79**-1065-1901. — ⁽⁴⁴⁶⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-**40**-562-1885. — ⁽⁴⁴⁷⁾ DRECHSEL. Z. Chem. (nouvelle série) **4**-120-1868; J. Chem. Soc. (2)-**6**-121-1868. — ^(447 a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-**18**-508-1899. — ⁽⁴⁴⁸⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. **23**-2642-1890. — ⁽⁴⁴⁹⁾ LIEBEN. Monatsch. Chem. **16**-211; **18**-582. — ⁽⁴⁵⁰⁾ KIPPENBERGER. Chem. Zeit. **19**-1269-1894. — ⁽⁴⁵¹⁾ BACH. C. R. **126**-479-1898. — ⁽⁴⁵²⁾ TISSANDIER. C. R. **74**-551-1872. — ⁽⁴⁵³⁾ LAUTEMANN. Jahreshb. **59**7-1858; **68**-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-501-1859; **113**-258-1860. — ⁽⁴⁵⁴⁾ PERROT. C. R. **48**-55-1859. — ⁽⁴⁵⁵⁾ L. BELL. Chem. N. **23**-258-267-1871; Jahreshb. **265**-

L'anhydride carbonique est également susceptible de s'unir aux hydrures alcalins pour donner naissance à un formiate $\text{CO}^2 + \text{KH} = \text{CHKO}^2$ (Moissan) ⁽⁴⁵⁶⁾; la réaction commence vers 15° . Si l'on opère avec de l'anhydride carbonique gazeux absolument sec, la réaction ne se produit pas, même entre les limites de température de -85° à $+54^\circ$; mais dans cet intervalle, la trace d'eau correspondant à la tension de vapeur de la glace à -85° suffit pour déterminer la réaction grâce à la chaleur qu'elle dégage par décomposition violente d'une petite quantité d'hydrure alcalin; une fois amorcée, la réaction continue jusqu'à ce qu'elle soit totale.

Le gaz carbonique, en solution dans l'eau, est réduit à l'état d'aldéhyde formique par le palladium hydrogéné (Bach) ⁽⁴⁵¹⁾.

Un mélange à volumes égaux d'anhydride carbonique et d'hydrogène sulfuré, passant à travers un tube chauffé au rouge, donne la réaction (Köhler) ⁽⁴⁵⁷⁾.



Le gaz carbonique, mélangé de sulfure de carbone, fournit, en passant sur du cuivre au rouge, de l'oxyde de carbone (Eiloart) ⁽⁴⁵⁸⁾.

L'anhydride carbonique est sans action sur les bases alcalines ou alcalino-terreuses anhydres ou à l'état d'hydrates définis [Kolb, Scheibler ⁽⁴⁵⁹⁻⁴⁶⁰⁾, Frésenius, Kreusler, Finkener, Hayer ⁽⁴⁶¹⁻⁴⁶⁴⁾]. Cependant la chaux vive convenablement préparée, chauffée à la température de ramollissement du verre et soumise de suite à l'action du gaz carbonique sec, est portée à l'incandescence en formant un mélange dont la composition se rapproche de la formule $2\text{CaO}, \text{CO}^2$ (Raoult) ⁽⁴⁶⁵⁾.

À l'état de dissolution, les bases solubles absorbent le gaz carbonique en donnant naissance à des carbonates solubles pour les bases alcalines, insolubles pour les bases alcalino-terreuses; un excès d'acide carbonique est susceptible de redissoudre ces derniers précipités en formant des bicarbonates solubles.

L'oxyde d'étain, le chlorure ferreux, la poudre de zinc réduisent aussi le gaz carbonique à l'état d'oxyde de carbone [Wagner, Noak, Ludwig ^(466 à 468)]. En présence d'un peu d'eau et d'un mélange de sulfate ferreux et de phosphate de sodium, le gaz carbonique est ramené peu à peu à l'état d'oxyde de carbone (Horsford) ⁽⁴⁶⁹⁾.

L'anhydride carbonique sec n'a pas d'action sur le papier de tournesol; en dissolution dans l'eau, il colore le tournesol en rouge vineux ou en rouge pelure d'oignon si la solution est saturée sous une forte pression.

1871. — ⁽⁴⁵⁶⁾ MOISSAN. C. R. **134**-261-1902; **136**-723-1905. — ⁽⁴⁵⁷⁾ KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. **4**1-205-1878. — ⁽⁴⁵⁸⁾ EILOART. Chem. N. **52**-183-1885; Jahresb. 456-1885. — ⁽⁴⁵⁹⁾ KOLB. C. R. **64**-861-1867. — ⁽⁴⁶⁰⁾ SCHEIBLER. Ber. Chem. Gesell. **19**-1973-1886. — ⁽⁴⁶¹⁾ FRÉSENIUS. Z. anal. Chem. **5**-87; Jahresb. 784-1866. — ⁽⁴⁶²⁾ KREUSLER. Z. anal. Chem. **5**-216; Jahresb. 815-1866. — ⁽⁴⁶³⁾ FINKENER. Ber. Chem. Gesell. **19**-2958-1886; Jahresb. 394-1886. — ⁽⁴⁶⁴⁾ HAYER. Ber. Chem. Gesell. **19**-5222-1886; Jahresb. 394-1886. — ⁽⁴⁶⁵⁾ RAOULT. C. R. **92**-189-1110-1457-1881. — ⁽⁴⁶⁶⁾ WAGNER. Jahresb. 250-1054-1879. — ⁽⁴⁶⁷⁾ NOAK. Jahresb. 351-1883. — ⁽⁴⁶⁸⁾ LUDWIG. Jahresb. 351-1885. — ⁽⁴⁶⁹⁾ HORSFORD. Ber. Chem. Gesell. **6**-1590-

Quelque temps après, l'acide carbonique se dégage et la couleur bleue du tournesol reparaît. Le gaz carbonique peut, dans certains cas, déplacer des acides beaucoup plus énergiques : phosphorique, acétique, chromique. Les acétates de baryum, de zinc, de plomb précipitent du carbonate par saturation avec du gaz carbonique; le chromate jaune, en solution, est transformé en bichromate; le borax, le phosphate de sodium, le phosphate sodico-ammonique, l'acétate de sodium sont plus ou moins attaqués.

La solution du sel de Seignette, traitée par le gaz carbonique, précipite de la crème de tartre (Mohr)⁽⁴⁷⁰⁾; le chlorure de plomb, soumis à l'action du gaz carbonique sous pression, perd du chlore (Spring)⁽⁴⁷¹⁾. Deux volumes de gaz ammoniac s'unissent à un volume de gaz carbonique pour former du carbamate d'ammonium [Gay-Lussac, Davy, Rose^(472 a), Divers^(472 b)]. Avec l'ammoniac sec au rouge, il se produit de l'urée (W. G. Mixer)⁽⁴⁷³⁾; mais Hughes et Soddy⁽⁴⁷⁴⁾ contestent ce fait.

Avec le potassammonium et le sodammonium, l'anhydride carbonique donne à froid (— 60°) le carbamate alcalin, avec mise en liberté d'hydrogène. A une température moins basse, il y a formation simultanée de formiate, aux dépens de l'hydrogène fourni par la précédente réaction (E. Rengade)^(474 a). L'anhydride carbonique, agissant sur l'amidure de sodium AzH^2Na , donne naissance à du carbamate acide d'ammonium et surtout à de la cyanamide (Beilstein et Geuther)⁽⁴⁷⁵⁾; avec le phosphure d'hydrogène PH^3 sous forte pression, il se fait un produit de décomposition (Cailletet et Bordet)⁽⁴⁷⁵⁾. Le silicium cristallisé, le fluorure de silicium, les carbures d'hydrogène, le chlore n'agissent pas sur le gaz carbonique [Gore, Lucion⁽⁴⁷⁶⁻⁴⁷⁷⁾, Dewar⁽⁴⁷⁸⁾]. Le silicium amorphe réduit le gaz carbonique avec formation d'oxyde de carbone entre 800° et 1000° (Vigouroux)^(477 a).

Le pouvoir inversif de l'acide carbonique sur les hydrates de carbone, a été étudié par Bachet et Savalle, Baswitz⁽⁴⁷⁹⁻⁴⁸⁰⁾.

Enfin, l'anhydride carbonique est absorbé par le sérum sanguin et cette absorption dépend de la température et de la pression [Setschenoff⁽⁴⁸¹⁾, Meyer⁽⁴⁸²⁾].

L'anhydride carbonique est également susceptible de se fixer sur un certain nombre de composés organiques incomplets pour donner des corps à fonctions acides. On peut même, sous l'influence de certains agents, tels que le chlorure d'aluminium, l'introduire dans la molécule

1873. — ⁽⁴⁷⁰⁾ MOHR. An. Chem. Pharm. Lieb. **185-286-1877**. — ⁽⁴⁷¹⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. **18-344-1885**. — ⁽⁴⁷²⁾ BEILSTEIN et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **108-88-1858**; J. prakt. Chem. **76-113**. — ^(472 a) ROSE. An. Chem. Ph. Lieb. **30-47-1839**. — ^(472 b) DIVERS. Jahresb. **260-1870**. — ⁽⁴⁷³⁾ W. G. MIXER. Am. Chem. J. **4-35**; Jahresb. **381-1882**. — ⁽⁴⁷⁴⁾ HUGHES et SODDY. Chem. N. **69-158-1894**. — ^(474 a) E. RENGADE. C. R. **138-629-1904**. — ⁽⁴⁷⁵⁾ CAILLETET et BORDET. C. R. **95-58-1882**. — ⁽⁴⁷⁶⁾ GORE. Chem. N. **50-124-1884**; Jahresb. **367-1884**. — ⁽⁴⁷⁷⁾ LUCION. Chem. Centr. Bl. **180-1889**. — ^(477 a) VIGOUROUX. An. Ch. Ph. (7) **12-46-1897**. — ⁽⁴⁷⁸⁾ DEWAR. Proc. Roy. Soc. **30-538-1880**; Jahresb. **45-1880**. — ⁽⁴⁷⁹⁾ BACHET et SAVALLE. Jahresb. **1154-1878**. — ⁽⁴⁸⁰⁾ BASWITZ. Ber. Chem. Gesell. **11-1445-1878**; Jahresb. **1155-1878**. — ⁽⁴⁸¹⁾ SETSCHENOFF. B. Soc. Ch. **28-151-1877**; **29-370-1878**. — ⁽⁴⁸²⁾ MEYER. An. Ph. Chem. Pogg. **102-290-1857**; Jahresb. **549-1857**. — ^(482 a) MOISSAN. An. Sc. nat. (6) **5-**

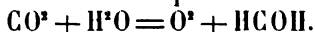
des carbures benzéniques de manière à les transformer en acides correspondants. C'est ainsi que le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, fixe le gaz carbonique en donnant de l'acide benzoïque (Friedel).

Propriétés physiologiques. — L'anhydride carbonique est irrespirable; mais son action sur l'économie animale est bien différente de celle de l'oxyde de carbone; il n'est pas toxique. Notre organisme, notamment nos poumons, en renferme constamment, mais sa présence en trop grande quantité empêche le sang veineux de se transformer en sang artériel. La dose dangereuse de ce gaz est d'ailleurs encore discutée; mais il est cependant établi que ce n'est pas seulement le défaut d'oxygène dans une atmosphère contenant du gaz carbonique qui provoque l'asphyxie.

Le gaz carbonique produit sur la peau une sensation de chaleur et peut pénétrer dans l'économie, non seulement par les voies respiratoires, mais aussi par la peau. Aussi a-t-on cherché à tirer parti de l'action stimulante de ce gaz en l'administrant en bains ou en douches gazeuses; mais il convient d'agir avec circonspection pour éviter les accidents. Rappelons notamment les asphyxies causées par le gaz carbonique émis en grande quantité par les fours à chaux et les cuves à fermentation.

Les animaux et les plantes (Garreau) dans l'acte de la respiration émettent de l'acide carbonique (Corenwinder, Borodin, Mayer). Cette émission, pour les plantes, est comparable à la respiration des animaux inférieurs (P.-P. Deherain et H. Moissan^(482 b)); elle n'est point directement liée à l'absorption de l'oxygène (Moissan)^(482 a).

Dans le règne végétal, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne, l'acide carbonique joue un rôle inverse. Il est absorbé par les parties vertes des plantes sous l'action de la lumière solaire et en présence de l'humidité, il se produit la décomposition suivante :



L'oxygène est rejeté dans l'atmosphère et l'aldéhyde formique produite, par suite des oxydations, réductions, condensations plus ou moins profondes qu'elle subit dans les tissus végétaux, donne naissance aux différents hydrates de carbone qu'on retrouve dans les plantes.

Dans l'obscurité, cette décomposition n'a pas lieu et il y a, au contraire, exhalaison lente de gaz carbonique par suite de la respiration végétale. Mais ce phénomène est loin d'offrir l'intensité de l'assimilation qui est une des causes principales de la constance de la composition de l'air.

Caractères et analyse. — Le gaz carbonique peut être reconnu qualitativement en se basant sur les caractères suivants :

Il est incombustible, éteint les corps enflammés, présente des propriétés acides peu énergiques et rougit faiblement le tournesol, possède une saveur acide, est un peu soluble dans l'eau, absorbable en abondance par les solutions alcalines, trouble l'eau de baryte et l'eau de chaux en

56-1879. — ^(482 b) P. P. DEHERAIN et MOISSAN. *AN. SC. N.* (5)-19-1874 et *C. R.* 78-1112-1874. — ^(482 c) MOISSAN. *C. R.* 135-924-1902. — ⁽⁴⁸³⁾ NOEL. *B. Soc. Ch.* (2)-8-450-1867. — ⁽⁴⁸⁴⁾ Pic-

donnant les carbonates insolubles correspondants. Le carbonate de chaux est soluble dans un excès de gaz carbonique.

Le dosage du gaz carbonique, dans un mélange, s'effectue au moyen de la potasse humectée d'eau; cette dernière absorbe en même temps la vapeur d'eau; aussi, pour rendre les mesures comparables, il faut avoir fait la lecture du volume primitif sur un gaz préalablement desséché.

On peut doser, par ce procédé, l'anhydride carbonique en présence des gaz suivants : hydrogène, oxygène, azote, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, ammoniac et ammoniacs composés (ces derniers en présence de la potasse solide seulement), oxyde de carbone, carbures d'hydrogène. S'il se trouve en même temps des gaz acides très solubles : acides chlorhydrique, bromhydrique, etc., on les élimine d'avance au moyen d'une très petite quantité d'eau qui n'absorbe qu'une proportion insignifiante d'anhydride carbonique.

Après la combustion lente du charbon de bois en tube scellé en présence d'oxygène à 100°, Moissan a caractérisé l'anhydride carbonique en le solidifiant à l'extrémité du tube et en le séparant ensuite. Le gaz obtenu troublait l'eau de baryte (⁴⁸² c).

Composition. — Le carbone, en brûlant dans un volume donné d'oxygène, donne sensiblement un égal volume de gaz carbonique. La détermination du poids atomique du carbone fournit, en même temps, celui de l'acide carbonique; il renferme 12 de carbone et 52 d'oxygène; son poids moléculaire est 44 et sa formule correspond à 2 volumes. En effet

$$\frac{12 + 52}{2} \times 0,0695 = 1,5246.$$

On ne peut déterminer expérimentalement la densité de vapeur du carbone, mais la composition de l'anhydride carbonique fait supposer que sa densité est 0,8468 qui est le double de la différence entre la densité de l'acide carbonique et celle de l'oxygène. L'anhydride carbonique renfermant son propre volume d'oxygène, on doit admettre qu'il contient la moitié seulement de son volume de vapeur de carbone et qu'il y a contraction du tiers, ainsi que le veut la loi de Gay-Lussac.

Applications et industrie. — On a vu, au paragraphe *Préparation*, l'énumération des sources industrielles d'anhydride carbonique, fours à chaux, combustion complète du charbon, action de l'acide sulfurique sur le calcaire, captation du gaz carbonique dégagé par les fentes des terrains volcaniques, par les fermentations, etc. Le gaz carbonique, ainsi obtenu, est employé à différents usages.

Il sert à préparer les carbonates de sodium, de plomb (procédé de Clichy) et les bicarbonates alcalins. Pour ces derniers, on se sert à Vichy

VER. C. R. 100-329-1885. — (⁴⁸⁵) COUÉRE. J. Pharm. 26-121-1840. — (⁴⁸⁶) BUNSEN. AU Chem. Pharm. Lieb. 93-20-1855; Jahresh. 278-1855. — (⁴⁸⁷) DE KRANKOFF et V. LOUGUINE

du gaz dégagé par les eaux minérales ou le sol. On utilise aussi le gaz dégagé par les cuves de fermentation (Noël)⁽⁴⁸⁵⁾.

Le gaz carbonique est employé, en abondance, dans l'industrie sucrière pour précipiter la chaux après la défécation des jus; c'est un des agents principaux de la fabrication de la soude à l'ammoniaque (t. III, p. 459); il est utilisé pour la préparation des limonades et des eaux gazeuses artificielles.

Enfin, une partie de l'acide carbonique produit industriellement est transformée en acide carbonique liquide. Ce dernier sert dans les laboratoires, dans les brasseries et pour la fabrication des eaux gazeuses suivant certains procédés (Sparklets); on a essayé de l'utiliser comme force motrice (torpilles, pompes à incendie); on l'a employé pour obtenir la pression nécessaire au débit des pompes à bière et comme agent de réfrigération (machine à glace Linde), notamment en mélange avec le gaz sulfureux (Pictet)⁽⁴⁸⁴⁾.

Acide carbonique. — Par analogie avec les autres anhydrides d'acides, on a supposé que, parallèlement à l'anhydride carbonique CO_2 , il devait exister l'acide correspondant CO^2H^2 . On n'a pu isoler ce corps qui se décomposerait immédiatement en eau et anhydride carbonique; mais on peut admettre son existence dans la solution aqueuse de ce gaz. De plus, le mode de décomposition du gaz carbonique par les parties vertes des plantes est aussi un argument en faveur de l'existence de ce composé [Soubeiran, Couërbe, Bunsen, de Khanikoff et V. Louguinine, Naccari et Pagliani, Müller, Bach, Lieben, Berthelot^(485 à 489)].

L'acide carbonique hydraté colore la teinture de tournesol en rouge vineux à la pression atmosphérique [Malagutti⁽⁴⁹⁵⁾, Pflückiger⁽⁴⁹⁴⁾], il est décomposé par le magnésium avec dégagement d'hydrogène (Ballo, Kapell⁽⁴⁹⁵⁻⁴⁹⁶⁾), et il attaque le plomb (Müller, v. Knorre)⁽⁴⁹⁷⁻⁴⁹⁸⁾. L'acide carbonique, dissous dans l'eau, modifie son pouvoir dissolvant pour un grand nombre de substances [Lassaigne, Davy, Damour, K. Müller, Ballo, Bineau, Beketoff^(499 à 505)].

Hydrates d'acide carbonique. — Lorsque l'on comprime de l'anhydride carbonique dans un espace maintenu à 0°, en présence d'une petite quantité d'eau, en opérant la détente, le refroidissement produit une trace de matière solide pouvant servir de germe à une cristalli-

An. Ch. Ph. 4-44-412-1867. — ⁽⁴⁸⁸⁾ NACCARI ET PAGLIANI. Gazzet. ch. ital. 119-1880. — ⁽⁴⁸⁹⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 2-37-24-1889. — ⁽⁴⁹⁰⁾ BACH. Ar. Sc. ph. nat. 4-5-401-520. — ⁽⁴⁹¹⁾ LIEBEN. Monatsh. Chem. 19-555. — ⁽⁴⁹²⁾ BERTHELOT. C. R. 128-1566-1899; An. Ch. Ph. 7-20-57. — ⁽⁴⁹³⁾ MALAGUTTI. An. Ch. Ph. 37-206; J. prakt. Chem. 59-60-1855; An. Chem. Pharm. Lieb. 88-227-1855. — ⁽⁴⁹⁴⁾ PFLÜCKIGER. Jahresb. 1546-1884; Ar. Pharm. 5-22-605. — ⁽⁴⁹⁵⁾ BALLO. Ber. Chem. Gesell. 15-5005-1882. — ⁽⁴⁹⁶⁾ KAPPELL. Jahresb. 445-1887; An. Ph. Chem. Pogg. 5-25-448-1887. — ⁽⁴⁹⁷⁾ M. MÜLLER. Jahresb. 2524-1887; J. prakt. Chem. (2-36-517-1877. — ⁽⁴⁹⁸⁾ V. KNORRE. Jahresb. 2525-1887; Polyt. J. Dingler 266-220-1888. — ⁽⁴⁹⁹⁾ LASSAIGNE. Jahresb. 555-1847-48; J. prakt. Chem. 44-247-1848. — ⁽⁵⁰⁰⁾ DAVY. Jahresb. 48-1847. — ⁽⁵⁰¹⁾ DAMOUR. C. R. 44-561. — ⁽⁵⁰²⁾ K. MÜLLER. B. Soc. Ch. 2-43-578-1885. — ⁽⁵⁰³⁾ BALLO. Ber. Chem. Gesell. 17-6-1884; Jahresb. 1426-1884. — ⁽⁵⁰⁴⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (5)-51-290-1857.

sation nouvelle en comprimant de nouveau le gaz carbonique. Ce corps constitue un hydrate d'acide carbonique, stable à 0° sous 16 atmosphères, mais extrêmement dissociable dans les conditions ordinaires et répondant à la formule $\text{CO}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ suivant Wroblewski⁽⁵⁰⁶⁾ et $\text{CO}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ suivant Villard⁽⁵⁰⁷⁾.

Hempel et Seidel^(507 a), en partant de l'eau et de l'anhydride carbonique solide, auraient obtenu deux hydrates : $\text{CO}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^2 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$.

GÉNÉRALITÉS SUR LES CARBONATES. — L'acide carbonique est un acide relativement faible qui donne naissance à deux classes de sels : les carbonates normaux CO^2M^2 et les carbonates acides ou bicarbonates CO^2HM . Parmi ces derniers, on ne connaît que les bicarbonates alcalins comme composés définis; cependant l'acide carbonique en excès agit sur un grand nombre de carbonates insolubles en les dissolvant et l'on doit admettre que la solution renferme alors un sel acide $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix} > \text{M}^2$ ou l'anhydrosel correspondant $\text{C}^2\text{O}^4\text{M}^2$. Ces sels sont très instables et se décomposent facilement par exposition à l'air, dans le vide ou par la chaleur en remettant en liberté le carbonate neutre. C'est surtout le cas du carbonate de calcium.

Les bicarbonates alcalins sont beaucoup plus stables et ne sont décomposés que par la chaleur, d'après l'équation :



sans qu'on puisse observer la formation de l'anhydrosel correspondant.

Il existe encore des carbonates alcalins intermédiaires entre les carbonates neutres et les bicarbonates; ce sont les sesquicarbonates $(\text{CO}^2)^3\text{H}^2\text{M}^4$: on rencontre, dans la nature, le sesquicarbonate de sodium (trona); on connaît encore, pour certains métaux comme le cuivre, des carbonates basiques ou hydrocarbonates $\text{CO} = \text{M}^2(\text{OH})^2$.

Enfin, la théorie permet de prévoir l'existence d'orthocarbonates de formule $\text{C}(\text{OM})^4$ et l'on a signalé un éther de cette forme parfaitement défini. Les carbonates peuvent être considérés comme des orthocarbonates moins M^2O ; ce seraient donc des métacarbonates.

Les carbonates et bicarbonates ont une réaction alcaline. Les carbonates alcalins sont les seuls carbonates neutres solubles; les carbonates insolubles s'obtiennent généralement par double décomposition.

Quelques bases seulement sont précipitées à l'état de carbonates : tels sont les oxydes de baryum, de strontium, de calcium, de plomb, d'argent et l'oxydure de mercure; d'autres sont précipitées à l'état d'hydrocarbonates comme dans les sels de magnésium, d'oxydure de fer, de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre et de bismuth; l'acide carbonique, dans ce cas, se dégage avec effervescence. D'autres bases enfin sont précipitées à l'état d'hydrates par les carbonates alcalins; telles sont les

— (506) BEKETOFF. Jahresb. 15-1865. — (507) WROBLEWSKI. C. R. 94-212-954-1882. — (507 a) VILLARD. C. R. 119-568-1894; An. Ch. Ph. (7)-11-289. — (507 a) HEMPEL et SEIDEL. Ber. Chem. Gesell. 31-2097. — (508) LEBEAU. C. R. 136-1255; 137-1255-1905. —

solutions neutres des sels d'alumine, des oxydes de fer, d'urane, de chrome et de l'acide antimonieux.

Les carbonates solubles ou insolubles sont décomposés par les acides solubles dans l'eau avec dégagement de gaz carbonique. Les carbonates, même ceux de potassium et de sodium (Lebeau)⁽⁵⁰⁸⁾, sont décomposés par la chaleur, à des températures variant avec la nature du métal; le plus stable, après les carbonates alcalins, est celui de baryum. La vapeur d'eau facilite beaucoup cette décomposition et peut même amener la décomposition des carbonates alcalins au rouge.

Chauffés avec du charbon, beaucoup de carbonates se comportent comme les oxydes et sont réduits, à l'état métallique, avec formation d'anhydride carbonique ou d'oxyde de carbone ou d'un mélange de ces deux gaz.

Debray a démontré que, pour certaines températures, les carbonates ne peuvent exister que dans une atmosphère contenant du gaz carbonique à une pression déterminée; ils présentent donc des phénomènes de dissociation bien nets.

Carbonate d'hydrazine. — L'hydrazine aqueuse attire l'acide carbonique de l'air et, par évaporation dans le vide, fournit un sirop très caustique, hygroscopique, insoluble dans l'alcool (Curtius et Jay)⁽⁵⁵²⁾.

Carbonate de bismuth. — Ce composé se rencontre dans la nature à l'état d'hydrocarbonates plus ou moins complexes; dans la Caroline du Sud, on a trouvé les minéraux :



Par double décomposition, on obtient un sel basique $(\text{BiO})^2\text{CO}^2$, blanc, semblable à de l'hydrate de bismuth, mais ne se modifiant pas à l'ébullition. Il se décompose par la chaleur en anhydride carbonique et oxyde jaune de bismuth [Heintz⁽⁵⁵³⁾, Lefort⁽⁵⁵⁴⁾].

OXYDES GRAPHITIQUES

Historique. — Le graphite, à l'exclusion des autres variétés de carbone, peut, sous l'action de certains oxydants, se transformer en composés ternaires de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Marchand^(508 a), Schafhault^(508 b) et Brodie^(508 c) ont les premiers reconnu que le graphite était susceptible d'être attaqué par certains oxydants tels que le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, ou d'acide sulfurique et de chlorate de potassium, mais c'est Brodie^(508 c) qui fit l'étude en 1860 des composés qui prennent naissance dans ces réactions et leur donna le nom d'acides graphitiques. Leur étude fut reprise en 1865 par Gottschalk^(508 d), puis par Berthelot^(508 e) en 1870 qui désigna sous le nom d'oxyde graphitique le produit immédiat résultant

^(508 a) MARCHAND. J. prakt. Chem. 35-520-1845. — ^(508 b) SCHAFAULT. J. prakt. Chem. 76-500-1859; 24-155-1840. — ^(508 c) BRODIE. An. Ch. Ph. 5-45-551-1855; 59-466-1860; An.

tant de l'oxydation du graphite, et sous celui d'oxyde pyrographitique le composé provenant de l'action de la chaleur sur le premier. En outre, l'acide iodhydrique, réagissant sur l'oxyde graphitique, fournit l'oxyde hydrographitique. L'étude thermique de ces différents composés fut faite en 1890 par Berthelot et Petit^(508 f). Dans le cours de ses recherches sur les différentes variétés de carbone, Moissan^(508 g) a préparé les oxydes graphitiques correspondant à de nombreux graphites artificiels et naturels. Enfin, plus récemment, l'étude des oxydes graphitiques a été reprise par Standenmayer^(508 h).

Préparation. — Brodie a donné la préparation suivante pour l'oxyde graphitique : une certaine quantité de graphite est mélangée intimement avec trois fois son poids de chlorate de potassium et le mélange est introduit dans une cornue. On y ajoute une dose d'acide nitrique suffisante pour liquéfier le tout et l'on place ensuite la cornue dans un bain d'eau, que l'on maintient pendant trois ou quatre jours à la température de 60° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs jaunes. On verse alors la matière dans une grande quantité d'eau, et on lave par décantation jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée de l'acide et des sels. On la sèche ensuite au bain-marie et on la soumet de nouveau au même traitement avec le chlorate de potassium et l'acide nitrique en employant les mêmes proportions de ces matières. On réitère ces opérations jusqu'à ce que le produit ne change plus d'aspect, ce qui exige ordinairement quatre traitements successifs. La substance est ensuite desséchée dans le vide, puis à 100°. La lumière solaire active l'oxydation. Ce procédé fut utilisé par Gottschalk^(508 d), puis Berthelot^(508 e) sans modification importante. Moissan^(508 g) insista sur l'utilité d'employer un acide azotique fumant, très concentré et du chlorate de potassium parfaitement desséché; dans ces conditions l'oxydation se produit beaucoup plus rapidement. Luzi^(508 i) obtient aussi une attaque plus vive pour les graphites foisonnants en les soumettant à l'action du mélange oxydant après les avoir fait foisonner.

Standenmayer a cherché à modifier la préparation de l'oxyde graphitique de manière à pouvoir traiter une plus grande quantité de substance. Le procédé auquel il s'est arrêté est le suivant : dans une capsule de porcelaine, à la température ordinaire, on mélange un litre d'acide sulfurique concentré ordinaire et un demi-litre d'acide azotique de densité 1,4. On ajoute 25 grammes de graphite en lamelles et l'on projette ensuite par petites portions et prudemment 450 grammes de chlorate de potassium. On abandonne le mélange en le remuant de temps à autre pour faire entrer tout le chlorate en solution. La masse est ensuite versée dans un excès d'eau, et on lave par décantation. On traite ensuite le pro-

Chem. Pharm. Lieb. 114-6-1860. — ^(508 d) GOTTSCHALK. J. prakt. Chem. 95-521-1865. — ^(508 e) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-19-392-1870. — ^(508 f) BERTHELOT et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-20-20 et 46-1890. — ^(508 g) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-8-306. — ^(508 h) STANDENMAYER. Ber. Chem. Gesell. 30-1481-1837; 31-1481-1898; 32-1594 et 2825-1899. — ^(508 i) LUZI.

duit vert obtenu par l'acide permanganique. Pour 25 gr. de graphite, on emploie 7 gr. de permanganate de potassium que l'on dissout à chaud dans 120 cm³ et que l'on additionne ensuite d'acide sulfurique étendu (75 cm³ d'eau pour 15 cm³ d'acide sulfurique concentré). On chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration du permanganate. L'oxyde graphitique, ainsi obtenu, est lavé à l'acide azotique étendu (d : 1,28), puis à l'alcool, à l'éther et enfin séché.

Propriétés. — Pendant la transformation du graphite en oxyde graphitique sous l'action du mélange de chlorate et d'acide azotique, chaque lamelle de graphite se transforme lentement en prenant tout d'abord une

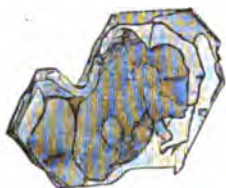


Fig. 1.

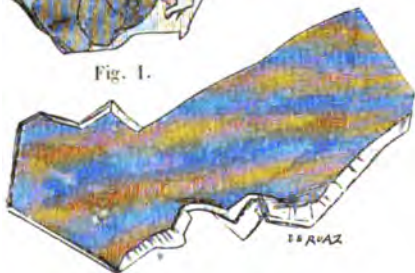


Fig. 2.

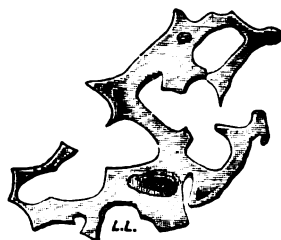


Fig. 4.



Fig. 3.

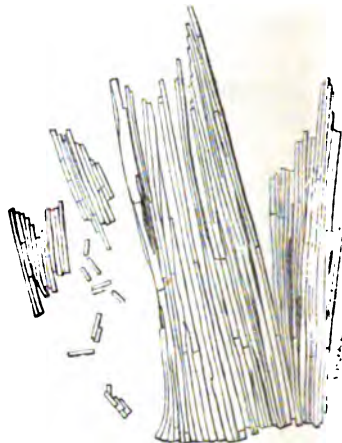


Fig. 5.

teinte verdâtre, qui devient de plus en plus claire, puis franchement vert-pomme, enfin peu à peu vire au jaune. Le produit final, obtenu avec un acide azotique très concentré, est presque incolore quel que soit le graphite dont on soit parti (Moissan).

L'oxyde graphitique a été regardé comme cristallisé par certains auteurs. Moissan (⁵⁰⁸ 9) a reconnu que les oxydes graphitiques conservent

Chem. Centr. Bl. (4) 4-290-1892; Zeit. f. Naturwissenschaft 64-224. — (508 J) WEINSTEIN. Z. Kryst. 28-298. — (504 K) MARIGNAC. Jahresh. 68-1860. — (508 J) HUBNER. Chem. Centr. Bl.

la forme des graphites qui leur ont donné naissance. L'oxyde graphitique du graphite de la fonte de fer présente le même aspect cristallin que le graphite lui-même (fig. 1 et 2). L'oxyde graphitique, provenant des graphites irréguliers (fig. 3) des corps réfractaires tels que le zirconium, est lui-même irrégulier et contourné de la même façon que ces derniers (fig. 4). L'oxyde graphitique, résultant du graphite obtenu par calcination du charbon de bois au four électrique, présente une texture fibreuse (fig. 5). De son côté, Weinschenk ^(506 j) est arrivé aux mêmes conclusions par l'examen optique des lamelles d'oxyde graphitique.

Brodie a trouvé, pour le produit fourni par le graphite de Ceylan, des résultats analytiques qui l'ont conduit à admettre pour l'oxyde graphitique la formule $C^{11}H^4O^5$ dans laquelle il supposa le graphite devant posséder la valeur moléculaire $Gr = 55$ et $Gr^4 = C^{11}$ ce qui lui permit d'établir un rapprochement entre cet oxyde $Gr^4H^4O^5$ et le silicium de Buff et Wöhler. Ces vues furent condamnées par Marignac ^(508 k). Berthelot et Petit ^(508 l) firent l'analyse des oxydes graphitiques des graphites de la fonte, de la plombagine et du graphite électrique et trouvèrent des formules différentes pour ces produits d'origines variées. Ils les comparent aux oxydes de trois radicaux carbonés isomères ou plutôt polymères les uns des autres. Les chaleurs de formation de ces trois variétés d'oxyde graphitique étaient très voisines (12 500^{cal} à 13 900^{cal}).

Sous l'action de la chaleur, l'oxyde graphitique se décompose brusquement en augmentant de volume et en donnant une poudre noire à laquelle Brodie assigna la formule $C^{12}H^4O^4$. Ces produits de décomposition furent désignés par Berthelot sous le nom d'oxydes pyrographitiques. Il en fit l'étude parallèlement avec celle des oxydes correspondants.

Les oxydes graphitiques, soumis à l'action de l'acide iodhydrique, se transforment en composés plus hydrogénés également étudiés par Berthelot et auxquels ce savant donna le nom d'oxydes hydrographitiques.

La production d'oxyde graphitique est accompagnée de la formation d'acide mellique [Hübener ^(508 i), Luzi ^(508 e)].

OXYCHLORURE DE CARBONE $COCl_2 = 98,9$ (C : 12,13; O : 16,17; Cl : 71,70)

(chlorure de carbonyle, acide chlorocarbonique, gaz phosgène)

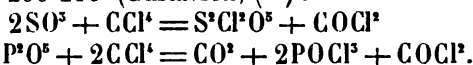
Préparation et formation. — Ce corps, découvert par Davy ⁽⁵⁰⁹⁾ en 1812, se produit lorsqu'on expose à la lumière solaire des volumes égaux d'oxyde de carbone et de chlore, le mélange se décolore et se contracte de moitié. Le mode opératoire a été perfectionné par Wilm et Wischin ⁽⁵¹⁰⁾. L'oxyde de carbone donne le même composé en présence des agents chlorurants à chaud : perchlorure d'antimoine à l'ébullition (Hofmann ⁽⁵¹¹⁾), chlorure de plomb ou d'argent au rouge (Gœbel ⁽⁵¹²⁾).

(4)-2-822-1890. — ⁽⁵⁰⁹⁾ DAVY. Phil. Trans. 144-1812. — ⁽⁵¹⁰⁾ WILM et WISCHIN. An. Chem. Pharm. Lieb. 147-150-1868; B. Soc. Ch. 10-33-1868. — ⁽⁵¹¹⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 70-139-1849. — ⁽⁵¹²⁾ GÖBEL. J. prakt. Chem. 6-588-1835. — ⁽⁵¹³⁾ PATERNO.

Paterno⁽⁵¹⁵⁾ obtient l'oxychlorure de carbone, sans le concours de la lumière solaire, en faisant passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur du noir animal en grains; mais Lavroff⁽⁵¹⁴⁾ a présenté quelques objections sur cette préparation (voy. aussi Schiel)⁽⁵¹⁵⁾.

On obtient encore ce composé par l'action du mélange des deux gaz sur l'éponge de platine à 400° (Schützenberger).

L'oxychlorure de carbone se produit aussi en traitant le tétrachlorure de carbone par l'oxyde de zinc en vase clos à 200°; ou en faisant passer ce composé en même temps que de l'oxyde de carbone dans un tube rempli de pierre ponce et porté à 400°; ou en transformant ce même composé par l'anhydride sulfurique à la température du bain-marie [Schützenberger, Prudhomme, Armstrong, Erdmann⁽⁵¹⁶⁻⁵¹⁹⁾]; ou encore par l'anhydride phosphorique à 200-210° (Gustavson)⁽⁵²⁰⁾:



L'oxychlorure de carbone prend aussi naissance dans l'oxydation du chloroforme par le mélange chromique (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾



par décomposition du chloral par le chlore à la lumière solaire (A. Gautier)⁽⁵²²⁾; par l'action du chlore au rouge, du chlorure cuivrique fondu et du perchlore d'antimoine sur l'oxysulfure de carbone (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾; dans la distillation sèche des éthers méthyliques perchlorés (oxalate ou formiate), des trichloracétates (Cahours)⁽⁵²³⁾, enfin dans l'action d'un excès d'acide sulfurique concentré sur le sulfite de chlorure de carbone: $\text{CCl}^4\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{COCl}^2 + 2\text{HCl} + \text{SO}^2$.

Propriétés. — L'oxychlorure de carbone est un gaz incolore, d'odeur suffocante, provoquant le larmolement et ne fumant pas à l'air. Densité: 1,452 à 0° (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²⁴⁾. Densité de vapeur: 3,6808 (Davy)⁽⁵⁰⁹⁾; 3,4249 (Thomson); 3,505 à 0° et sous 760^{mm} (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾. Pouvoir réfringent: 5,956. Ce gaz est liquéfiable par le froid en un liquide mobile, bouillant vers + 8° (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾.

L'oxychlorure de carbone est soluble dans le benzène, l'acide acétique cristallisable et la plupart des liquides hydrocarbonés; on peut le dégager de ces liquides par ébullition, mais alors il est impur. L'eau froide dissout un ou deux volumes de ce gaz et le décompose lentement en acides carbonique et chlorhydrique: l'alcool absolu le transforme de suite en chlorocarbonate d'éthyle et peut être employé pour absorber ce gaz en analyse (Berthelot)⁽⁵²⁵⁾.

Gazzet. ch. ital. 8-255-1878. — ⁽⁵¹⁴⁾ LAVROFF. B. Soc. Ch. (2)-36-305-1880. — ⁽⁵¹⁵⁾ SCHIEL. Jahresb. 759-1864. — ⁽⁵¹⁶⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. 69-332; 66-747. — ⁽⁵¹⁷⁾ PRUDHOMME. C. R. 70-1157-1870. — ⁽⁵¹⁸⁾ ARMSTRONG. Ber. Chem. Gesell. 3-730-1870. — ⁽⁵¹⁹⁾ ERDMANN. Ber. Chem. Gesell. 26-1995-1895. — ⁽⁵²⁰⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 5-30-1872; 3-991-1870. — ⁽⁵²¹⁾ EMMERLING et LENGYEL. Ber. Chem. Gesell. 2-547-1869. — ⁽⁵²²⁾ H. GAUTIER. C. R. 104-1161-1885. — ⁽⁵²³⁾ CAHOUS. An. Ch. Ph. 5-19-352-1847. — ⁽⁵²⁴⁾ EMMERLING et LENGYEL. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 7-105-1869. — ⁽⁵²⁵⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 13-9-15-1870. —

L'oxychlorure de carbone rougit le papier de tournesol; il réagit sur l'ammoniaque en donnant de la carbamide et du chlorure d'ammonium [Davy⁽⁵⁰⁹⁾, Regnault⁽⁵²⁶⁾, Hofmann⁽⁵¹¹⁾, Nathanson⁽⁵²⁷⁾, Bouchardat⁽⁵²⁸⁾]. Il est décomposé par l'étain, le zinc, l'arsenic, l'antimoine, le potassium; l'oxyde de zinc et d'autres oxydes métalliques le décomposent en chlorure et anhydride carbonique. Il réagit sur l'hydrogène et l'oxygène sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique (Davy).

Les alcools le transforment en éthers chlorocarboniques; il transforme l'aldéhyde en paraldehyde (Kekulé et Zincke)⁽⁵²⁹⁾, puis donne du chlorure d'éthylidène (Eckenroth)⁽⁵³⁰⁾. Avec le glycol, il fournit du carbonate d'éthylène (Nemirowski)⁽⁵³¹⁾; avec les chlorhydrates d'amines, il donne des chlorures d'amido-carbonyles substitués (Gattermann et Schmidt)⁽⁵³²⁾; avec les diamines, il donne des urées [Hartmann, Snap, Hanssen, Loeb^(533 à 536)]. Il se dissout dans le mercaptan en le transformant en chlorure éthylthiocarbonique (Salomon)⁽⁵³⁷⁾. Il attaque le zinc méthyle (Boutlerow)⁽⁵³⁸⁾, la diméthylaniline, la diéthylamine (Michler).

Schmidt⁽⁵³⁹⁾ a étudié l'action de l'oxychlorure de carbone liquide sur l'urée, le biuret, l'acétamide, l'oxamide, la benzamide. A cet état, il agit sur les phénols, l'aldéhyde benzoïque, l'acide acétique (Kempf)⁽⁵⁴⁰⁾, le cyanure d'argent (Gintl)⁽⁵⁴¹⁾, l'anthracène (Graebe et Liebermann)⁽⁵⁴²⁾. Enfin l'oxychlorure de carbone gazeux, en présence du chlorure d'aluminium, attaque les hydrocarbures (Friedel et Crafts)⁽⁵⁴³⁾, (Wildermann, Dyson et Harden, Dixon)^(544 à 546). Chaleur de formation, à partir des éléments : 44^{cal},6 (Berthelot)⁽⁵⁴⁷⁾; 55^{cal},1 (Thomsen)⁽⁵⁴⁸⁾.

Oxybromure de carbone COBr². — J. Schiel⁽⁵⁴⁹⁾ a tenté de préparer ce composé en exposant à la lumière solaire un mélange de vapeurs de brome et d'oxyde de carbone; Emmerling⁽⁵⁵⁰⁾ l'a obtenu en petite quantité et impur par action du mélange chromique sur le bromoforme et distillation subséquente sur l'antimoine; enfin Besson⁽⁵⁵¹⁾ fait agir le tribromure de phosphore sur l'oxychlorure de carbone à 150°.

L'oxybromure de carbone est un liquide lourd, incolore, doué d'une

⁵²⁶ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**69**-180-1858. — (⁵²⁷) NATHANSON. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **98**-287-1858. — (⁵²⁸) BOUCHARDAT. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **154**-554-1870. — (⁵²⁹) KEKULÉ et ZINCKE. *Ber. Chem. Gesell.* **3**-120-1870. — (⁵³⁰) ECKENROTH. *Ber. Chem. Gesell.* **18**-516-1885. — (⁵³¹) NEMIROWSKI. *J. prakt. Chem.* (2)-**28**-450-1885; **31**-175-1885. — (⁵³²) GATTERMANN et SCHMIDT. *Ber. Chem. Gesell.* **20**-118-858-1887. — (⁵³³) HARTMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **23**-1046-1890. — (⁵³⁴) SNAP. *J. Chem. Soc.* **49**-254-1886. — (⁵³⁵) HANSSSEN. *Ber. Chem. Gesell.* **20**-781-1887. — (⁵³⁶) LOEB. *Ber. Chem. Gesell.* **18**-2427-1885; **19**-2540-1886. — (⁵³⁷) SALOMON. *J. prakt. Chem.* (2)-**7**-252-1875. — (⁵³⁸) BOUTLEROW. *Z. Chem.* 522-1870. — (⁵³⁹) SCHMIDT. *J. prakt. Chem.* (2)-**5**-55-1872. — (⁵⁴⁰) KEMPF. *J. prakt. Chem.* (2)-**1**-402-1870. — (⁵⁴¹) GINTL. *J. prakt. Chem.* (2)-**4**-562-1871. — (⁵⁴²) GRAEBE et LIEBERMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **2**-678-1860. — (⁵⁴³) FRIEDEL et CRAFTS. *C. R.* **85**-675-1877. — (⁵⁴⁴) WILDERMANN. *Z. ph. Chem.* **41**-87-1902. — (⁵⁴⁵) DYSON et HARDEN. *J. Chem. Soc.* **83**-201-1905. — (⁵⁴⁶) DIXON. *J. Chem. Soc.* **83**-84-1905. — (⁵⁴⁷) BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (5)-**17**-120-1879; *B. Soc. Ch.* (2)-**41**-7-1884. — (⁵⁴⁸) THOMSEN. *Ber. Chem. Gesell.* **16**-2619-1885. — (⁵⁴⁹) J. SCHIEL. *An. Chem. Pharm. Lieb. Supp.* **2**-511. — (⁵⁵⁰) EMMERLING. *Ber. Chem. Gesell.* **13**-873-1880. — (⁵⁵¹) BESSON. *B. Soc. Ch.* (5)-**13**-445-1895. — (⁵⁵²) CURTIS et JAY. *J. prakt. Chem.* (2)-**39**-27-45-1889. — (⁵⁵³) HEINTZ.

odeur suffocante, de densité 2,48 à 0° et bouillant à 65-66° (Besson)⁽⁵⁵¹⁾; ses vapeurs attaquent fortement le caoutchouc.

Sulfures de carbone. — CS. — Ce corps prend naissance, d'après Baudrimont⁽⁵⁵²⁾, quand on fait passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'éponge de platine, de la pierre ponce ou du charbon chauffés au rouge; le gaz obtenu, débarrassé de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfhydrique qui l'accompagnent, est soluble dans un égal volume d'eau (Persoz)⁽⁵⁵⁶⁾. Ce mode de préparation a été critiqué par Berthelot⁽⁵⁵⁷⁾. [Playfair, Husemann, Buff et A.-W. Hofmann, A.-W. Hofmann, Rathke, Sidot, Russell et Smith^(553 à 564)].

Ce composé, ou plutôt son polymère, se forme par exposition prolongée du sulfure de carbone à la lumière solaire, ou en présence de fer bien décapé [Sidot⁽⁵⁶⁶⁾, Löw⁽⁵⁶⁶⁾, Kern⁽⁵⁶⁷⁾]. On l'obtient encore par action de l'étincelle électrique sur un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène ou d'oxyde de carbone (Losanitsch et Jovitschitsch)⁽⁵⁶⁸⁾, Deninger⁽⁵⁶⁹⁾:



Enfin, il existe peut-être aussi dans l'érythroène de l'eau ammoniacale des usines à gaz (Thomson)⁽⁵⁷⁰⁾.

Le protosulfure de carbone constitue une poudre rouge marron, sans odeur, ni saveur, de densité 1,66, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine, le benzène, un peu soluble dans le sulfure de carbone et l'éther bouillants. Les acides sulfurique et chlorhydrique ne semblent pas l'attaquer; l'acide azotique bouillant le dissout en rouge; le même acide monohydraté l'enflamme. La potasse concentrée et bouillante le dissout en brun et les acides précipitent ce corps de la solution. A 200°, il se décompose en soufre et charbon; chauffé avec un excès de soufre, il donne du sulfure de carbone et des cristaux incolores (Sidot)⁽⁵⁶⁵⁾.

— C²S³. — Le composé C²S³. s'obtient en faisant digérer le sesquisulfure de carbone récemment précipité avec de l'ammoniaque concentrée, à une douce chaleur, et en traitant la liqueur filtrée par un courant de chlore; le précipité formé est lavé au sulfite de sodium, à l'eau chaude et à l'alcool, et séché (Löw)⁽⁵⁷¹⁾. C'est une poudre amorphe, brune, sans odeur, peu soluble dans le bisulfure de carbone, se décomposant au-dessus de 210°, inaltérable par l'ammoniaque. La potasse ou la baryte

J. prakt. Chem. **45**-102-1848. — ⁽⁵⁵⁴⁾ LEFORT. C. R. **27**-268-1848. — ⁽⁵⁵⁵⁾ BAUDRIMONT. C. R. **44**-1000-1857. — ⁽⁵⁵⁶⁾ PERSOZ. Introduction à l'étude de la chimie moléculaire 117-1857. — ⁽⁵⁵⁷⁾ BERTHELOT. Inst. 355-1859. — ⁽⁵⁵⁸⁾ PLAYFAIR. B. Soc. Ch. 214-1861; Jahresh. 82-1860. — ⁽⁵⁵⁹⁾ HUSEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **117**-229-1861; Jahresh. 122-1861. — ⁽⁵⁶⁰⁾ BOFF et A.-W. HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-129-1860; Jahresh. 29-1861. — ⁽⁵⁶¹⁾ A.-W. HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. **3**-197-1870. — ⁽⁵⁶²⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. **167**-195-1875. — ⁽⁵⁶³⁾ SIDOT. C. R. **69**-1505-1869. — ⁽⁵⁶⁴⁾ RUSSELL et SMITH. J. Chem. Soc. **81**-1538-1902. — ⁽⁵⁶⁵⁾ SIDOT. C. R. **74**-180-1872; **81**-32-1875. — ⁽⁵⁶⁶⁾ LÖW. Jahresh. 162-1868. — ⁽⁵⁶⁷⁾ KERN. Jahresh. 216-1876. — ⁽⁵⁶⁸⁾ LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. **30**-155-1897. — ⁽⁵⁶⁹⁾ DENINGER. J. prakt. Chem. **51**-346-1894. — ⁽⁵⁷⁰⁾ THOMSON. Chem. N. **33**-152-1876. — ⁽⁵⁷¹⁾ LÖW. Jahresh. 119-1866; 157-1867. — ⁽⁵⁷²⁾ LÖWIG. Jahresh. 597-1860. —

aqueuses bouillantes la transforment en oxalate et sulfure; l'acide azotique faible l'oxyde en donnant un acide auquel on a attribué la formule $(CS)^2O \cdot H^2O$ (Löwig) ⁽⁵⁷²⁾.

— C^3S^2 . — Lengyeld ^(572 a) a séparé, des produits de la décomposition des vapeurs de sulfure de carbone CS^2 par l'arc électrique, un sulfure liquide rouge de densité 1,27, donnant, avec le brome, le composé $C^3S^2Br^6$. Ce sulfure se rattacherait à l'allylène.

— C^5S^2 . — Quand on introduit du sodium dans le bisulfure de carbone pur, il se forme, à la surface, un dépôt foncé qui se détache quand on l'agite. Ces croûtes constituent un sel sodé, déliquescent, soluble en rouge dans l'eau et l'alcool; la solution aqueuse colore la peau en brun; le chlore, les acides y déterminent la formation d'un précipité rouge brun formé du sulfure C^5S^2 , fusible à 155° , décomposable à 150° , insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, les alcalis, l'ammoniaque, la baryte hydratée, l'acide azotique, l'eau régale, le cyanure de potassium et les sulfites alcalins (Raab) ⁽⁵⁷³⁾.

— C^4S . — Enfin on avait mentionné un sulfure C^4S dont l'existence est douteuse [Löw, Clément et Desormes, Berzélius ^(574 à 576)].

BISULFURE DE CARBONE $CS^2 = 76,12$ (C : 15,76; S : 84,24)

(Sulfure de carbone ordinaire)

Historique. — Le sulfure de carbone a été obtenu, pour la première fois, par Lampadius ⁽⁵⁷⁷⁾, en 1796, en distillant une houille pyriteuse; il a été étudié ensuite par Clément et Desormes, Trommsdorff, Berthollet, Vauquelin et Robiquet, Cluzel, Thénard et Vauquelin, Berzélius et Marcet, Berzélius ^(578 à 585). On le rencontre dans le gaz d'éclairage (Hofmann) ⁽⁵⁸⁶⁾, dans les gaz des fosses d'aisances (Scanlan et Anderson) ⁽⁵⁸⁷⁾, dans les pétroles et benzines du commerce [Hager, Vincent et Delachanal, Helbing ^(588 à 590)], dans l'huile de moutarde [Hofmann, Mylius ⁽⁵⁹¹⁻⁵⁹²⁾].

Préparation. — On prépare le sulfure de carbone en faisant passer du soufre en vapeurs sur du charbon chauffé au rouge et en condensant le produit obtenu. La formation du sulfure de carbone commence au rouge sombre; elle est maximum au rouge (Sidot) ⁽⁵⁹³⁾. Berthelot a démontré, par une expérience élégante, que le sulfure de carbone, composé endother-

^(572 a) LENGYELD. Ber. Chem. Gesell. 26-2060-1894. — ⁽⁵⁷³⁾ RAAB. Neues Rep. Pharm. 19 449-1870; B. Soc. Ch. 15-41-1872. — ⁽⁵⁷⁴⁾ LÖW. Jahresb. 157-1867. — ⁽⁵⁷⁵⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ph. Gilbert. 13-75. — ⁽⁵⁷⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert. 48-177; An. Ph. Chem. Pogg. 6-444-1826. — ⁽⁵⁷⁷⁾ LAMPADIUS. Gehlen's N. allgem. J. Chem. 2-192. — ⁽⁵⁷⁸⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ch. Ph. 42-121-1802. — ⁽⁵⁷⁹⁾ TROMMSDORFF. J. der Pharm. 17-29-1808. — ⁽⁵⁸⁰⁾ BERTHOLLET. Mém. Soc. d'Arcueil 1-504; An. Ph. Gilbert. 28-427. — ⁽⁵⁸¹⁾ VAUQUELIN et ROBQUET. An. Ch. Ph. 61-157-1807. — ⁽⁵⁸²⁾ CLUZEL. An. Ch. Ph. 84-72-113-1812. — ⁽⁵⁸³⁾ THÉNARD et VAUQUELIN. An. Ch. Ph. 85-252-1813. — ⁽⁵⁸⁴⁾ BERZÉLIUS et MARCET. An. Ph. Gilbert. 48-135. — ⁽⁵⁸⁵⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 6-444-1826. — ⁽⁵⁸⁶⁾ HOFMANN. Chem. Soc. Quart. J. 13-85. — ⁽⁵⁸⁷⁾ SCANLAN et ANDERSON. Jahresb. 266-1850. — ⁽⁵⁸⁸⁾ HAGER. Polyt. J. Dingler 183-165. — ⁽⁵⁸⁹⁾ VINCENT et DELACHANAL. Jahresb. 382-1878. — ⁽⁵⁹⁰⁾ HELBING. An. Chem. Pharm. Lieb. 172-281-1874; Jahresb. 360-1874. — ⁽⁵⁹¹⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 13-1752-1880. — ⁽⁵⁹²⁾ MYLIUS. Ar. der Pharm. 7-207. — ⁽⁵⁹³⁾ SIDOT. C. R.

mique, se détruisait partiellement à sa température de formation. Pour cela, il a fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon contenu dans l'espace annulaire de deux tubes concentriques de porcelaine chauffés, et il s'est formé du sulfure CS_2 , tandis que de la vapeur de sulfure de carbone traversant le tube central du même appareil se décomposait en partie.

En pratique, on porte au rouge du coke disposé dans une cornue cylindrique et l'on fait arriver au fond le soufre par un tube disposé à cet effet. Le produit formé est condensé soigneusement dans des touries et dans des serpentins refroidis placés à la suite de l'appareil. Ces dispositifs ont été modifiés de diverses façons, mais sont restés basés sur le même principe [Perroncel, Gérard et Aubert, Deiss, Galy-Cazalat et Huillard, Singer⁽⁵⁹⁴⁾]. Le gaz hydrogène sulfuré, qui se forme en même temps, peut être retenu par la chaux (Deiss)⁽⁵⁹⁵⁾, ou par l'hydrate ferrique (Payen).

Purification. — Le sulfure de carbone brut ainsi obtenu renferme une certaine quantité de produits sulfurés à odeur fétide dont on doit chercher à le débarrasser, au moins en grande partie. De nombreux procédés ont été indiqués à ce sujet.

On peut le mettre en contact avec du bichlorure de mercure en poudre fine en agitant, puis distiller sur une certaine quantité d'un corps gras inodore (Cloëz)⁽⁵⁹⁶⁾; ou l'abandonner au contact du cuivre réduit (Millon)⁽⁵⁹⁷⁾; le mélanger avec un lait de chaux, distiller et le conserver sur des copeaux de cuivre, de zinc ou de fer ou sur de la litharge [Millon⁽⁵⁹⁷⁾, Comnaille⁽⁵⁹⁸⁾]; Wittstein⁽⁵⁹⁹⁾ conteste l'efficacité de ce procédé. On peut encore l'agiter avec du mercure [Sidot⁽⁶⁰⁰⁾, Cloëz⁽⁶⁰⁰⁾], ou avec un mélange d'azotate de plomb et de plomb métallique (S. Kern)⁽⁶⁰¹⁾; le distiller sur une graisse végétale, le faire digérer avec de l'acide nitrique fumant, laver à l'eau et rectifier (Friedeburg)⁽⁶⁰²⁾; le traiter par le permanganate de potassium, laver et sécher (Allary)⁽⁶⁰³⁾; ou, enfin, le distiller sur la chaux vive, agiter avec le permanganate, le mercure, le sulfate mercurique, et enfin rectifier (Obach)⁽⁶⁰⁴⁾. [Marcquart, Chenevier, Hunruh^(605 à 607)]. La décomposition des sulfocarbonates métalliques est un procédé de préparation de sulfure de carbone pur (Delachanal et Mermet)⁽⁶⁰⁸⁾.

Formation. — Le sulfure de carbone prend naissance en faisant réagir, l'un sur l'autre, ses éléments composants au rouge [Clément et Desormes, Brunner, Mulder, Berthelot, Stein, Schrötter, Sidot, Fabre et Silbermann^(609 à 616)]; en chauffant des matières carbonées avec le soufre

69-1503-1869. — (594) SINGER. B. Soc. Ch. (5)-4-674-1880. — (595) DEISS. B. Soc. Enc. 717-1865. — (596) CLOËZ. Oxydation des matières grasses végétales, 1866; Jahresh. 245-1869. — (597) MILLON. B. Soc. Ch. 10-517-1869. — (598) COMNAILLE. J. der Pharm. (4)-8-521-1868. — (599) WITTSTEIN. Vierteljahrsschr. Pharm. 18-288. — (600) CLOËZ. C. R. 69-1556-1869. — (601) S. KERN. Chem. N. 32-165-1875. — (602) FRIEDEBURG. Ber. Chem. Gesell. 8-1616-1875. — (603) ALLARY. B. Soc. Ch. (2)-35-491-1880. — (604) OBACH. J. prakt. Chem. 2-26-281. — (605) MARCQUART. Ber. Chem. Gesell. 9-1271876. — (606) CHENEVIER. Z. anal. Chem. 34-68. — (607) HUNRUH. Z. anorg. Chem. 32-407-1902. — (608) DELACHANAL et MERMET. C. R.

(Harz, Zucker, Wachs); par l'action du chlorure de carbone sur un sulfure métallique ou sur le sulfure de phosphore (Rathke) ⁽⁶¹⁷⁾.

Propriétés physiques. — Le sulfure de carbone est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur aromatique quand il est pur.

Densité. 1,295 à 0° (Gay-Lussac).		Densité. 1,29858 à 0° (Buff, ⁽⁶¹⁹⁾).
— 1,271 à 15°		— 1,26652 à 17°.
— 1,29215 à 0° (Thorpe) ⁽⁶¹⁸⁾ .		— 1,2654 à 20° (Nasini) ⁽⁶²⁰⁾ .

Schiff ⁽⁶²¹⁾, Lampadius ⁽⁵⁷⁷⁾, Clément et Desormes ⁽⁵⁷⁸⁾, Pierre, Frankenheim, Haagen, de la Rive, Winkelmann, Ramsay, Weber, Brown, Friedbrough Brühl ^(622 à 631).

Point d'ébullition :

469,6 (Gay-Lussac); 469,2 (Regnault) ⁽⁶³²⁾; 469,04 (Thorpe) ⁽⁶¹⁸⁾; 470 sous 768^{mm},5 (Schiff) ⁽⁶²¹⁾; 479,5 sous 764^{mm} (Nasini) ⁽⁶²⁰⁾. Voir aussi Lampadius ⁽⁵⁷⁷⁾, Pierre ⁽⁶²²⁾, Andrews ⁽⁶³³⁾, Haagen ⁽⁶²⁴⁾, Ramsay ⁽⁶²⁷⁾, Thorpe ⁽⁶¹⁸⁾, Schiff ⁽⁶²¹⁾, Nasini ⁽⁶²⁰⁾, Friedbrough ⁽⁶³⁰⁾, Crafft ⁽⁶³⁴⁾, Sajotschewsky ⁽⁶³⁵⁾, Arctowski ⁽⁶³⁶⁾.

Densité de vapeur :

2,68 (calculé : 2,62) (V. et C. Meyer) ⁽⁶³⁷⁾.

Par évaporation dans le vide, il produit un froid de — 60°. Refroidi à l'aide de l'éthylène bouillant dans le vide, le sulfure de carbone se solidifie à — 116° et fond ensuite à — 110° [Wroblewski et Olszewski ⁽⁶³⁸⁾, Faraday, Wachter, Ballo, Berthelot, Duclaux ^(639 à 645)]. Température critique : 277°,7; pression critique : 78^{atm},1 (Dewar) ⁽⁶⁴⁴⁾. [Sajotschewski ⁽⁶³⁵⁾, Hannay et Hogarth, Clark ⁽⁶⁴³⁻⁶⁴⁶⁾]. La dilatation en volume du sulfure de carbone a été étudiée par I. Pierre ⁽⁶²²⁾, Hirn ⁽⁶⁴⁷⁾, Hannay ⁽⁶⁴⁸⁾. La dilatation et la compression de sa vapeur ont été étudiées par Horstmann ⁽⁶⁴⁹⁾, Herwig ⁽⁶⁵⁰⁾, Thorpe ⁽⁶¹⁸⁾, Amagat ⁽⁶⁵¹⁾.

Le coefficient de compressibilité du sulfure de carbone à 14° est de

79-1078-1874. — ⁽⁶⁰⁰⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ph. Gilbert. 13-75. — ⁽⁶¹⁰⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. 17-484-1829. — ⁽⁶¹¹⁾ MULDER. J. prakt. Chem. 13-444-1858. — ⁽⁶¹²⁾ BERTHELOT. C. R. 67-1251-1868. — ⁽⁶¹³⁾ STEIN. J. prakt. Chem. 106-516-1869. — ⁽⁶¹⁴⁾ SCHRÖTTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 39-297-1836. — ⁽⁶¹⁵⁾ SIDOT. C. R. 69-1503-1869; B. Soc. Ch. 13-325-1870. — ⁽⁶¹⁶⁾ FABRE et SILBERMANS. An. Ch. Ph. (5)-34-450-1852. — ⁽⁶¹⁷⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 152-200-1869. — ⁽⁶¹⁸⁾ THORPE. J. Chem. Soc. 37-364-1880. — ⁽⁶¹⁹⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 4-129-150-1866; Jahresh. 17-1866. — ⁽⁶²⁰⁾ NASINI. Ber. Chem. Gesell. 15-2878-1882. — ⁽⁶²¹⁾ SCHIFF. Ber. Chem. Gesell. 14-2761-1881. — ⁽⁶²²⁾ I. PIERRE. An. Ch. Ph. (5)-46-525-1805. — ⁽⁶²³⁾ FRANKENHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. 72-178-1847; Jahresh. 6-1847-1848. — ⁽⁶²⁴⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-117-1867. — ⁽⁶²⁵⁾ DE LA RIVE. Jahresh. 191-1870; An. Sc. ph. nat. 38-209. — ⁽⁶²⁶⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 150-592-1875; Jahresh. 56-1875. — ⁽⁶²⁷⁾ RAMSAY. J. Chem. Soc. 35-463-1879. — ⁽⁶²⁸⁾ WEBER. Jahresh. 99-1879. — ⁽⁶²⁹⁾ BROWN. Jahresh. 57-1881. — ⁽⁶³⁰⁾ FRIEDBOURGH. Chem. N. 48-97-1883. — ⁽⁶³¹⁾ BRÜHL. Z. ph. Chem. 22-373-1897. — ⁽⁶³²⁾ REGNAULT. Jahresh. 68-1863. — ⁽⁶³³⁾ ANDREWS. J. Chem. Soc. 1-27-1847; An. Ph. Chem. Pogg. 75-501-1845. — ⁽⁶³⁴⁾ CRAFTT. Ber. Chem. Gesell. 20-709-1887. — ⁽⁶³⁵⁾ SAJOTSCHIEWSKY. Jahresh. 65-1879. — ⁽⁶³⁶⁾ ARCTOWSKI. Z. anorg. Chem. 6-255-1894. — ⁽⁶³⁷⁾ V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 11-2257-1878. — ⁽⁶³⁸⁾ WROBLEWSKI et OLZEWSKI. C. R. 96-1140-1883; Monatsh. Chem. 4-337. — ⁽⁶³⁹⁾ FARADAY. Ph. Mag. 26-255-1845. — ⁽⁶⁴⁰⁾ WARTHA. Ber. Chem. Gesell. 3-80-1870. — ⁽⁶⁴¹⁾ BALLO. Ber. Chem. Gesell. 4-118-1871. — ⁽⁶⁴²⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-46-490-1856. — ⁽⁶⁴³⁾ DUCLAUX. C. R. 64-1099-1867. — ⁽⁶⁴⁴⁾ DEWAR. Chem. N. 51-27-1885. — ⁽⁶⁴⁵⁾ HANNAY et HOGARTH. Chem. N. 41-105-1880; Jahresh. 40-1880. — ⁽⁶⁴⁶⁾ CLARK. Ph. Mag. 10-329-1857; Jahresh. 44-1880. — ⁽⁶⁴⁷⁾ HIRN. An. Ch. Ph. (4)-10-57-1867. — ⁽⁶⁴⁸⁾ HANNAY. Chem. N. 28-277-1875. — ⁽⁶⁴⁹⁾ HORSTMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 6-51-1868. — ⁽⁶⁵⁰⁾ HERWIG. An. Ph. Chem. Pogg. 137-19-56-1869; 141-85-1870; An. Ch. Ph. (4)-18-440-1869. — ⁽⁶⁵¹⁾ AMAGAT. C. R. 105-1121-1887. — ⁽⁶⁵²⁾ AMAGAT et DESCAMPS. C.

0,0000655 par atmosphère (Amaury et Descamps)⁽⁶⁵²⁾. $\lambda + 8^\circ$ et sous la pression de 607 atmosphères, la compressibilité est de 0,0000980 (non corrigée de la contraction de l'enveloppe) (Cailletet)⁽⁶⁵³⁾. Entre 9 et 58 atmosphères, elle est de 0,000087 à 15°,6 et de 0,000174 à 99°,5 (Amagat)⁽⁶⁵⁴⁾.

Regnault, Wüllner et Grotrian, de Hen, Herwig, Horstmann, Winkelmann, Jarolimek ont étudié^(655 à 661) la tension et la densité de vapeur.

Pouvoir réfringent : 1,645 (Gay-Lussac) ; 1,633 (de la Rive)⁽⁶⁶²⁾. Nasini et Kanonnikof⁽⁶⁶³⁻⁶⁶⁴⁾. Croullebois⁽⁶⁶⁵⁾ a déterminé l'indice de réfraction et de dispersion de la vapeur.

Le sulfure de carbone est une des substances qui ont le plus fort coefficient de polarisation. Son pouvoir spécifique de polarisation magnéto-rotatoire est 3,160 par rapport à celui de l'eau [de la Rive⁽⁶⁶²⁾, Haagen⁽⁶⁶⁴⁾]. [Kundt et Röntgen, Bichat, Rayleigh, Gardon, Becquerel, Quincke, Köpsel, Rodger et Watson^(667 à 674).]

Chaleur spécifique : 0,2468 de 14° à 29°,5 (Schüller)⁽⁶⁷⁵⁾,

0,2575 + 0,000182 *t* entre 4°,47 et 18°,62

[Winkelmann⁽⁶⁷⁶⁾, Hirn⁽⁶⁷⁷⁾]. La chaleur spécifique de la vapeur a été étudiée par Regnault, Winkelmann, Müller^(678 à 680). Conductibilité électrique : 0,055 par rapport à celle de l'eau (Saïd-Effendi)⁽⁶⁸¹⁾. [Blakrode, Bartoli et Papasogli, Thomson et Newal, Gordon, Klemencic, Hopkinson, Schuhmeister, Eaton, Jamin et Maneuvrier, Quincke, Maggie, Cohen^(682 à 685)]. Certains métaux, argent, aluminium, fer, s'électrisent par le frottement avec le sulfure de carbone dans un tube de verre avec

R. 68-1564-1869. — ⁽⁶⁵³⁾ CAILLETET. C. R. 75-77-1872. — ⁽⁶⁵⁴⁾ AMAGAT. C. R. 85-27-159-1877. — ⁽⁶⁵⁵⁾ REGNAULT. C. R. 50-1063-1860; Jahresh. 39-1860; 66-1865. — ⁽⁶⁵⁶⁾ WÜLLNER et GROTRIAN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-44-545-1880. — ⁽⁶⁵⁷⁾ DE HEEN. B. Ac. Belg. 5-9-281; Jahresh. 75-1885. — ⁽⁶⁵⁸⁾ HERWIG. An. Ph. Chem. Pogg. 137-19-1869; Jahresh. 71-1869. — ⁽⁶⁵⁹⁾ HORSTMANN. Jahresh. 30-1868. — ⁽⁶⁶⁰⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 2-9-208-358-1880; Jahresh. 49-1880. — ⁽⁶⁶¹⁾ JAROLIMEK. Monatsch. Chem. 4-195; Jahresh. 79-1885. — ⁽⁶⁶²⁾ DE LA RIVE. An. Ch. Ph. (4)-45-57-1868; 22-17-1871. — ⁽⁶⁶³⁾ NASINI. Ber. Chem. Gesell. 15-2883-1882. — ⁽⁶⁶⁴⁾ KANONNIKOF. J. prakt. Chem. (2)-31-321-1885. — ⁽⁶⁶⁵⁾ CROULLEBOIS. An. Ch. Ph. (4)-20-156-1870; C. R. 67-696-1868. — ⁽⁶⁶⁶⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 134-117-1867. — ⁽⁶⁶⁷⁾ KÜNDT et RÖNTGEN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-6-332; 8-278-1879; Jahresh. 144-1879. — ⁽⁶⁶⁸⁾ BICHAT. C. R. 88-712-1879. — ⁽⁶⁶⁹⁾ RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 37-146-1885; Proc. Roy. Soc. 38-76-1885. — ⁽⁶⁷⁰⁾ GORDON. Jahresh. 1-1884. — ⁽⁶⁷¹⁾ BECQUEREL. C. R. 100-1374-1885; An. Ch. Ph. (6)-6-145-1885. — ⁽⁶⁷²⁾ QUINCKE. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-24-606-1885; Jahresh. 341-1885. — ⁽⁶⁷³⁾ KÖPSEL. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-26-456-1885; Jahresh. 543-1885. — ⁽⁶⁷⁴⁾ ROGER et WATSON. Phil. Trans. 186 A. 621; Z. ph. Chem. 19-323-1806. — ⁽⁶⁷⁵⁾ SCHÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. Ergänzungsband. 5-116-192-1871. — ⁽⁶⁷⁶⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 150-592-1875. — ⁽⁶⁷⁷⁾ HIRN. An. Ch. Ph. (4)-40-63-91-1867. — ⁽⁶⁷⁸⁾ REGNAULT. C. R. 36-676-1855. — ⁽⁶⁷⁹⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 150-603-1873; Jahresh. 58-1873. — ⁽⁶⁸⁰⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-18-94-1883; Jahresh. 137-1885. — ⁽⁶⁸¹⁾ SAÏD-EFFENDI. C. R. 68-1565-1869. — ⁽⁶⁸²⁾ BLEEKRODE. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-3-161-1878; Jahresh. 148-1878. — ⁽⁶⁸³⁾ BARTOLI et PAPASOGLI. Gazzet. ch. ital. 13-35. — ⁽⁶⁸⁴⁾ THOMSON et NEWAL. Proc. Roy. Soc. 42-410-1887. — ⁽⁶⁸⁵⁾ GORDON. Proc. Roy. Soc. 27-270-1878; 28-155-1870. — ⁽⁶⁸⁶⁾ KLEMENCIC. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-94-712; Jahresh. 1-226-1885. — ⁽⁶⁸⁷⁾ HOPKINSON. Proc. Roy. Soc. 43-156-1889. — ⁽⁶⁸⁸⁾ SCHUHMEISTER. An. Ph. Chem. Wiedm. 83-45; Jahresh. 108-1881. — ⁽⁶⁸⁹⁾ EATON. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-45-225-1882; Jahresh. 167-1882. — ⁽⁶⁹⁰⁾ JAMIN et MANEUVRIER. C. R. 95-6-1882. — ⁽⁶⁹¹⁾ QUINCKE. Jahresh. 34-1870. — ⁽⁶⁹²⁾ MAGGIE. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-25-421-1885; Jahresh. 84-1885. — ⁽⁶⁹³⁾ COHEN. Chem. N. 54-306-1886.

production d'étincelles au sein du liquide (Sidot)⁽⁶⁶¹⁾. La constante diélectrique a été mesurée par Drude⁽⁶⁶⁵⁾. Distillé sous une couche d'eau, le sulfure de carbone passe mélangé d'eau en bouillant à 42°,6 sous 740^{mm} [Kundt, Naumann⁽⁶⁹⁶⁻⁶⁹⁷⁾].

Liveing et Dewar⁽⁶⁹⁸⁾ ont étudié son spectre d'absorption.

Le sulfure de carbone dissout l'iode, le soufre, le phosphore, le camphre, le caoutchouc (Gérard), l'anhydride sulfureux liquide (Sestini)⁽⁶⁹⁹⁾, le triiodure de bore (Moissan). Il se mélange avec les huiles essentielles, les huiles grasses, l'alcool et l'éther. Il forme avec l'eau un hydrate cristallisé prenant naissance quand on le filtre à l'air [Berthelot⁽⁷⁰⁰⁾, Duclaux⁽⁷⁰¹⁾, Villard⁽⁷⁰³⁾]. Le sulfure de carbone n'est pas complètement insoluble dans l'eau : mais il s'y décompose lentement (Sestini)⁽⁷⁰⁵⁾. 1 lit. d'eau dissout en sulfure de carbone : 1^{er},78 à 15° (Dumas)⁽⁷⁰⁴⁾; 2^{er},03 à 13-14° (Page)⁽⁷⁰⁵⁾; 1^{er},94 à 10° (Chancel et Parmentier)⁽⁷⁰⁶⁾. D'après ces auteurs, la solubilité décroît à mesure que la température s'élève. Ckiandi, Péligot⁽⁷⁰⁷⁻⁷⁰⁸⁾.

Le sulfure de carbone est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu; pour l'alcool aqueux, le point de saturation est en rapport avec la richesse de l'alcool. A 17°, 10^{cc} d'alcool dissolvent en sulfure de carbone (Tuchschmidt et Follenius)⁽⁷⁰⁹⁾ :

18 ^{cc} ,2	pour l'alcool à	98°,5
10 ^{cc} ,0	—	96°,95
5 ^{cc} ,0	—	91°,37
2 ^{cc} ,0	—	76°,02
0 ^{cc} ,0	—	47°,90

Schüller, Marignac, Winkelmann, Gutrie, Brown^(710 à 714) ont étudié les mélanges de sulfure de carbone avec l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, le chlorure de carbone.

La plupart des sels métalliques sont insolubles dans le sulfure de carbone, sauf les chlorure, bromure et iodure mercuriques, le chlorure ferrique, le nitrate de plomb et surtout le nitrate de mercure (Arctowski)⁽⁶⁵⁶⁾. La vapeur de sulfure de carbone est absorbée par le charbon végétal [Hunter⁽⁷¹⁵⁾, Eiloart⁽⁷¹⁶⁾].

Chaleur de formation C : diam. + S² sol. = CS² gaz — 21^{cal},1. Chaleur de combustion : + 252^{cal},8; + 253^{cal},3; + 265^{cal},1. [Berthelot, Thomsen⁽⁷¹⁷⁻⁷¹⁸⁾].

— (661) SIDOT. C. R. 74-179-1872. — (665) DRUDE. Z. ph. Chem. 23-267-1897. — (696) KUNDT. An. Ph. Chem. Pogg. 140-489-1870. — (697) NAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 10-1427-1877. — (698) LIVEING et DEWAR. Chem. N. 47-121-1883. — (699) SESTINI. Gazzet. ch. ital. 74-473. — (700) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-46-490-1836. — (701) DUCLAUX. C. R. 64-1099-1867. — (702) VILLARD. An. Ch. Ph. (7)-11-289-1897. — (703) SESTINI. B. Soc. Ch. 17-253-1872. — (704) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-7-5-1876. — (705) PAGE. Jahresb. 279-1880; Chem. N. 41-195-1880. — (706) CHANCEL et PARMENTIER. C. R. 99-892-1884; 100-773-1885. — (707) CKIANDI. B. Soc. Ch. (2)-43-562-1885. — (708) PÉLIGOT. B. Soc. Ch. (2)-43-563-1885. — (709) TUCHSCHMIDT et FOLLENIUS. Ber. Chem. Gesell. 4-583-1871. — (710) SCHÜLLER. Jahresb. 89-1870. — (711) MARIGNAC. Jahresb. 105-1870. — (712) WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 150-605-1873; Jahresb. 58-1873. — (713) GUTRIE. Chem. N. 50-253-1881; Jahresb. 1-123-1884. — (714) BROWN. J. Chem. Soc. 35-547-1879; 39-202-304-1881. — (715) HUNTER. J. Chem. Soc.

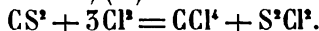
Propriétés chimiques. — Sous l'influence de la lumière solaire, le sulfure de carbone se décomposerait en soufre et protosulfure de carbone (Sidot) ⁽⁷¹⁹⁾. D'après Berthelot cette décomposition est partielle en présence de l'oxygène de l'air et ne se produit pas à la lumière diffuse. Cette oxydation est déterminée, à la température ordinaire, par le travail préliminaire des énergies lumineuses [Lœw, Kern, Berthelot ^(722 à 723)].

Quand on le fait passer à travers un tube de porcelaine porté au rouge, il se décompose partiellement en soufre et carbone et il s'établit un équilibre entre le sulfure de carbone, le soufre et le charbon [Berthelot, Stein, Buff et Hofmann ^(723 à 725)].

Le sulfure de carbone ne conduit pas le courant et n'est pas décomposé par un courant de 450 éléments (Lapschin et Fichanowitsch) ⁽⁷²⁶⁾. La vapeur de sulfure de carbone n'est pas attaquée par l'étincelle électrique à 100° en présence d'électrodes en charbon [Hofmann ⁽⁷²⁶⁾, Arctowski, Lengyel ⁽⁷²⁹⁻⁷³⁰⁾]. Les vapeurs de sulfure de carbone, mélangées d'hydrogène et dirigées sur de la mousse de platine chauffée, se décomposent en hydrogène sulfuré et charbon (Cossa) ⁽⁷³¹⁾. Sous l'action de l'effluve, l'hydrogène et le sulfure de carbone fournissent un produit solide, jaune, ayant l'odeur du mercaptan et répondant à la formule $C^2H^2S^4$ [Berthelot, Losanitsch et Jovitschitsch ⁽⁷³²⁻⁷³³⁾]. L'azote, l'argon et l'hélium se combinent aussi au sulfure de carbone sous l'action de l'effluve (Berthelot) ⁽⁷³³⁾.

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

Le chlore sec transforme le sulfure de carbone en tétrachlorure de carbone au rouge, et en sulfochlorure à la température ordinaire; à l'état humide, il produit du chlorure trichlorométhylsulfureux ou sulfite de tétrachlorure de carbone CCl_4SO_2 (Kolbe) ⁽⁷³⁴⁾. En présence de perchlore de molybdène, il se fait du tétrachlorure de carbone et du protochlorure de soufre (Aronheim) ⁽⁷³⁵⁾ :



Le perchlore de phosphore donne aussi du tétrachlorure de carbone [Carius, Rathke ⁽⁷³⁶⁻⁷³⁷⁾]. Le sulfure de carbone réagit à chaud sur le chlo-

(2)-6-186-1868. — ⁽⁷¹⁶⁾ EILOART. Chem. N. 52-184-1885. — ⁽⁷¹⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 91-191-707-1880; An. Ch. Ph. (5)-23-209; B. Soc. Ch. (2)-41-9-1884. — ⁽⁷¹⁸⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-2616-1885. — ⁽⁷¹⁹⁾ SIDOT. C. R. 74-179-1872; 81-52-1875. — ⁽⁷²⁰⁾ LÆW. Z. f. Chem. 11-622-1868. — ⁽⁷²¹⁾ KERN. Jahrb. 216-1876. — ⁽⁷²²⁾ BERTHELOT. C. R. 126-1060-1898. — ⁽⁷²³⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-11-450-1869; C. R. 67-1251. — ⁽⁷²⁴⁾ STEIN. J. prakt. Chem. 106-516-1869. — ⁽⁷²⁵⁾ BUFF et HOFMANN. Jahrb. 29-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860. — ⁽⁷²⁶⁾ LAPSCHIN et FICHANOWITSCH. B. Ac. N. Pétersb. 10-81; J. Pharm. (3)-61-95; Jahrb. 51-1861. — ⁽⁷²⁷⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 4-245-1871. — ⁽⁷²⁸⁾ ARCTOWSKI. Z. anorg. Chem. 8-314-1895. — ⁽⁷²⁹⁾ LENGYEL. Ber. Chem. Gesell. 27-55. — ⁽⁷³⁰⁾ COSSA. Ber. Chem. Gesell. 1-117-1868. — ⁽⁷³¹⁾ BERTHELOT. C. R. 129-153-1899; An. Ch. Ph. (7)-19-145-1900; C. R. 120-1515-1895. — ⁽⁷³²⁾ LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. 30-155-1897. — ⁽⁷³³⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 45-41-1845; 54-148-1845. — ⁽⁷³⁴⁾ ARONHEIM. Ber. Chem. Gesell. 9-1788-1876. — ⁽⁷³⁵⁾ CARIUS. An. Chem.

rure de soufre avec formation de tétrachlorure de carbone. Le trichlorure d'iode agit, à froid, en donnant du chlorure de soufre, du tétrachlorure de carbone et un chlorure double d'iode et de soufre (Weber)⁽⁷³⁸⁾; le trichlorure d'iode pur, exempt de protochlorure, donne la réaction (Hannay)⁽⁷³⁹⁾:

$$4CS_2 + 6ICl_3 = 2CCl_4 + 2CSCl_2 + 3S_2Cl_2 + 3I_2.$$

[Klason, Hofmann, Müller, Husemann, Bertrand et Finot^(740 à 744)].

Le brome n'a pas d'action au rouge sur le sulfure de carbone; mais un mélange de ces deux corps en présence de l'eau, donne après plusieurs mois du sulfoxybromure de carbone (Berthelot)⁽⁷⁴⁵⁾. En présence de bromure d'iode, d'antimoine ou autres, il se fait du tétrabromure de carbone (Boles et Groves)⁽⁷⁴⁶⁾; le même corps prend naissance par l'action de brome en présence d'eau ou d'alcali et à la lumière directe [Habermann⁽⁷⁴⁷⁾, Urech⁽⁷⁴⁸⁾].

Chauffé en présence de l'air, le sulfure de carbone brûle avec une flamme bleue en fournissant des acides carbonique et sulfureux; avec l'oxygène, il produit en brûlant une forte détonation au contact d'un corps chaud; il est plus inflammable que l'éther (Berthelot)⁽⁷⁴⁹⁾. L'oxydation de ce corps a été étudié par Millon, Becquerel, Dixon et Russell^(750 à 752). Le sulfure de carbone transforme, à haute température, le silicium en sulfure (Colson)⁽⁷⁵³⁾. Sa vapeur attaque le bore pur au rouge vif en produisant du sulfure de bore (Moissan)^(753 a).

Les métaux alcalins et leurs amalgames réagissent sur le sulfure de carbone à chaud [Berzélius, Löw, Hermann, Guignet, Reichl^(754 à 756)]. Avec l'alliage liquide de potassium et de sodium, le sulfure de carbone forme un enduit brun jaunâtre éminemment explosif (Thorpe)⁽⁷⁵⁹⁾. La mousse de platine, sur laquelle passe un courant d'azote chargé de vapeurs de sulfure de carbone à 450°, se convertit en une poudre noire Pt²S²C qui brûle dans l'oxygène au-dessus du rouge et qui n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique et azotique et qui l'est à peine par l'eau régale (Schützenberger)⁽⁷⁶⁰⁾.

Cluzel, Thénard et Vauquelin, Merz et Weith, Wöhler^(761 à 764) ont étu-

Pharm. Lieb. **113**-195-1866. — ⁽⁷³⁷⁾ RATHKE. Z. f. Chem. 57-1870; An. Pharm. Chem. Lieb. **167**-198-1875. — ⁽⁷³⁸⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-459-1866; Jahrsb. 158-1866. — ⁽⁷³⁹⁾ HANNAY. Chem. N. **28**-254-1875; Jahrsb. 217-1878. — ⁽⁷⁴⁰⁾ KLASON. Ber. Chem. Gesell. **20**-2576-1887. — ⁽⁷⁴¹⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-264-1860; Jahrsb. 391-1860. — ⁽⁷⁴²⁾ MÜLLER. J. Chem. Soc. **15**-41-1862. — ⁽⁷⁴³⁾ HUSEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **117**-229-1861; Jahrsb. 122-1861. — ⁽⁷⁴⁴⁾ BERTRAND et FINOT. Chem. Centr. Bl. 661-1880. — ⁽⁷⁴⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**53**-145-1858. — ⁽⁷⁴⁶⁾ BOLAS et GROVES. J. Chem. Soc. (2)-**7**-77-1869; Ber. Chem. Gesell. **3**-508-1870. — ⁽⁷⁴⁷⁾ HABERMANN. Ber. Chem. Gesell. **6**-549-1875. — ⁽⁷⁴⁸⁾ URECH. Ber. Chem. Gesell. **15**-990-1882. — ⁽⁷⁴⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**49**-486; **51**-74-1857. — ⁽⁷⁵⁰⁾ MILLON. C. R. **51**-249-1860. — ⁽⁷⁵¹⁾ BECQUEREL. C. R. **56**-237-1865. — ⁽⁷⁵²⁾ DIXON et RUSSELL. J. Chem. Soc. **75**-600-1890. — ⁽⁷⁵³⁾ COLSON. C. R. **94**-1526-1882. — ^(753 a) MOISSAN. C. R. **113**-205-1892. — ⁽⁷⁵⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-444. — ⁽⁷⁵⁵⁾ LÖW. Jahrsb. 140-1865; 119-1866. — ⁽⁷⁵⁶⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. **79**-448-1860; Jahrsb. 397-1860. — ⁽⁷⁵⁷⁾ GUIGNET. B. Soc. Ch. 111-1861. — ⁽⁷⁵⁸⁾ REICHL. Chem. Centr. Bl. 420-1880. — ⁽⁷⁵⁹⁾ THORPE. J. Chem. Soc. **55**-220-1880. — ⁽⁷⁶⁰⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. **111**-391-1890. — ⁽⁷⁶¹⁾ CLUZEL. An. Ch. Ph. **84**-72. — ⁽⁷⁶²⁾ THÉNARD et VAUQUELIN. An. Ch. Ph. **83**-252-1812. — ⁽⁷⁶³⁾ MERZ et WEITH. Jahrsb. Techn. **11**-513; **12**-241. — ⁽⁷⁶⁴⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-482. — ⁽⁷⁶⁵⁾ SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. **25**-146. —

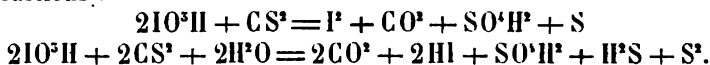
dié l'action du fer, du cuivre, de l'étain dans diverses conditions sur le sulfure de carbone.

Un mélange d'eau et de sulfure de carbone chauffé, sous pression, forme des cristaux d'une combinaison instable $\text{H}^2\text{S} + \text{CS}^2$; une réaction analogue a lieu par le passage d'un courant d'acide sulfhydrique chargé de vapeurs de sulfure de carbone dans un tube refroidi à -25° (Schützenberger) ⁽⁷⁶⁵⁾. En chauffant un mélange d'eau et de sulfure de carbone à 150° , Schlagdenhauffen ⁽⁷⁶⁶⁾ a obtenu les acides carbonique et sulfhydrique (Cagniard de la Tour) ⁽⁷⁶⁷⁾.

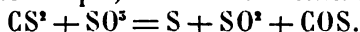
L'action de l'eau, à la température ordinaire, fournit les hydrates $2\text{CS}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (Berthelot); $\text{CS}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Ballo); $2\text{CS}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Duclaux).

Le sulfure de carbone est transformé par l'acide iodhydrique au rouge naissant en méthane (Berthelot) ⁽⁷⁶⁸⁾; de même un mélange de sulfure de carbone et d'acide sulfhydrique, passant sur du cuivre ou du fer au rouge, donne du méthane et de l'éthylène.

Avec l'acide iodique aqueux en tube scellé, le sulfure de carbone donne les réactions :



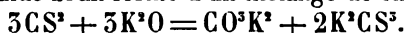
Avec l'anhydride sulfurique, il se fait la réaction (Armstrong) ⁽⁷⁶⁹⁾ :



[Broult et Poggiale, Geuther ⁽⁷⁷⁰⁻⁷⁷¹⁾].

L'acide chlorosulfurique réagit d'une façon analogue (Dewar et Cranston) ⁽⁷⁷²⁾. La vapeur de sulfure de carbone réduit l'acide azotique en donnant de l'acide sulfurique et des vapeurs nitreuses; de même, ce corps réduit les nitrites et dérivés nitrés organiques, en opérant dans les conditions convenables. Le mélange de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote brûle avec une flamme riche en rayons photogéniques [Sell, Delachanal et Mermet ⁽⁷⁷³⁻⁷⁷⁴⁾, Tiffereau ⁽⁷⁷⁵⁾]. L'action de l'eau régle sur le sulfure de carbone donne naissance à l'acide trichlorométhylsulfureux chloré $\text{C Cl}^3 \cdot \text{SO}^2\text{Cl}$ (Schlagdenhauffen et Bloch) ⁽⁷⁷⁶⁾.

La vapeur de sulfure de carbone, diffusée dans le gaz carbonique, reprend l'état liquide lorsque l'on absorbe ce dernier gaz par la potasse (Berthelot) ⁽⁷⁷⁷⁾. Les alcalis caustiques dissolvent le sulfure de carbone en donnant un liquide brun formé d'un mélange de carbonate et de sulfo-carbonate :



En solution alcoolique la potasse donne du carbonate et du xanthate :



Au rouge, les vapeurs d'ammoniaque et de sulfure de carbone se

⁽⁷⁶⁶⁾ SCHLAGDENHAUFFEN. *J. Pharm.* (5)-29-401-1856. — ⁽⁷⁶⁷⁾ CAGNIARD DE LA TOUR. *Ann. Ch. Ph.* (2)-23-266-1823. — ⁽⁷⁶⁸⁾ BERTHELOT. *Ann. Ch. Ph.* (3)-53-14-1858. — ⁽⁷⁶⁹⁾ ARMSTRONG. *Proc. Roy. Soc.* 18-510-1870; *Ber. Chem. Gesell.* 2-712-1869. — ⁽⁷⁷⁰⁾ BROULT et POGGIALE. *J. Pharm.* 24-137. — ⁽⁷⁷¹⁾ GEUTHER. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* 109-71. — ⁽⁷⁷²⁾ DEWAR et CRANSTON. *Chem. N.* 20-174-1869. — ⁽⁷⁷³⁾ SELL et BIDERMAN. *Ber. Chem. Gesell.* 5-89-1872. — ⁽⁷⁷⁴⁾ DELACHANAL et MERMET. *C. R.* 79-1078-1894. — ⁽⁷⁷⁵⁾ TIFFEREAU. *C. R.* 39-692-1854. — ⁽⁷⁷⁶⁾ SCHLAGDENHAUFFEN et BLOCH. *Chem. Centr. Bl.*-11-794-1893. — ⁽⁷⁷⁷⁾ BERTHELOT. *Ann. Ch. Ph.* (4)-26-

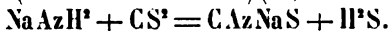
transforment en hydrogène sulfuré et acide sulfocyanhydrique; en solution aqueuse, il se fait du sulfocarbonate et du sulfocyanate d'ammonium; en solution alcoolique, il se forme en plus du sulfocarbonate d'ammonium [Zeise, Laurent, Zouteveen, Hofmann (⁷⁷⁸ à ⁷⁸¹)]. Le sulfure de carbone, agité avec un lait de chaux, de baryte ou de strontiane, produit des sulfocarbonates basiques; la magnésie donne une combinaison jaune, soluble [Sestini, Walker (⁷⁸²-⁷⁸³)]. En vase clos, avec de l'eau de baryte, il donne (Chancel et Parmentier) (⁷⁸⁴) :



Le sulfure de carbone est un des agents sulfurants les plus énergiques qu'on connaisse; en vase clos ou au rouge, il transforme les oxydes métalliques en sulfures qui, parfois, sont cristallisés (Frémy) (⁷⁸⁵). Les solutions salines aqueuses à 200-250° et quelques sels anhydres fournissent aussi des sulfures [Schlagdenhauffen (⁷⁸⁶), Berzélius, Schöne, Deville (⁷⁸⁶ à ⁷⁸⁸)].

Les chlorates et les hypochlorites sont réduits par le sulfure de carbone en chlorures; les chromates et bichromates donnent un dépôt de soufre et d'oxyde de chrome; avec le permanganate de potassium, il y a oxydation complète (Cloëz et Guignet) (⁷⁸⁹). A chaud, le sulfure de carbone, en vapeurs, réagit avec incandescence sur le chromate de potassium, transforme l'antimoniote de potassium en sulfoantimoniote insoluble, le manganate de potassium en sulfures de potassium et de manganèse; il donne, avec l'oxalate de potassium, du sulphydrate de potassium, du soufre et du charbon; avec le pyrophosphate de sodium, du métaphosphate et du sulfure de sodium (Müller) (⁷⁹⁰). Avec une solution potassique de cyanure de mercure, le sulfure de carbone donne un précipité blanc explosif qui devient ensuite écarlate en présentant la composition HgS^2Cl ; le mercure de ce composé peut être remplacé par du cuivre en donnant un sel aussi explosif (Thompson) (⁷⁹¹). Quand on fait passer des amines mélangées de vapeurs de sulfure de carbone dans un tube au rouge, il se fait un dépôt de charbon de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfocyanique. Avec les solutions aqueuses d'amides en vase clos, il se fait, en plus, les acides correspondants; avec les solutions alcooliques, on obtient les éthers.

Avec le zinc-éthyle, le sulfure de carbone donne des composés de la nature des mercaptans [Frankland, Grabowski (⁷⁹²)]. A une douce température, l'amidure de sodium donne du sulfocyanate d'ammonium et de l'hydrogène sulfuré (Beilstein et Geuther) (⁷⁹³) :



170-1872. — (⁷⁷⁸) ZEISE. J. Chem. Ph. Schweig. 36-1; 41-08-170; 43-160. — (⁷⁷⁹) LAURENT. Jahresh. 586-1847-1848. — (⁷⁸⁰) ZOUTEVEEN. Chem. Centr. Bl. 821-1870. — (⁷⁸¹) HOFMANN. Jahresh. 334-1858. — (⁷⁸²) SESTINI. B. Soc. Ch. 17-253-1872. — (⁷⁸³) WALKER. Chem. N. 30-28-1874. — (⁷⁸⁴) CHANCEL et PARMENTIER. C. R. 99-892-1884. — (⁷⁸⁵) FRÉMY. C. R. 35-27-1852. — (⁷⁸⁶) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 6-444-1826. — (⁷⁸⁷) SCHÖNE. Jahresh. 122-1861. — (⁷⁸⁸) DEVILLE. C. R. 35-261-1852. — (⁷⁸⁹) CLOEZ et GUIGNET. C. R. 46-1110-1858. — (⁷⁹⁰) MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 127-404. — (⁷⁹¹) THOMPSON. Ber. Chem. Gesell. 11-517-1878. — (⁷⁹²) GRABOWSKI.

Le sulfure de carbone s'unit à la triéthylphosphine, en formant le composé $P(C^2H^5)^3 \cdot CS_2$, prismes rouges rubis insolubles (Hofmann) ⁽⁷⁹⁴⁾; il se combine aussi en solution étherée à l'amylamine en donnant $C^{11}H^{26}Az^2S^2$, corps cristallisé. De même avec la triméthylamine (Bleunard) ⁽⁷⁹⁵⁾. Un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et d'alcool, passant sur du cuivre chauffé au rouge, donne de l'oxysulfure de carbone et d'autres produits de décomposition de l'alcool (Carnelly) ⁽⁷⁹⁶⁾. Enfin, ajouté en petite quantité à des mélanges d'acides acétique ou formique avec du brome, il provoque la combinaison de ces corps en restant lui-même inaltéré (Hell et Mühlhäuser) ⁽⁷⁹⁷⁾.

Propriétés physiologiques. — Le sulfure de carbone, mélangé à l'état de vapeur avec une masse d'air considérable, peut être introduit dans les organes respiratoires sans produire de troubles immédiats; cependant un pareil mélange ne peut pas être respiré impunément pendant longtemps. Lorsque l'air respiré en renferme un vingtième de son volume, le mélange agit rapidement sur l'économie animale et finit par déterminer la mort [Dumas, Cloëz ⁽⁷⁹⁸⁻⁷⁹⁹⁾]. C'est, somme toute, un toxique puissant, faisant périr rapidement les animaux inférieurs et produisant chez l'homme des maux de tête, des nausées, des vertiges, un affaiblissement général des sens, des forces musculaires et de l'intelligence.

Caractères et analyse. — On peut reconnaître qualitativement le sulfure de carbone dans les gaz ou dans l'air soit en faisant passer ceux-ci dans une boule de verre chauffée au rouge, sur des bandes de cuivre qui deviennent irisées (Vogel) ⁽⁸⁰⁰⁾, soit en le faisant passer dans des hydrates alcalino-terreux avec lesquels il forme des sulfocarbonates (Sestini) ⁽⁸⁰¹⁾. Cette même réaction permet d'en retrouver un dix-millième en solution.

Le dosage du sulfure de carbone se fait en le transformant au moyen de la potasse alcoolique en xanthate de potassium qu'on titre à l'aide d'une solution normale au 50° de sulfate de cuivre (Grete) ⁽⁸⁰²⁾.

Applications et industrie. — La préparation industrielle du sulfure de carbone est basée sur le même principe que la préparation des laboratoires. Ce corps est employé actuellement : 1° dans la vulcanisation du caoutchouc (Parkes, Péroncel et Gérard); 2° dans le traitement des grès bitumineux (Moussu); 3° pour l'extraction des huiles essentielles et des parfums (Millon); 4° pour retirer des tourteaux d'huile, des os, des chiffons ayant servi au graissage des machines, etc., les corps gras qu'ils renferment encore (Deiss) ⁽⁸⁰³⁾; 5° comme insecticide pour la conservation des grains (Doyère, Cloëz) ⁽⁸⁰⁴⁻⁸⁰⁵⁾ ou pour la destruction du phyl-

An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-165-1866. — ⁽⁷⁹⁵⁾ BEILSTEIN et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-88-1858. — ⁽⁷⁹⁴⁾ HOFMANN. B. Soc. Ch. **116**-1859. — ⁽⁷⁹³⁾ BLEUNARD. C. R. **87**-1040-1878. — ⁽⁷⁹⁶⁾ CARNELLY. J. Chem. Soc. (2)-**43**-525-1875. — ⁽⁷⁹⁷⁾ HELL et MÜHLHAUSER. Ber. Chem. Gesell. **10**-2102-1877; **11**-241-1878. — ⁽⁷⁹⁸⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-**7**-5-1876. — ⁽⁷⁹⁹⁾ CLOËZ. C. R. **63**-185-1866. — ⁽⁸⁰⁰⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. **2**-741-1869. — ⁽⁸⁰¹⁾ SESTINI. B. Soc. Ch. **17**-255-1872. — ⁽⁸⁰²⁾ GRETE. Ber. Chem. Gesell. **9**-925-1876. — ⁽⁸⁰³⁾ DEISS. C. R. **42**-207-1856. — ⁽⁸⁰⁴⁾ DOYÈRE. Technologiste **573**-1857. — ⁽⁸⁰⁵⁾ CLOËZ. C. R. **63**-185-

loxa; pour ce dernier usage, on employait le sulfure de carbone, à l'état de sulfocarbonates ou solidifié par un procédé quelconque (Cassius, Mercier)⁽⁸⁰⁶⁻⁸⁰⁷⁾; 6° pour la conservation des aliments [Zeller, Schiff⁽⁸⁰⁸⁻⁸⁰⁹⁾]; 7° en médecine, comme anesthésique local (Simpson)⁽⁸¹⁰⁾, comme désinfectant ou parasiticide; ou enfin en pulvérisations dans la gorge dans les cas de diphtérie confirmée.

Dichlorosulfure de carbone CSCl^2 (*thiophosgène, chlorure de thiocarbonyle*). — Ce composé est produit par l'action du chlore sec sur le sulfure de carbone : $\text{CS}^2 + \text{Cl}^2 = \text{Cl}^2\text{S} + \text{CSCl}^2$; ou quand on fait passer un mélange de vapeurs de tétrachlorure de carbone et d'hydrogène sulfuré à travers un tube porté au rouge : $\text{CCl}^4 + \text{H}^2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{CSCl}^2$ (Kolbe)⁽⁸¹¹⁾; ou en réduisant le chlorosulfure CSCl^4 par la poudre d'argent (Rathke)⁽⁸¹²⁾ ou par l'étain et l'acide chlorhydrique (Klason)⁽⁸¹³⁾.

C'est un liquide mobile, rouge, d'une odeur suffocante, se décomposant à l'air humide en répandant des fumées, bouillant à 73° 5, décomposable par l'eau et les alcalis en acides carbonique, sulfhydrique et chlorhydrique, l'ammoniaque donne en plus du sulfocyanate d'ammonium. Il se décompose peu à 200°; mais en présence de chlorure d'ammonium, il se dédouble en sulfure et tétrachlorure de carbone (Bergreen)⁽⁸¹⁴⁾. Il s'unit au chlore qui le transforme en tétrachlorosulfure CSCl^4 ; avec le soufre en vase clos à 150°, il se convertit en sulfochlorure de thiocarbonyle CS^2Cl^2 (Klason)⁽⁸¹⁵⁾; avec le sulfite de potassium, il donne de l'acide sulfométhine-trisulfonique $\text{C}(\text{SO}^2\text{K})^3\text{SH}$. Soumis à l'action des alcools et des alcoolates, le chlorosulfure de carbone donne des éthers chlorosulfocarboniques; avec les bases secondaires, il donne des chlorures sulfocarboniques; il réagit sur le benzène, l'amylène, le zinc-éthyle.

Conservé plusieurs mois à la lumière, le chlorosulfure de carbone se polymérise et fournit un solide cristallisé, incolore, inaltérable à l'air, d'odeur faible, fusible à 112° 5, entraînable par la vapeur d'eau, transformable en chlorosulfure liquide à 180° (Rathke, Rathke et Schaefer, Klason, Billeter, Billeter et Strohl)⁽⁸¹⁵⁻⁸¹⁹⁾.

Tétrachlorosulfure de carbone CSCl^4 (*méthylmercaptan perchloré*). — Ce composé est obtenu par l'action d'un courant de chlore dans du sulfure de carbone renfermant une petite quantité d'iode; ou par l'action prolongée d'un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse sur le sulfure de carbone [Rathke⁽⁸²⁰⁾, Klason⁽⁸¹⁵⁾]. C'est un

1866. — (806) CASSIUS. C. R. 85-748-954-1877. — (807) MERCIER. C. R. 84-916-1877. — (808) ZELLER. Ber. Chem. Gesell. 9-707-1080-1876. — (809) SCHIFF. Ber. Chem. Gesell. 9-828-1876; 11-1529-1878. — (810) SIMPSON. Monit. Scient. 272-1866. — (811) KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 45-43; 54-147. — (812) RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-204. — (813) KLASON. Ber. Chem. Gesell. 20-2576-1887. — (814) BERGREEN. Ber. Chem. Gesell. 21-357-1888. — (815) RATHKE. Z. Chem. 57-1870. — (816) RATHKE et SCHEFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 169-101-1875. — (817) KLASON. Ber. Chem. Gesell. 20-2384-1887. — (818) BILLETTER. Ber. Chem. Gesell. 20-1629-1887. — (819) BILLETTER et STROHL. Ber. Chem. Gesell. 21-102-1888. —

liquide jaune d'or, d'odeur intense et désagréable, attaquant fortement les yeux et les organes respiratoires, de densité : 1,712 (Rathke); 1,722 (Klason); bouillant à 146°, 148° (Rathke); 149° (Klason). Chauffé en vase clos à 200°, il se détruit en donnant du chlorure de soufre; il dissout le chlore sans être attaqué; l'eau à 160° le décompose entièrement en gaz carbonique, acide chlorhydrique et en soufre; la poudre d'argent le décompose en donnant finalement du chlorosulfure [Rathke ⁽⁸²⁰⁾, Klason ⁽⁸¹³⁾].

Hexachlorosulfure de carbone C³S²Cl⁶. — Ce corps s'obtient dans le résidu de la distillation du corps précédent. Prismes incolores, brillants, fusibles à 57°4, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, d'odeur faible, décomposables par la chaleur (Rathke) ⁽⁸²¹⁾.

Disulfure de trichlorométhyle (CCl³S)². — Cette substance se prépare par l'action ménagée de la poudre d'argent sur le tétrachlorosulfure de carbone. Huile jaune, épaisse, bouillant dans le vide à 135°, décomposable par la chaleur (Klason) ⁽⁸¹³⁾.

Sulfochlorure de thiocarbonyle CS²Cl². — Ce corps est obtenu en chauffant en vase clos à 130°-150°, avec du soufre, le dichlorosulfure de carbone et en distillant dans le vide. Huile jaune, bouillant dans le vide à 140°, décomposable par le chlore en tétrachlorosulfure et par le soufre à 160° en chlorure de soufre et sulfure de carbone (Klason) ⁽⁸¹³⁾.

Bromosulfure de carbone C²Br⁴S³. — Un mélange de sulfure de carbone et de brome abandonné plusieurs jours, puis distillé, laisse un résidu rougeâtre CS²Br⁴ que l'eau ou l'alcool décompose en donnant du bromure de soufre et du bromosulfure de carbone.

Ce composé se présente en prismes ou en tables, peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus solubles dans le benzène et le chloroforme, très solubles dans le sulfure de carbone et le brome, fondant à 125°, décomposables par la chaleur et par les alcalis. L'action de la chaleur donne naissance à du brome, à du bromure de soufre, à du tétrabromure de carbone et à un corps bleu pulvérulent, soluble en bleu dans l'acide sulfurique et paraissant répondre à la formule C²Br⁴S⁴.2H²O (Hell et Urech) ⁽⁸²²⁾.

OXSULFURE DE CARBONE COS = 60,06 (C: 49,97; O: 26,64; S: 55,57)

(Sulfure de carbonyle)

Préparation et formation. — Ce composé s'obtient en mélangeant, à basse température, de l'acide sulfurique étendu et du sulfocyanure de potassium ou d'ammonium; à 20°, il se fait la réaction régulière :

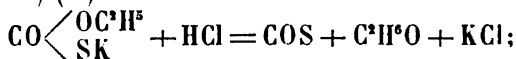


Il se produit, en même temps, des acides carbonique, cyanhydrique et

⁽⁸²⁰⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-193-1873. — ⁽⁸²¹⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-209-1873. — ⁽⁸²²⁾ HELL et URECH. Ber. Chem. Gesell. 15-273-1882; 16-1144-1147-

formique et du sulfure de carbone. On retient les premiers par la potasse ou l'oxyde de mercure humide, le second par du caoutchouc non vulcanisé ou par de la triéthylphosphine, ou par du charbon de bois calciné; enfin, le gaz obtenu est desséché sur le chlorure de calcium ou l'acide sulfurique [Than ⁽⁸²⁵⁾, Klason ⁽⁸²⁴⁾, Ilosvay ⁽⁸²⁵⁾, Bender ⁽⁸²⁶⁾].

L'oxysulfure de carbone prend encore naissance : 1° quand on fait passer dans un tube au rouge un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur de soufre (Than) ⁽⁸²⁵⁾; 2° par l'action de l'anhydride carbonique sur le soufre bouillant [Cossa ⁽⁸²⁷⁾, Chevrier ⁽⁸²⁸⁾, Berthelot ⁽⁸²⁹⁾] : $2CO^2 + 3S = 2COS + SO^2$; 3° par l'action de l'anhydride sulfurique sur le sulfure de carbone à 100° (Armstrong) ⁽⁸³⁰⁾ : $CS^2 + 3SO^2 = COS + 4SO^2$; 4° par l'action du sulfure de carbone sur l'urée à 110°, sur l'oxamide à 200°; 5° en chauffant à 300° de l'acide thiacétique (Ladenburg) ⁽⁸³¹⁾; 6° par décomposition de l'éthylthiocarbonate de potassium par l'acide chlorhydrique (Salomon) ⁽⁸³²⁾ :



7° par l'action de l'acide sulfurique sur les isosulfocyanates alcooliques; 8° par l'action de l'acide chlorosulfurique SO^2HCl sur le sulfure de carbone à 100°; 9° par l'action du cuivre au rouge sur un mélange d'alcool et de sulfure de carbone ⁽⁸³³⁾; 10° en chauffant du kaolin dans un courant de vapeur de sulfure de carbone (A. Gautier) ⁽⁸³⁴⁾, ou en calcinant un mélange d'outremer et de charbon (Böttinger) ⁽⁸³⁵⁾; 11° enfin, en faisant agir l'oxychlorure de carbone $COCl^2$ sur le sulfure de cadmium [Nuricsan ⁽⁸³⁶⁾, Weigert ⁽⁸³⁷⁾].

Propriétés. — L'oxysulfure de carbone est un gaz complètement inodore, quand il est pur (Klason) ⁽⁸²⁴⁾, de densité 2,1046, soluble dans son volume d'eau en donnant une solution insipide (Klason) ⁽⁸²⁴⁾, soluble également dans l'alcool absolu et les carbures liquides (Berthelot) ⁽⁸³³⁾. Le coefficient de dilatation a été mesuré par Ilosvay ⁽⁸²⁵⁾. Il se liquéfie facilement dans l'appareil Cailletet dans les conditions suivantes :

0°	17°	41°,2	69°	85°
12 ^m ,5	21 ^m ,5	45 ^m	65 ^m	80 ^m

Le point critique est situé vers +105°. L'oxysulfure liquide est incolore, mobile, réfringent. Détendu brusquement, il se réduit en petits flocons qui persistent pendant quelques instants. A l'état liquide, il dissout le soufre et se mêle à l'alcool et à l'éther, mais non à l'eau et

1885. — ⁽⁸²⁵⁾ THAN. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 256-1867. — ⁽⁸²⁴⁾ KLASON. J. prakt. Chem. (2)-36-64-1887. — ⁽⁸²⁵⁾ ILOSVAY. B. Soc. Ch. (2)-37-294-1882. — ⁽⁸²⁶⁾ BENDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 148-157-1868. — ⁽⁸²⁷⁾ COSSA. Ber. Chem. Gesell. 1-117-1868. — ⁽⁸²⁸⁾ CHEVRIER. C. R. 69-158-1869. — ⁽⁸²⁹⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-40-364-1885. — ⁽⁸³⁰⁾ ARMSTRONG. Ber. Chem. Gesell. 2-712-1869. — ⁽⁸³¹⁾ LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. 1-275-1868; 2-55-271-1869. — ⁽⁸³²⁾ SALOMON. J. prakt. Chem. (2)-5-476-1872. — ⁽⁸³³⁾ WERTZ. 2° Suppl. (1)-1004. — ⁽⁸³⁴⁾ A. GAUTIER. C. R. 107-911-1888. — ⁽⁸³⁵⁾ BÖTTINGER. Ber. Chem. Gesell. 22-506-1889. — ⁽⁸³⁶⁾ NURICSAN. Ber. Chem. Gesell. 24-2067-1891. — ⁽⁸³⁷⁾ WEIGERT. Ber. Chem. Gesell. 36-1007-1005. — ⁽⁸³³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-26-470-1872. — ⁽⁸³⁰⁾ BERTHELOT. B. Soc.

à la glycérine (Hosvay) ⁽⁸²⁵⁾. Les chaleurs de formation ont été déterminées par Berthelot ⁽⁸²⁹⁾ et Thomsen ⁽⁸⁴⁰⁾.

L'oxysulfure de carbone est faiblement acide au tournesol; il brûle avec une flamme bleue peu éclairante en donnant les anhydrides carbonique et sulfureux. Mélangé avec un volume et demi d'oxygène, il forme un mélange détonant; il est décomposable par l'eau après quelque temps en anhydride carbonique et hydrogène sulfuré. Ce gaz est absorbable lentement par la potasse aqueuse, rapidement par la potasse alcoolique (Klason) ⁽⁸²⁴⁾ en donnant de l'éthylthiocarbonate de potassium; il est décomposable à la longue ou par la chaleur par l'ammoniaque aqueuse en donnant, comme produit principal, de l'urée (Schmidt) ⁽⁸⁴¹⁾ (Berthelot) ⁽⁸⁴²⁾.

Le chlore, l'acide azotique fumant n'ont pas d'action. Le mercure, à l'ébullition, se transforme partiellement en sulfure; le sodium détermine une explosion au rouge faible; le cuivre, l'argent, le fer divisé décomposent à chaud l'oxysulfure de carbone; ce composé précipite l'acétate basique de plomb. Les solutions de chlorure cuivreux absorbent l'oxysulfure de carbone (Berthelot).

Ce composé se rencontrerait dans certaines eaux sulfureuses, dans les gaz des volcans et dans les gaz provenant des substances organiques en décomposition [A. W. Hofmann ⁽⁸⁴³⁾, Kolbe ⁽⁸⁴⁴⁾, Salomon ⁽⁸³²⁾].

Sulfocarbonates. — Les composés sulfocarboniques peuvent être tous considérés comme des carbonates dont l'oxygène a été remplacé, en tout ou en partie, par le soufre; la théorie permet de prévoir cinq acides sulfocarboniques qui sont désignés, d'après la nomenclature d'Henninger ⁽⁸⁴⁵⁾, par les noms suivants :

Acide carbonique.	C O	<	O H
I. Acide monosulfocarbonique.	C S	<	O H
II. Acide thiocarbonique.	C O	<	S H
III. Acide sulfothiocarbonique (xanthique)	C S	<	S H
IV. Acide dithiocarbonique.	C O	<	S H
V. Acide sulfodithiocarbonique (sulfocarbonique)	C S	<	S H

Les sels du dernier acide nous occuperont seuls ici. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles, mais se dissolvent assez bien dans une solution des premiers. Les sulfocarbonates alcalins sont jaunes; chauffés, ils fondent avant de se décomposer. Les dissolutions concentrées de sulfocarbonates sont assez stables; étendues, elles se décomposent peu à peu en donnant du carbo-

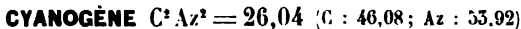
Ch. (2)-34-227-1879; An. Ch. Ph. (5)-17-129-1879. — ⁽⁸⁴⁰⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-2616-1885. — ⁽⁸⁴¹⁾ SCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 10-191-1877. — ⁽⁸⁴²⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 9-6-1868. — ⁽⁸⁴³⁾ A. W. HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 2-75-1869. — ⁽⁸⁴⁴⁾ KOLBE. J. prakt. Chem. (2)-4-581-1871. — ⁽⁸⁴⁵⁾ HENNINGER. Dictionnaire Würtz III-82. — ⁽⁸⁴⁶⁾ ZEISE. J. Chem.

mate et de l'hydrogène sulfuré. L'acide chlorhydrique précipite des solutions de sulfocarbonates l'acide sulfocarbonique, sous forme d'une huile jaune (Zeise) ⁽⁸⁴⁶⁾. Les sulfocarbonates, surtout les sulfocarbonates alcalins, sont fabriqués maintenant industriellement et sont employés par l'agriculture pour combattre les maladies cryptogamiques des végétaux, notamment le phyloxera de la vigne; aussi est-il devenu important d'en apprécier le titre en sulfure de carbone qui est la matière active de ces corps. Pour cela, on amène le sulfocarbonate à l'état de sel de plomb ou de zinc, on décompose ces sels par l'acide acétique (Delachanal et Mermet) ⁽⁸⁴⁷⁾, ou par l'acide arsénieux (David et Rommier) ⁽⁸⁴⁸⁾, ou par la chaleur (Finot et Bertrand) ⁽⁸⁴⁹⁾, et le sulfure de carbone produit est recueilli dans un tube taré d'huile d'olives ou de potasse alcoolique (Delachanal et Mermet) ⁽⁸⁴⁷⁾, ou est mesuré dans une éprouvette graduée (David et Rommier) ⁽⁸⁴⁸⁾, ou est apprécié par perte de poids (Finot et Bertrand) ⁽⁸⁴⁹⁾, ou enfin est transformé par la potasse alcoolique en xanthate qu'on dose par la liqueur d'iode (Delachanal et Mermet) ⁽⁸⁴⁷⁾.

Sulfocarbonate de bismuth. — Ce corps s'obtient par précipitation d'un sel de bismuth par le sulfocarbonate de calcium et se présente sous forme d'un précipité brun foncé, soluble en rouge dans les solutions de sulfocarbonate de calcium (Berzélius) ⁽⁸⁵⁰⁾.

Sélénure de carbone CSe². — Ce corps est encore mal connu. Rathke ⁽⁸⁵¹⁾ l'aurait obtenu par l'action sur le tétrachlorure de carbone de l'hydrogène sélénié ou du sélénure de phosphore. On l'obtient en solution d'odeur désagréable; par les alcalis en solution alcoolique, il donne le selenxanthogénate acide de potassium.

Tellure de carbone. — Ce composé a été préparé par Shimosé ⁽⁸⁵²⁾.



Le carbone n'est pas capable de s'unir directement à l'azote à aucune température; mais il s'y combine cependant au rouge vif sous l'influence des alcalis ou de leurs carbonates. Ainsi prend naissance une famille de composés très remarquables auxquels on a donné le nom de *cyanures*, parce qu'on y suppose le carbone et l'azote associés sous la même forme que dans le bleu de Prusse et dans d'autres combinaisons qui ont eu le bleu de Prusse pour origine et matière première.

Le groupement CAz, ou mieux C²Az² à l'état de liberté, fut isolé pour la première fois en 1815 par Gay-Lussac ⁽⁸⁵³⁾. On le rencontre en petite quantité (1,54 pour 100) parmi les gaz qui se dégagent dans le traitement des minerais de fer par la houille au moyen des hauts fournaux (Bunsen et

Ph. Schweig. **41**-98-170. — ⁽⁸⁴⁷⁾ DELACHANAL et MERMET. C. R. **81**-92-1875; An. Ch. Ph. (5.-**9**-572-1876; **12**-82-1877. — ⁽⁸⁴⁸⁾ DAVID et ROMMIER. C. R. **81**-156-1875. — ⁽⁸⁴⁹⁾ FINOT et BERTRAND. An. Ch. Ph. (5.-**9**-142-1876. — ⁽⁸⁵⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-444. — ⁽⁸⁵¹⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. **152**-181-1869. — ⁽⁸⁵²⁾ SHIMOSÉ. Chem. N. **49**-157-1884.

Playfair)⁽⁸⁵⁴⁾, et dans la combustion d'un mélange de gaz d'éclairage et d'ammoniaque dans une lampe Bunsen (Levoir)⁽⁸⁵⁵⁾.

Préparation. — On peut préparer le cyanogène par différents procédés qui reviennent en principe à la décomposition d'un cyanure de métal à poids moléculaire élevé. Dans ce but, on décompose, par la chaleur, les cyanures de mercure, d'argent ou d'or [Gay-Lussac⁽⁸⁵⁵⁾, Faraday⁽⁸⁵⁶⁾]. Ces cyanures doivent être parfaitement secs. Il se produit, en même temps, du paracyanogène. Le rendement en gaz cyanogène est d'autant plus élevé que l'on chauffe plus rapidement jusqu'au rouge sombre.

Formation. — 1° En distillant un mélange intime de ferrocyanure de potassium desséché et de bichlorure de mercure (Kemp)⁽⁸⁵⁷⁾, ou mieux de cyanure de potassium et de bichlorure de mercure (Berzélius); 2° par décomposition par la chaleur du cyanure cuivrique qui se transforme en cyanure cuivreux; on y parvient en chauffant, à 170°, un mélange de cyanure de zinc et de chlorure cuivrique (Varet)⁽⁸⁵⁸⁾, ou en traitant au bain-marie le sulfate de cuivre par le cyanure de potassium. Le résidu de cyanure cuivreux laisse ensuite dégager son cyanogène quand on le chauffe avec une solution concentrée de perchlorure de fer ou avec un mélange d'acide acétique et de bioxyde de manganèse (Jacquemin)⁽⁸⁵⁹⁾; 3° Le cyanogène prend encore naissance par distillation sèche d'oxamide ou d'oxalate d'ammonium; ou en chauffant ce dernier corps avec de la glycérine à 200°; il se produit, en même temps, du cyanure, du carbonate et du formiate d'ammonium [Storch⁽⁸⁶⁰⁾, de Forcrand⁽⁸⁶¹⁾]; 4° Le cyanogène se forme encore par l'action de l'ammoniac sur le charbon en présence d'oxyde de carbone dans les gazogènes industriels (Bergman).

Propriétés physiques. — *Cyanogène solide et liquide.* — Le cyanogène, sous une pression de 5,6 à 5,7 atmosphères, ou par un froid de — 25° à — 50°, se condense en un liquide incolore, et, à une température plus basse, il se prend en une masse radiée, solide, cristalline, semblable à la glace et qui fond à — 54°,4 [Faraday⁽⁸⁶²⁾, Hofmann⁽⁸⁶³⁾, Drion et Loir⁽⁸⁶⁴⁾]. Un mélange de cyanogène liquide et solide à — 54°,4 possède une tension de vapeur inférieure à la pression atmosphérique. En évaporant à l'air du cyanogène liquide, les dernières portions ne se congèlent pas. Le cyanogène liquide a une densité de 0,866 à 17°,2 (Bleekrode)⁽⁸⁶⁵⁾; son pouvoir réfringent est de 1,516; il est mauvais conducteur de l'électricité (Davy et Faraday)⁽⁸⁶⁶⁾; il bout à — 20°,4 sous la pression de 760^{mm},8. Sa tension de vapeur, à diverses températures, est de :

75 centimètres à	— 20°,7
180 —	0°
307 —	+ 15°

— (855) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. **77**-128-1811; **95**-156-1815. — (854) BUNSEN et PLAYFAIR. J. prakt. Chem. **42**-145-1847. — (855) LEVOIR. J. prakt. Chem. **76**-445. — (856) FARADAY. Phil. Trans. 160-1825. — (857) KEMP. An. Chem. Pharm. Lieb. **48**-150-1843. — (858) VARET. C. R. **106**-1080-1888. — (859) JACQUEMIN. B. Soc. Ch. (2) **43**-556-1885; An. Ch. Ph. (6) **6**-140-1885. — (860) STORCH. Ber. Chem. Gesell. **19**-2456-1886. — (861) DE FORCRAND. C. R. **103**-596-1886.

[Bunsen ⁽⁸⁶⁷⁾, Faraday ⁽⁸⁶⁸⁾]. La chaleur d'évaporation du cyanogène liquide est de 105^{cal},7 [Chappuis et Rivière ⁽⁸⁶⁹⁾, Chappuis ⁽⁸⁷⁰⁾].

Le cyanogène liquide dissout le camphre, l'hydrate de chloral, le phosphore, l'acide picrique, le sulfure et les chlorures de carbone, ainsi que l'iode, avec une coloration rouge. Le soufre, le sélénium, le tellure, le magnésium, les oxydes, les résines y sont insolubles. L'acide iodique, l'iodate de potassium et l'acide sélénieux, le colorent en rose malgré leur faible solubilité (Gore) ⁽⁸⁷¹⁾. Les points critiques sont, pour la température, 124°, et pour la pression 61^{atm},7 (Dewar) ⁽⁸⁷²⁾.

Cyanogène gazeux. — Gaz incolore, d'odeur piquante, rappelant celle des amandes amères. Sa densité varie peu avec la température; les déterminations, faites entre 100 et 800°, varient de 1,76 à 1,82 par rapport à l'air [Gay-Lussac ⁽⁸⁵³⁾, Goldschmidt et Meyer ⁽⁸⁷³⁾]. Indice de réfraction moyen : 1,000829 [voir Faraday ⁽⁸⁵⁴⁾, Croullebois ⁽⁸⁷⁴⁾, Bleekrode ⁽⁸⁶⁵⁾, Chappuis et Rivière ⁽⁸⁷⁵⁾]. Lilegg, Wüllner, Liveing et Dewar, Thollon, Ciamician, Vogel ⁽⁸⁷⁶⁻⁸⁸¹⁾ ont étudié le spectre du cyanogène. E. Meyer ⁽⁸⁸²⁾, Meyer et Springmühl ⁽⁸⁸³⁾ ont étudié le coefficient de frottement. Le cyanogène est un mauvais conducteur de l'électricité [Bleekrode, Kemp ⁽⁸⁸⁴⁻⁸⁸⁵⁾]. L'eau absorbe 4 fois et demie son volume de cyanogène et l'alcool, 25 fois [Faraday ⁽⁸⁵⁶⁾, Gay-Lussac ⁽⁸⁵³⁾]. Ce même gaz est absorbé par le charbon de bois [Hunter, Melsens ⁽⁸⁸⁶⁻⁸⁸⁷⁾]. Chaleur moléculaire de dissolution : + 5400^{cal} pour C. Az. (Hammerl) ⁽⁸⁸⁸⁾. Le cyanogène est formé avec une absorption de chaleur — 58 500^{cal} en partant du carbone à l'état de diamant [Berthelot] ⁽⁸⁸⁹⁾, Thomsen, Berthelot et Petit ⁽⁸⁹⁰⁻⁸⁹¹⁾].

Propriétés chimiques. — La dissolution aqueuse du cyanogène brunit à la lumière en déposant des flocons noirs d'acide azulmique (Pelouze et Richardson) ⁽⁸⁹²⁾ et en mettant en liberté des acides carbonique et cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'urée et de l'oxalate d'ammoniaque (Wöhler) ⁽⁸⁹³⁾. Les solutions alcooliques ou étherées se décomposent de

— ⁽⁸⁶²⁾ FARADAY. An. Chem. Pharm. Lieb. 56-158-1845. — ⁽⁸⁶³⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-658-1870; Jahreshb. 195-1870. — ⁽⁸⁶⁴⁾ DRION et LOIR. Jahreshb. 41-1860. — ⁽⁸⁶⁵⁾ BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-359-1884. — ⁽⁸⁶⁶⁾ DAVY et FARADAY. Phil. Trans. 196-1825. — ⁽⁸⁶⁷⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 46-101-1859. — ⁽⁸⁶⁸⁾ FARADAY. Bibliothèque universelle de Genève (nouvelle série) 59-162. — ⁽⁸⁶⁹⁾ CHAPPUIS et RIVIÈRE. C. R. 104-1504-1887. — ⁽⁸⁷⁰⁾ CHAPPUIS. C. R. 104-897-1887. — ⁽⁸⁷¹⁾ GORE. Chem. N. 24-305-1871; Ber. Chem. Gesell. 4-289-1871. — ⁽⁸⁷²⁾ DEWAR. Chem. N. 51-27-1885. — ⁽⁸⁷³⁾ GOLDSCHMIDT et MEYER. Ber. Chem. Gesell. 15-1161-1882. — ⁽⁸⁷⁴⁾ CROULLEBOIS. C. R. 67-692-1868; An. Ch. Ph. (4)-20-156-1870. — ⁽⁸⁷⁵⁾ CHAPPUIS et RIVIÈRE. C. R. 102-1461-1886. — ⁽⁸⁷⁶⁾ LILEGG. J. prakt. Chem. 103-507; Jahreshb. 128-1868. — ⁽⁸⁷⁷⁾ WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 144-481-1871; Jahreshb. 162-165-1871. — ⁽⁸⁷⁸⁾ LIVEING et DEWAR. Jahreshb. 207-1880; 185-1882. — ⁽⁸⁷⁹⁾ THOLLON. Jahreshb. 180-1882. — ⁽⁸⁸⁰⁾ CIAMICIAN. Monatshe. Chem. 1-655-1880. — ⁽⁸⁸¹⁾ VOGEL. Chem. Centr. Bl. 993-1888. — ⁽⁸⁸²⁾ E. MEYER. An. Ph. Chem. Pogg. 143-14-1871; Jahreshb. 46-1871. — ⁽⁸⁸³⁾ MEYER et SPRINGMÜHL. An. Ph. Chem. Pogg. 148-526-1873; Jahreshb. 17-1873. — ⁽⁸⁸⁴⁾ BLEEKRODE. Ph. Mag. 5-375-459-1875; Jahreshb. 148-1878. — ⁽⁸⁸⁵⁾ KEMP. An. Ph. Chem. Lieb. 5-4-1833. — ⁽⁸⁸⁶⁾ HUNTER. Jahreshb. 90-1863; 50-1871; 46-1872. — ⁽⁸⁸⁷⁾ MELSENS. Jahreshb. 23-1875. — ⁽⁸⁸⁸⁾ HAMMERL. C. R. 90-315-1880. — ⁽⁸⁸⁹⁾ BERTHELOT. C. R. 78-1092-1874; 88-877-1879; 90-779-1240-1880; B. Soc. Ch. 32-385-1875; An. Ch. Ph. (5)-20-255-1880. — ⁽⁸⁹⁰⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 13-1592-1880. — ⁽⁸⁹¹⁾ BERTHELOT et PETIT. C. R. 108-1217-1889. — ⁽⁸⁹²⁾ PELOUZE et RICHARDSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 26-63-1858. — ⁽⁸⁹³⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 15-

même; la présence d'un acide empêche cette transformation (Lemoine⁽⁸⁰⁴⁾).

Le cyanogène pur et sec, dirigé dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge, ne subit qu'une décomposition lente et faible. La décomposition explosive instantanée peut être obtenue en provoquant, en un point de la masse gazeuse, une brusque élévation de température par le choc brusque produit par l'explosion d'une très petite cartouche de fulminate (Berthelot)⁽⁸⁰⁵⁾. Le cyanogène se dédouble en charbon et azote sous l'influence d'étincelles électriques (Andrews et Tait)⁽⁸⁰⁶⁾; l'arc électrique produit la même décomposition avec explosion, à condition que le cyanogène soit bien sec [Davy, Buff et Hofmann, Franchimont, Luckow⁽⁸⁰⁷⁻⁸⁰⁸⁾, Berthelot⁽⁸⁰⁵⁾]. Le cyanogène fixe l'hydrogène naissant en se convertissant en éthylènediamine $[\text{CH}^2\text{AzH}^2]^2$ (Fairley)⁽⁹⁰¹⁾. Un mélange, à volumes égaux, de cyanogène et d'hydrogène, passant dans un tube porté à 500-550°, fournit de l'acide cyanhydrique. Cette transformation se produit aussi sous l'action de l'étincelle ou de l'arc électrique, mais elle est alors limitée par une réaction inverse, l'acide cyanhydrique fournissant dans ces conditions de l'azote et de l'acétylène (Berthelot).

Le cyanogène est décomposé, à la température ordinaire, par le fluor avec production d'une flamme blanche. Si le fluor est maintenu à une température de -25° , il peut ne pas se produire de décomposition instantanée; les deux gaz se mélangent simplement. Mais, à l'approche d'une flamme, ce mélange gazeux détone sans dépôt de charbon (Moissan).

Le chlore sec et le cyanogène ne réagissent pas, même au soleil; mais, à l'état humide, il se forme un produit huileux mêlé d'une matière solide, d'odeur aromatique, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther (Serullas)⁽⁹⁰²⁾.

Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre en donnant de l'anhydride carbonique et de l'azote. Le mélange d'oxygène et de cyanogène réagit sous l'influence d'une étincelle électrique suffisamment forte ou de l'éponge de platine (Wöhler)⁽⁸⁹⁵⁾. Si l'oxygène fait défaut, il se produit aussi de l'oxyde de carbone (Bunsen)⁽⁹⁰⁵⁾.

La vitesse de propagation de l'onde explosive du mélange oxygène-cyanogène a été déterminée dans un tube d'acier; l'humidité joue là un rôle retardateur (Dixon)⁽⁹⁰⁴⁾. Berthelot et Vieille⁽⁹⁰⁵⁾ ont fait détoner le cyanogène avec différents gaz oxygénés, ils ont mesuré les pressions produites et ont calculé les températures et chaleurs spécifiques correspondant à ces pressions [Bone et Cain, Strange et Graham, Smithells et

627-1820. — ⁽⁸⁰⁴⁾ LEMOINE. *Jahresb.* 155-1881. — ⁽⁸⁰⁵⁾ BERTHELOT. *B. Soc. Ch.* (2) **39**-149-1885; *An. Ch. Ph.* (5) **30**-544-1885. — ⁽⁸⁰⁶⁾ ANDREWS et TAIT. *J. Chem. Soc.* **14**-159-1876; *An. Ch. Ph.* (5) **62**-110-1861. — ⁽⁸⁰⁷⁾ DAVY. *An. Ph. Gilb.* **54**-585. — ⁽⁸⁰⁸⁾ BUFF et HOFMANN. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **113**-129; *Jahresh.* 26-1860. — ⁽⁸⁰⁹⁾ FRANCHIMONT. *Jahresh.* 215-1882. — ⁽⁹⁰⁰⁾ LUCKOW. *Z. anal. Chem.* **19**-1-1880; *Jahresh.* 1140-1880. — ⁽⁹⁰¹⁾ FAIRLEY. *J. Chem. Soc.* **17**-562-1864. — ⁽⁹⁰²⁾ SÉRULLAS. *An. Ch. Ph.* **35**-209-1827. — ⁽⁹⁰³⁾ BUNSEN. *An. Ch. Ph.* (5) **38**-557-1855. — ⁽⁹⁰⁴⁾ DIXON. *J. Chem. Soc.* **49**-584-1886. — ⁽⁹⁰⁵⁾ BERTHELOT et VIEILLE. *C. R.* **98**-545-1884. — ⁽⁹⁰⁶⁾ BONE et CAIN. *Chem. N.* **70**-264-1894. — ⁽⁹⁰⁷⁾ STRANGE

Dent ⁽⁹⁰⁶⁻⁹⁰⁸⁾). Le phosphore, le soufre et l'iode peuvent être vaporisés dans le cyanogène (Gay-Lussac). Un courant de cyanogène, passant sur du silicium, chauffé au rouge blanc, provoque la formation d'un azotocarbure de silicium SiC^2Az avec dégagement d'azote (Schützenberger) ⁽⁹⁰⁹⁾.

Le potassium, chauffé dans un courant de cyanogène, brûle et se convertit en cyanure. Le cyanogène s'unit directement, comme avec l'hydrogène, au zinc, au cadmium et au fer au-dessous de 500° ; l'union directe avec le plomb et le cuivre n'a lieu qu'à 500° , sans mise en liberté d'azote (Berthelot). Le cyanogène ne paraît pas s'unir directement à l'argent, ni au mercure. Avec le platine au rouge blanc, il se forme un carbure de platine PtC^2 (Schützenberger) ⁽⁹⁰⁹⁾.

Le cyanogène, passant dans de l'acide chlorhydrique, donne naissance à l'oxamide et à l'oxalate d'ammoniaque. En présence d'alcool, il se fait du chlorure d'ammonium, de l'oxalate et du chlorure d'éthyle [Volhard, Pinner et Klein ⁽⁹¹⁰⁻⁹¹¹⁾]. L'acide iodhydrique agit de même, mais il se sépare de l'iode et il se forme de l'acide cyanhydrique et de l'iodure d'ammonium (Schmitz et Glutz) ⁽⁹¹²⁾. Un excès d'acide iodhydrique agit comme réducteur en fournissant de l'ammoniaque et de l'hydrure d'éthyle C^2H^6 ; le gaz iodhydrique sec décompose, au rouge sombre, le cyanogène en ses éléments (Berthelot) ⁽⁹¹⁵⁾; enfin, l'acide bouillant de densité 1,96 donne naissance à du glyocolle (Emmerling) ⁽⁹¹⁴⁾. Le cyanogène forme, avec l'acide sulfhydrique, des composés cristallisables. L'anhydride hypochloreux décompose lentement le cyanogène en gaz carbonique, chlore, azote et chlorure de cyanogène gazeux; l'acide hypochloreux provoque plus activement une réaction analogue. Le liquide renferme des acides chlorhydrique et cyanique et une couche de chlorure de cyanogène et de chlorure d'azote.

La potasse aqueuse absorbe le cyanogène en produisant de l'azulmate, du cyanure, du cyanate et de l'oxalate de potassium. Avec le carbonate de potassium au rouge, il se fait un mélange de cyanure et de cyanate. L'ammoniaque aqueuse donne les mêmes produits que l'eau pure. L'oxyde de mercure absorbe lentement le cyanogène. Le cyanogène réduit le sulfate manganique en solution à l'état de sulfate manganoux avec dégagement d'azote et de gaz carbonique; les solutions de protochlorure de cuivre absorbent aussi le cyanogène en formant un dépôt jaune oxydable à l'air.

La solution aqueuse d'aldéhyde se transforme, par le cyanogène, en oxamide, peut-être avec formation d'allantoïne (Liebig) ⁽⁹¹⁵⁾. Berthelot ⁽⁹¹⁶⁾ a obtenu, dans des conditions presque semblables, un composé d'aldéhyde et d'oxamide $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^4$. L'acide acétique, à 5 pour 100 d'eau, absorbe

et GRAHAM. Chem. N. 73-158-1896. — ⁽⁹⁰⁸⁾ SMITHELLS et DENT. Chem. N. 69-248-1896. — ⁽⁹⁰⁹⁾ SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. (2)-35-555-1880. — ⁽⁹¹⁰⁾ VOLHARD. An. Chem. Pharm. Lieb. 158-118-1871. — ⁽⁹¹¹⁾ PINNER et KLEIN. Ber. Chem. Gesell. 11-1475-1878. — ⁽⁹¹²⁾ SCHMITZ et GLUTZ. Ber. Chem. Gesell. 66-1868. — ⁽⁹¹³⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 9-178-1869. — ⁽⁹¹⁴⁾ EMMERLING. Ber. Chem. Gesell. 6-1551-1875. — ⁽⁹¹⁵⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-1-246-1840. — ⁽⁹¹⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 56-1170-1865. — ⁽⁹¹⁷⁾ BEKETOFF. B. Soc. Ch. 23-452-

80 vol. de cyanogène et, par la chaleur, finit par former de l'oxamide et une combinaison d'acides cyanhydrique et isocyanique (Beketoff) ⁽⁹¹⁷⁾.

Le cyanogène se fixe directement sur divers alcalis organiques : aniline, toluidine, triphénylguanidine, dicrésylguanidine (Landgrebe) ⁽⁹¹⁸⁾, codéine, phénylhydrazine (Senf) ⁽⁹¹⁹⁾, etc. : sur divers acides amidés (Griess) ⁽⁹²⁰⁾ ; enfin, sur l'albumine en solution acétique en donnant des précipités amorphes, solubles dans les alcalis (Lœw) ⁽⁹²¹⁾.

Propriétés physiologiques. — Le cyanogène constitue un poison violent, dont l'action se rapproche de celle de l'acide cyanhydrique, quoique moins intense, et qui occasionne des vertiges, des crampes convulsives et enfin du coma. Un animal, soumis à l'action du cyanogène, puis retiré avant qu'il ne succombe, reste paralysé. La mort semble due à l'action du cyanogène sur les centres respiratoires. Les oiseaux sont particulièrement sensibles à l'action de ce corps

Composition et analyse. — Les caractères qualitatifs du cyanogène consistent dans son odeur piquante, dans son irritabilité pour les yeux et les muqueuses nasales, dans sa décomposition par l'étincelle électrique en charbon et azote, dans la flamme rouge qu'il donne à la combustion, dans sa solubilité dans l'eau, l'éther, l'alcool.

Pour le dosage, la combustion eudiométrique ne fournit pas de résultats très précis, par suite de la formation de composés oxygénés de l'azote ; cependant, Gay-Lussac a employé cette méthode pour établir la composition du cyanogène et il l'a vérifiée par la combustion du cyanure de mercure par l'oxyde de cuivre. Cette analyse a été réalisée en 1815. On recherche le cyanogène à l'état de gaz en l'absorbant au moyen d'un fragment de potasse (Berthelot) ⁽⁹²⁵⁾.

Dans ses composés, le cyanogène peut se doser de différentes manières. Quand on peut les amener à l'état de cyanures alcalins, on le précipite sous forme de cyanure d'argent ; pour d'autres composés cyanogénés, on peut les faire digérer à 100° avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal et précipiter le cyanure d'argent par l'acide azotique (Weith) ⁽⁹²⁴⁾ ; parfois, on dose l'azote dans le composé, si le cyanogène est le seul corps azoté, ou on évalue le cyanogène par perte de poids. Voir aussi Rose et Finkener ⁽⁹²⁶⁾.

En présence des halogènes, chlore, brome et iode, on peut amener le tout à l'état de sels d'argent dans lesquels on dose l'azote, ou dans lesquels on insolubilise par le zinc et l'acide sulfurique l'argent et le cyanure d'argent, les autres halogènes étant dosés dans le liquide ; la différence de poids des sels d'argent, avant et après cette insolubilisation, permet d'apprécier le cyanogène (Neubauer et Kerner) ⁽⁹²⁶⁾ ; enfin on peut décomposer complètement le cyanure d'argent dans le mélange par

1875. — ⁽⁹¹⁸⁾ LANDGREBE. Ber. Chem. Gesell. **10**-1587-1877. — ⁽⁹¹⁹⁾ SENF. J. prakt. Chem. (2)-**35**-515-1887. — ⁽⁹²⁰⁾ GRIESS. Ber. Chem. Gesell. **11**-1985-2180-1878. — ⁽⁹²¹⁾ LÖW. J. prakt. Chem. (2)-**16**-60-1877. — ⁽⁹²⁵⁾ OGIER. Analyse des Gaz. Encyclop. Ch. Frémy. — ⁽⁹²⁴⁾ WEITH. Z. analyt. Chem. **9**-579-1870. — ⁽⁹²⁶⁾ ROSE et FINKENER. Z. anal. Chem. **1**-288-1862. — ⁽⁹²⁶⁾ NEUBAUER et KERNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **101**-344-1857. — ⁽⁹²⁷⁾ KRAFF.

l'acide azotique en tube scellé, une simple différence indiquant le cyanogène [Kraut⁽⁹²⁷⁾, Frésenius⁽⁹²⁸⁾].

REMARQUE. — Quoique le cyanogène fonctionne, dans la plupart des cas, comme un corps simple, le cyanogène libre CAzCAz ne saurait être comparé au chlore ClCl. L'affinité des deux atomes de chlore, l'un pour l'autre, est faible et la plupart des réactifs les séparent l'un de l'autre, tandis que, dans le cyanogène, les deux atomes de carbone restent unis puisqu'un grand nombre de réactifs le transforment en dérivés de l'acide oxalique.

PARACYANOGENÈ (CAz)ⁿ

PRÉPARATION ET FORMATION. — Ce polymère du cyanogène a été découvert et analysé par Gay-Lussac dans le résidu de la préparation du cyanogène par le cyanure de mercure. Johnston⁽⁹²⁹⁾ en a repris l'étude en 1829 et a montré qu'il n'est ni fusible ni volatil et qu'il se dissout dans les acides concentrés d'où l'eau peut le précipiter. Les recherches de Brown, de Thaulow, de Liebig, de Rammelsberg, de Delbruck et de Spencer, n'ont pas établi sa nature. Elle a été déterminée par Troost et Hautefeuille qui ont préparé le paracyanogène pur en chauffant, pendant 24 heures, à 440° du cyanure de mercure sec dans un tube scellé. On se débarrasse ensuite du mercure en chauffant le tube à 440° dans un courant de cyanogène. On l'obtient aussi par l'action de la chaleur sur le cyanure d'argent (Thaulow)⁽⁹³⁰⁾, sur l'acide azulmique (Johnston)⁽⁹²⁹⁾, sur le cyanogène (Troost et Hautefeuille)⁽⁹³¹⁾, sur l'iodure de cyanogène (Klason)⁽⁹³²⁾; il s'en forme par l'action du courant électrique sur le cyanogène (Berthelot)⁽⁹³³⁾; par décomposition de la solution alcoolique de cyanogène (Johnston)⁽⁹²⁹⁾; enfin, Spencer⁽⁹³⁴⁾ prétend avoir obtenu un dépôt de paracyanogène en faisant arriver un courant de chlore dans une solution aqueuse de cyanure de potassium.

En vase clos, la transformation du paracyanogène en cyanogène est limitée par la tension du gaz formé qui varie de 54^{mm} pour 502° à 1310^{mm} pour 640°. C'est ce que Troost et Hautefeuille ont appelé la tension de transformation.

PROPRIÉTÉS. — Masse d'un brun noirâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque (Johnston)⁽⁹²⁹⁾, brûlant difficilement et se transformant intégralement en cyanogène quand on le calcine dans un gaz inerte, comme le gaz carbonique ou l'azote (Troost et Hautefeuille)⁽⁹³¹⁾.

Le paracyanogène se dissout en jaune brunâtre dans l'acide sulfurique concentré; il se dissout aussi dans la potasse (Johnston)⁽⁹²⁹⁾, en donnant probablement, à chaud, des isocyanates alcalins (Bannow)⁽⁹³⁵⁾. Le paracyanogène détone avec le chlorate de potassium (Johnston)⁽⁹²⁹⁾; mais n'est

Z. anal. Chem. 2-243-1865. — (928) FRÉSÉNIUS. Analyse chimique quantitative. — (929) JOHNSTON. An. Chem. Pharm. Lieb. 22-280-1837. — (930) THAULOW. J. prakt. Chem. 31-226-1844. — (931) TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 66-735-795-1868. — (932) KLASON. J. prakt. Chem. (2)-34-159-1886. — (933) BERTHELOT. C. R. 82-1560-1876; B. Soc. Ch. (2)-26-101. — (934) SPEN-

pas attaqué par l'acide nitrique (Delbrück)⁽⁹⁵⁷⁾. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, il se décompose en acide cyanhydrique, ammoniacque et carbone (Delbrück)⁽⁹⁵⁷⁾; avec le chlore, à chaud, il donne du chlorure de cyanogène solide. Sa constitution a été étudiée par Jacobsen et Emmerling⁽⁹⁵⁹⁾ et par Klason⁽⁹⁵²⁾.

ACIDE CYANHYDRIQUE CAzH = 27,05 (C : 44,56; Az : 51,90; H : 5,74)

État naturel. — Cet acide existe, chez un certain nombre de plantes toxiques, soit à l'état libre ou à l'état de sels peu stables, soit à l'état de glucosides, dédoublables par hydrolyse chimique ou biologique, sous l'influence de certains ferments solubles existant aussi chez les mêmes végétaux. On rencontre l'acide cyanhydrique dans les feuilles du laurier-cerise, du saule, dans les feuilles et fleurs de pêcher, dans les amandes amères des divers fruits à noyau, dans la racine de *Jatropha Manihot*, chez certains individus de la famille des Asclépiadiées, des Bixacées, des Tiliacées, des Sapotacées, des Euphorbiacées, des Aroïdées, des Saxifragées, des Rosacées, et des Renonculacées [Guignard⁽⁹¹⁰⁾. Greshoff^(940a), Treub^(940b), Hébert⁽⁹⁴¹⁾].

Historique. — Ce corps a été découvert par Scheele⁽⁹⁴²⁾ en 1782, et étudié successivement par Berthollet⁽⁹⁴³⁾, Proust⁽⁹⁴⁴⁾ et Itner⁽⁹⁴⁵⁾. Enfin c'est Gay-Lussac⁽⁹⁴⁶⁾ qui, en 1811, l'a obtenu pur pour la première fois. Suivant Hæfer⁽⁹⁴⁷⁾, l'acide cyanhydrique aurait été connu des prêtres égyptiens qui s'en seraient servi pour tuer les initiés qui trahissaient les secrets de l'art sacré et qui l'auraient obtenu par distillation des feuilles et des fleurs de pêcher.

Préparation. — En principe, la plupart des préparations de l'acide cyanhydrique consistent à décomposer un cyanure métallique par un acide, et à distiller ou filtrer la solution cyanhydrique obtenue selon que le nouveau composé métallique est soluble ou insoluble.

Gay-Lussac⁽⁹⁴⁶⁾ distille un mélange de cyanure de mercure et d'acide chlorhydrique fumant; ce procédé a été perfectionné par l'addition de chlorure d'ammonium qui s'unit au chlorure mercurique qui se forme et l'empêche de retenir l'acide cyanhydrique (Bussy et Buignet)⁽⁹⁴⁸⁾. On retient les vapeurs d'acide chlorhydrique entraînées par du marbre. Vauquelin décompose le cyanure de mercure par un courant d'acide sulfhydrique:

CER. J. prakt. Chem. 30-478-1845. — ⁽⁹⁵⁵⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 50-357-1844. — ⁽⁹⁵⁶⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 173-84-1848. — ⁽⁹⁵⁷⁾ DELBRÜCK. J. prakt. Chem. 41-164; An. Chem. Pharm. Lieb. 64-206-1847. — ⁽⁹⁵⁸⁾ BANNOW. Ber. Chem. Gesell. 4-253-1871. — ⁽⁹⁵⁹⁾ JACOBSEN et EMMERLING. Ber. Chem. Gesell. 4-947-1871. — ⁽⁹⁶⁰⁾ GUIGNARD. C. R. 110-477-1890. — ^(940a) GRESHOFF. Ann. de Buitenzorg. 9-1890. — ^(940b) TREUB. Ann. de Buitenzorg. Leyde. 1895. — ⁽⁹⁴¹⁾ HÉBERT. B. Soc. Ch. (3)-19-310-1898. — ⁽⁹⁴²⁾ SCHEELÉ. Opuscula 2-48. — ⁽⁹⁴³⁾ BERTHOLLET. Mém. Ac. Sc. 148-1787. — ⁽⁹⁴⁴⁾ PROUST. An. Ch. Ph. 60-185-225-1806. — ⁽⁹⁴⁵⁾ ITNER. Beiträge zur Geschichte d. Blausäure, 1809. — ⁽⁹⁴⁶⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 77-128-1811; 95-136-1815. — ⁽⁹⁴⁷⁾ HÆFER. Histoire de la chimie, 1^{re} édit. 4-226; 2^e édit. 4-252. — ⁽⁹⁴⁸⁾ BUSSY et BUIGNET. An. Ch. Ph. (4)-3-252-1864; B. Soc. Ch. 4-412-1864. —

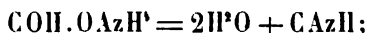
l'excès de ce gaz était retenu par du carbonate de plomb. Clarke⁽⁹¹⁹⁾ décompose le cyanure de potassium par l'acide tartrique. Everitt⁽⁹²⁰⁾ traite le cyanure d'argent par l'acide chlorhydrique; Thomson⁽⁹²¹⁾, le cyanure de plomb par l'acide sulfurique. Enfin Blythe⁽⁹²²⁾ fait passer un courant d'hydrogène arsénié sec sur du cyanure de potassium légèrement chauffé : $\text{AsH}^3 + 5\text{KCaz} = 5\text{HCaz} + \text{K}^5\text{As}$.

L'une des méthodes de préparation les plus suivies de l'acide cyanhydrique consiste à décomposer le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu et à distiller :



Diverses modifications de détails ont été apportées à cette préparation (Trautwein, Wöhler, Gmelin, Pessina (Soubeiran), Geiger et Herz, Thaulow, Wittstein, Ashoff, Reindel, Posselt, Mohr⁽⁹²³⁻⁹²⁵⁾). On obtient ainsi l'acide à divers degrés d'hydratation; mais on peut aussi, en faisant passer les vapeurs dans un réfrigérant ascendant, puis dans un tube desséchant à chlorure de calcium, et enfin, dans un réfrigérant entouré de glace, obtenir l'acide anhydre [A. Gautier⁽⁹⁶⁴⁾, Wöhler⁽⁹⁵⁴⁾, Millon⁽⁹⁶³⁾]. Kuhlmann⁽⁹⁶⁶⁾ a proposé de préparer synthétiquement l'acide cyanhydrique en faisant passer du gaz ammoniac sec sur du charbon porté au rouge; le cyanhydrate ammoniacal obtenu passe ensuite dans un laveur à acide sulfurique qui met en liberté l'acide cyanhydrique que l'on condense.

Formation. — En dehors des conditions ci-dessus mentionnées, l'acide cyanhydrique prend naissance dans un certain nombre de réactions. Il se produit dans la décomposition des cyanures plus ou moins complexes par les acides; dans la distillation des substances azotées; dans l'action de l'acide azotique sur certaines substances organiques, comme dans la préparation de l'azotite d'éthyle [Gill et Mensel, Hantzsch⁽⁹⁶⁸⁾]; dans la déshydratation du formiate d'ammonium (Dobereiner)⁽⁹⁶⁹⁾ :



dans l'union de l'azote à l'acétylène sous l'influence de l'étincelle électrique (Berthelot)⁽⁹⁷⁰⁾; dans l'action du chloroforme sur l'ammoniaque [Heinz, Cloëz⁽⁹⁷¹⁻⁹⁷²⁾], surtout en présence de potasse alcoolique (Hofmann)⁽⁹⁷³⁾ : $\text{AzH}^3 + \text{CHCl}^3 = 3\text{HCl} + \text{CHAz}$; quand on dirige dans

(940) CLARKE. J. Ch. Méd. 7-544-1851. — (950) EVERITT. Ph. Mag. (3)-6-100-1855. — (951) THOMSON. Nouv. J. Pharm. 1-121. — (952) G. W. BLYTHE. Chem. N. 59-228-1850. — (953) TRAUTWEIN. Rep. für Pharm. 11-15-1821. — (954) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-218-1850. — (955) GMELIN. Handb. d. Chem. 4-514. — (956) SOUBEIRAN. Traité de pharmacie 2-357. — (957) GEIGER et HERZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 3-518-1852. — (958) THAULOW. J. prakt. Chem. 31-252-1844. — (959) WITTSTEIN. Jahresb. 438-1855. — (960) ASHOFF. Jahresb. 358-1861. — (961) REINDEL. J. prakt. Chem. 102-207-1867. — (962) POSSELT. An. Chem. Pharm. Lieb. 42-164-1842. — (963) MOHR. Jahresb. 474-1847-1848. — (964) A. GAUTIER. An. Ch. Ph. (4)-17-122-1860. — (965) MILLOX. Jahresb. 357-1861. — (966) KUHLMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 38-62-1841. — (968) HANTZSCH. An. Chem. Pharm. Lieb. 222-65-1884. — (969) DOBEREINER. An. Chem. Pharm. Lieb. 2-1-1852. — (970) BERTHELOT. C. R. 67-1141-1868. — (971) HEINZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 100-360-1856. — (972) CLOËZ. Jahresb. 543-1858. — (973) HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-116-1867; Jahresb. 361-1867. —

la flamme renversée d'un bec Bunsen de l'air mélangé de bioxyde d'azote (Ilosvay de Ilosva) ⁽⁹⁷⁴⁾; dans la fumée de tabac (Le Bon et G. Noël) ⁽⁹⁷⁵⁾; quand on fait passer les vapeurs de triméthylamine dans un tube chauffé au rouge (Würtz) ⁽⁹⁷⁶⁾; en soumettant l'aniline à l'étincelle d'une forte bobine de Rhumkorff (Destrem) ⁽⁹⁷⁷⁾; dans l'oxydation de l'acétone par l'acide azotique (Hell et Kitrasky) ⁽⁹⁷⁸⁾; dans l'union du carbone et de l'azote en présence des oxydes alcalins et alcalino-terreux [Desfosses ^(979 a), W. Hempel ⁽⁹⁷⁹⁾]. Dewar ⁽⁹⁸⁰⁾ a obtenu de l'acide cyanhydrique par l'action de l'arc électrique jaillissant entre des charbons creusés dans lesquels on fait passer un courant d'air; Boillot ⁽⁹⁸¹⁾ dans l'action des effluves sur un mélange de cyanogène et d'hydrogène; et Berthelot ⁽⁹⁸²⁾ en portant ce mélange à 500° ou 600°; l'acide cyanhydrique s'obtient encore par l'action de l'étincelle électrique sur un mélange de méthane et d'azote en excès (Figuier) ⁽⁹⁸³⁾; on le rencontre dans les produits de l'explosion d'un mélange d'acétylène et d'azote ⁽⁹⁸⁴⁾ [Tollens, Riegel, Hübner et Post, Wade et Panting, Evan et Desch, Mixer, Kerp ⁽⁹⁸⁴⁻⁹⁹⁰⁾].

Enfin, l'acide cyanhydrique peut prendre naissance, comme on l'a vu plus haut, par voie biologique, dans l'action de certains ferments hydrolysants sur divers glucosides.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique anhydre est, à la température ordinaire, un liquide incolore, d'odeur d'amandes amères, de densité 0,7058 à 7° et 0,6969 à 18° (Gay-Lussac) [voir aussi A. Gautier ⁽⁹⁸⁴⁾, Bleekrode ⁽⁹⁸⁵⁾]; il se solidifie à — 14° en cristaux nacrés, cireux, flexibles, qui paraissent orthorhombiques (A. Gautier) ⁽⁹⁸⁴⁾; il bout à 26°1 [A. Gautier ⁽⁹⁸⁴⁾, Nef ⁽⁹⁸⁵⁾]. Sa densité de vapeur expérimentale est de 0,947 par rapport à l'air et 15,68 par rapport à l'hydrogène; ces quantités calculées étant respectivement 0,9342 et 13,50.

L'acide cyanhydrique ne forme pas de combinaison définie avec l'eau; mais cependant ces deux corps se mélangent en toutes proportions en produisant un abaissement de température accompagné d'une contraction de la masse, le maximum de ces deux phénomènes correspondant au mélange renfermant $(\text{HCz})^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ (Bussy et Buignet) ⁽⁹⁸⁴⁾. Ces derniers auteurs attribuent ces faits à un phénomène de diffusion (Landolt) ⁽⁹⁸⁶⁾. L'acide cyanhydrique se dissout aussi dans l'alcool. Son indice de réfraction à 17°, pour la raie D, est de 1,263 [Bussy et Buignet ⁽⁹⁸⁴⁾, Mascart ⁽⁹⁸⁶⁾,

⁽⁹⁷⁴⁾ ILOSVAY DE ILOVA. B. Soc. Ch. (5)-2-737-1889. — ⁽⁹⁷⁵⁾ LE BON et G. NOËL. C. R. 90-1558-1880. — ⁽⁹⁷⁶⁾ WÜRZ. An. Ch. Ph. (5)-30-454-1850. — ⁽⁹⁷⁷⁾ DESTREM. C. R. 99-158-1884. — ⁽⁹⁷⁸⁾ HELL et KITRASKY. Ber. Chem. Gesell. 24-987-1891. — ^(979 a) DESFOSSÉS. J. Pharm. Ch. 12-1828. — ⁽⁹⁷⁹⁾ W. HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 23-3590. — ⁽⁹⁸⁰⁾ DEWAR. Proc. Roy. Soc. 29-188-1879. — ⁽⁹⁸¹⁾ BOILLOT. C. R. 76-1152-1873. — ⁽⁹⁸²⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-13-380-1889. — ⁽⁹⁸³⁾ FIGUIER. B. Soc. Ch. 46-61-1886. — ⁽⁹⁸⁴⁾ TOLLENS. Jahresb. 414-1866. — ⁽⁹⁸⁵⁾ RIEGEL. Jahresb. 350-1850. — ⁽⁹⁸⁶⁾ HÜBNER et POST. Ber. Chem. Gesell. 5-408-1872. — ⁽⁹⁸⁷⁾ WADE et PANTING. J. Chem. Soc. 73-255-1898. — ⁽⁹⁸⁸⁾ EVAN et DESCH. Chem. N. 68-75-1893. — ⁽⁹⁸⁹⁾ MIXER. Am. J. Sc. (4)-40-299-1900. — ⁽⁹⁹⁰⁾ KERP. Ber. Chem. Gesell. 30-610. — ⁽⁹⁸⁴⁾ A. GAUTIER. An. Ch. Ph. (4)-17-103-115-1860. — ⁽⁹⁸⁵⁾ BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-359-1884. — ⁽⁹⁸³⁾ NEF. An. Chem. Pharm. Lieb. 287-327-1895. — ⁽⁹⁸⁴⁾ BUSSY et BIGNET. An. Ch. Ph. (4)-3-252-1864; (4)-4-4-1865; J. Pharm. Chem. 43-292; B.

Bleekrode ⁽⁹⁹²⁾). Chaleur de formation à l'état gazeux : — 45 400^{cal}; à l'état dissous : — 57 700^{cal}. Chaleur de vaporisation : 5 700^{cal} [Berthelot, Thomsen ⁽⁹⁹⁷⁻⁹⁹⁸⁾].

L'acide cyanhydrique se décomposerait promptement à la lumière en produisant de l'ammoniaque et un dépôt brun (Bussy et Buignet) ⁽⁹⁹⁹⁾; suivant A. Gautier ⁽⁹⁹¹⁾, l'acide cyanhydrique absolument pur est inaltérable à l'air et à la lumière. Ce même corps est altéré par la chaleur; à froid en présence d'une trace de cyanure de potassium ou à 100°, en vase clos, il se transforme en une masse noire compacte sans dégagement de gaz [Lescœur et Rigaut ^(999 a), P. de Girard ⁽¹⁰⁰⁰⁾]; passant dans un tube porté au rouge, l'acide se décompose en hydrogène, cyanogène, azote et carbone.

Dans certains cas, l'acide anhydre peut éprouver une décomposition dite spontanée ou une polymérisation qui tiendrait à la présence d'une trace d'alcali (de Girard) ⁽¹⁰⁰⁰⁾; la présence d'un acide agit du reste comme conservateur de l'acide cyanhydrique (A. Gautier) ⁽⁹⁹¹⁾.

Les solutions d'acide cyanhydrique rougissent le tournesol; à l'état anhydre ou en solutions très concentrées, ce corps brûle avec une flamme violacée. Le courant électrique ne décompose que peu les vapeurs d'acide cyanhydrique avec séparation d'une petite quantité de charbon; il agit sur les solutions aqueuses de cet acide à la manière des acides en général. L'étincelle électrique, éclatant dans un mélange d'acide cyanhydrique et d'hydrogène, produit de l'acétylène et de l'azote, sans que la transformation puisse être complète (Berthelot) ⁽¹⁰⁰¹⁾.

Sous l'action de l'hydrogène naissant, l'acide cyanhydrique se transforme en méthylamine [Mendius ⁽¹⁰⁰²⁾, Linnemann ⁽¹⁰⁰³⁾],

$$C.AzH + 2H^2 = CH^3.AzH^3.$$

Le mélange d'hydrogène et de vapeurs d'acide cyanhydrique est complètement absorbé par le bioxyde de manganèse. Le chlore et le brome décomposent l'acide cyanhydrique avec production d'acide chlorhydrique ou bromhydrique et de chlorure ou de bromure de cyanogène [Serullas, Ittner, Berthollet, Bischoff, Gay-Lussac ^(1004 à 1006)]. Le potassium, légèrement chauffé, décompose les vapeurs d'acide cyanhydrique en fournissant du cyanure de potassium.

Les acides énergiques convertissent l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniaque (Pelouze) ⁽¹⁰⁰⁰⁾. Mais si l'on fait agir les hydracides à l'état de gaz sec sur l'acide cyanhydrique dans certaines conditions on peut obtenir les corps cristallisés, bien définis, suivants :

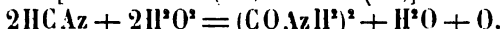
Soc. Ch. 1-412-1864. — ⁽⁹⁹⁶⁾ LANDOLT. An. Ph. Chem. Pogg. 122-545-1864; 123-595-1864; An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 4-1-1865. — ⁽⁹⁹⁶⁾ MASCART. C. R. 86-321-1878. — ⁽⁹⁹⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 73-448-1871; 78-1092-1874; 91-82-1880. — ⁽⁹⁹⁸⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 13-1392-1880; Jahresh. 113-1869; 98-1871. — ⁽⁹⁹⁹⁾ BUSSY et BUIGNET. J. Pharm. 44-465-1863; B. Soc. Ch. 1-274-1864. — ^(999 a) LESCOEUR et RIGAUT. C. R. 80-510-1879. — ⁽¹⁰⁰⁰⁾ P. DE GIRARD. C. R. 83-344-1876. — ⁽¹⁰⁰¹⁾ BERTHELOT. C. R. 67-1141-1868. — ⁽¹⁰⁰²⁾ MENDIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 121-129-1862; An. Ch. Ph. (5)-65-125-1862. — ⁽¹⁰⁰³⁾ LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 145-38-1868. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 35-299-1827; 38-370-1828. — ⁽¹⁰⁰⁵⁾ ITNER. Beiträge zur Geschichte d. Blausäure. 1809. — ⁽¹⁰⁰⁶⁾ BERTHOLLET. An. Ch. Ph. 1-55-1780. — ⁽¹⁰⁰⁷⁾ BISCHOFF. Ber. Chem. Gesell.

Le chlorhydrate d'acide cyanhydrique CAzH.HCl . Ce corps est obtenu en saturant de gaz chlorhydrique sec l'acide cyanhydrique à -10° et en chauffant ce mélange en tube scellé à $55-40^\circ$. C'est une substance hygroscopique, blanche, cristalline, inodore, de saveur saline et acide, dissociable à l'air, soluble dans l'eau, en se transformant en acide formique et chlorure d'ammonium, dans l'alcool en donnant le chlorure $\text{CH}^{\text{F}}\text{Az}^{\text{Cl}}$, dans l'acide acétique en fournissant d'abord un acétate, puis finalement les amides formique et acétique. Le chlorhydrate est attaqué par les halogènes et les alcalis [A. Gautier⁽¹⁰¹⁰⁾, Claisen et Matthews⁽¹⁰¹¹⁾].

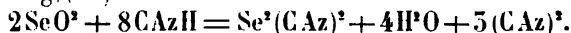
Le bromhydrate d'acide cyanhydrique CAzH.HBr , d'après Gal⁽¹⁰¹²⁾: 2CAzH.5HBr , d'après A. Gautier. Ce composé est préparé en saturant d'acide bromhydrique sec l'acide cyanhydrique refroidi.

L'iodhydrate d'acide cyanhydrique CAzH.HI . C'est un corps blanc, cristallisé, obtenu d'une façon analogue au chlorhydrate [A. Gautier⁽¹⁰¹³⁾, Wichelhaus⁽¹⁰¹⁴⁾].

L'eau oxygénée, agissant à froid sur l'acide cyanhydrique, le transforme en oxamide [Radziszewski⁽¹⁰¹⁵⁾, Altfield⁽¹⁰¹⁶⁾].



L'acide cyanhydrique empêche la réduction de l'acide iodique par l'acide formique, mais non par le gaz sulfureux (Meyer)⁽¹⁰¹⁷⁾; il est sans action sur l'acide sélénieux, même à 100° , mais chauffé avec lui sous pression, il le réduit en partie, en formant peut-être le cyanure de sélénium (Hinsberg)⁽¹⁰¹⁸⁾:



Les alcalis fournissent une double décomposition avec l'acide cyanhydrique en formant des cyanures alcalins. Par ébullition, ils agissent comme les acides en donnant un formiate alcalin et de l'ammoniaque. Un grand nombre d'oxydes métalliques absorbent l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique se combine aisément avec divers chlorures en donnant des composés du même ordre que ceux qui résultent de l'action des hydracides. On a étudié, entre autres, les cyanhydrates de perchlorure d'antimoine $\text{SbCl}^{\text{F}}.5\text{HCz}$, d'étain $\text{Sn}^{\text{Cl}}.2\text{HCz}$, de titane $\text{TiCl}^{\text{F}}.2\text{HCz}$ [Wöhler⁽¹⁰¹⁹⁾, Perrier, Rabaut⁽¹⁰²⁰⁻¹⁰²¹⁾].

Le cyanhydrate de perchlorure d'antimoine $\text{SbCl}^{\text{F}}.5\text{HCz}$ est obtenu par le mélange des deux composants à l'état anhydre; il constitue une masse cristalline, déliquescente, ne fumant pas à l'air, se sublimant entre 70 et 100° avec commencement de décomposition, donnant, sous l'influence de l'eau, de l'acide antimonique.

3-760-1870; 5-80-1872. — (1008) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 95-200-1815. — (1009) PELOUZE. An. Ch. Ph. (2)-48-595-1851. — (1010) A. GAUTIER. C. R. 65-410-472-1867; B. Soc. Ch. (2)-42-141-1885. — (1011) CLAISEN et MATTHEWS. J. Chem. Soc. 41-264. — (1012) GAL. B. Soc. Ch. 4-451-1865. — (1013) A. GAUTIER. B. Soc. Ch. 4-89-1865. — (1014) WICHELHAUS. Ber. Chem. Gesell. 5-1870. — (1015) RADZISZEWSKI. Ber. Chem. Gesell. 18-555-1885. — (1016) ALTFIELD. J. Chem. Soc. (2)-1-94-1865. — (1017) V. MEYER. J. prakt. Chem. (2)-36-292. — (1018) HINSBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 260-40-55-1890. — (1019) WÖHLER. An. Ch. Ph. (5)-29-184-1850. — (1020) PERRIER. C. R. 120-1425-1895. — (1021) RABAUT. B. Soc. Ch. (5)-19-786-

L'acide cyanhydrique, en agissant sur les aldéhydes, donne des nitriles; avec les corps aromatiques aldéhydiques ou cétoniques, il se comporte comme un agent à la fois oxydant et réducteur. Il est aussi susceptible de former des éthers en donnant deux classes de cyanures isomériques : les nitriles $R-C \equiv Az$ et les carbylamines $R-Az \equiv C$ (A. Gautier). A ce point de vue les propriétés de l'acide cyanhydrique ont été étudiées par Debus, Berthold, Bischoff et Pinner, Hagemann, Urech, Henry, Johann, Klein, Martius^(1022 à 1030).

L'acide cyanhydrique est le poison minéral le plus violent et le plus prompt que l'on connaisse. Les vapeurs commencent par causer des maux de tête et de fortes constrictions dans la poitrine suivies d'étourdissement et de nausées. Quelques gouttes d'acide cyanhydrique, versées dans l'œil d'un chien, amènent sa mort en moins d'une minute; il tue l'homme à la dose de 5 centigrammes pris en une seule fois, cette dose pouvant d'ailleurs varier un peu suivant les individus. Il n'existe pas de véritable contre-poison de l'acide cyanhydrique; les inhalations de chlore et d'ammoniaque, que l'on a conseillées dans les cas d'empoisonnement par ce corps, produisent de bons effets en excitant le système nerveux. On emploie cependant l'acide cyanhydrique comme antiseptique ou comme médicament à des doses très faibles [Schönbein, Schaer, Calvert, Hope-Seyler, Schön, Wallach, Gréhant⁽¹⁰³¹⁻¹⁰³⁷⁾].

Caractères et analyse. — L'acide cyanhydrique gazeux peut se reconnaître par diverses propriétés qui ont été signalées plus haut. A l'état dissous, il peut se caractériser par les réactions suivantes :

1° La liqueur cyanhydrique est additionnée de potasse et d'une solution d'un sel ferroso-ferrique: il se forme un précipité d'oxyde de fer et de bleu de Prusse; en ajoutant de l'acide chlorhydrique, ce dernier corps seul reste en suspension. Cette réaction est très sensible.

2° Le liquide à essayer est traité par la potasse et le sulfate de cuivre, une addition d'acide chlorhydrique laisse seulement en suspension le cyanure de cuivre (Lassaigne). Ce procédé ne peut s'appliquer en présence d'iodures.

3° La liqueur est traitée par le sulfhydrate d'ammonium, puis par un sel ferrique, qui donnent une coloration rouge intense de sulfo-cyanate [Liebig, Taylor⁽¹⁰³⁸⁻¹⁰³⁹⁾].

1898. — ⁽¹⁰²²⁾ DEBUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **128**-200-1865; Jahresh. 407-1865. — ⁽¹⁰²³⁾ BERTHOLD. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-65-1862; Jahresh. 252-1862. — ⁽¹⁰²⁴⁾ BISCHOFF et PINNER. Ber. Chem. Gesell. **5**-115-1872. — ⁽¹⁰²⁵⁾ HAGEMANN. Ber. Chem. Gesell. **5**-151-1872. — ⁽¹⁰²⁶⁾ URECH. An. Chem. Pharm. Lieb. **164**-255-1872. — ⁽¹⁰²⁷⁾ HENRY. Ber. Chem. Gesell. **23**-(5)-585-1890. — ⁽¹⁰²⁸⁾ JOHANN. Ber. Chem. Gesell. **23**-(5)-655-1890; Monatsh. Chem. **11**-599-1890. — ⁽¹⁰²⁹⁾ KLEIN. Ber. Chem. Gesell. **11**-1475-1878; An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-85-1850. — ⁽¹⁰³⁰⁾ MARTIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-81-1859. — ⁽¹⁰³¹⁾ SCHÖNBEIN. Jahresh. 807-1867. — ⁽¹⁰³²⁾ SCHAEER. Jahresh. 906-1870. — ⁽¹⁰³³⁾ CALVERT. Proc. Roy. Soc. **20**-187-191-1872; Jahresh. 1005-1872. — ⁽¹⁰³⁴⁾ HOPE-SEYLER. B. Soc. Ch. (2)-**9**-149-1868. — ⁽¹⁰³⁵⁾ SCHÖN. Jahresh. 906-1870. — ⁽¹⁰³⁶⁾ WALLACH. Ber. Chem. Gesell. **10**-2120-1877. — ⁽¹⁰³⁷⁾ GRÉHANT. C. R. **109**-502-1880. — ⁽¹⁰³⁸⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-127-1847. — ⁽¹⁰³⁹⁾ TAYLOR. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-265-1848. — ⁽¹⁰⁴⁰⁾ BRAUN. Z. anal.

4° La solution aqueuse d'acide picrique donne, avec les cyanures, une coloration rouge sang [Braun⁽¹⁰⁴⁰⁾, Vortmann⁽¹⁰⁴¹⁾].

L'acide cyanhydrique peut être dosé : 1° soit en l'absorbant par l'oxyde de mercure (Duflos)⁽¹⁰⁴²⁾; 2° soit en rendant sa solution alcaline et ajoutant du nitrate d'argent titré jusqu'à trouble persistant (Liebig)⁽¹⁰⁴³⁾; 3° soit en rendant sa solution alcaline et ajoutant une liqueur titrée d'iode jusqu'à coloration jaune (Fordos et Gelis)⁽¹⁰⁴⁴⁾.

Généralités sur les cyanures métalliques. — L'acide cyanhydrique peut se combiner aux métaux pour donner des sels définis pouvant prendre naissance dans toutes les circonstances où le cyanogène ou l'acide cyanhydrique sont susceptibles de s'allier aux métaux.

Les cyanures alcalins ou alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, oxydables à chaud en se convertissant en cyanates.

Les autres cyanures sont insolubles dans l'eau, à l'exception du cyanure de mercure; un certain nombre d'entre eux dégagent du cyanogène par la chaleur; ils sont décomposables par les acides en fournissant de l'acide cyanhydrique. Ils agissent comme corps réducteurs.

Les cyanures possèdent des colorations variées; ils peuvent former des sels doubles, se combiner aux oxydes, aux iodures, bromures, chlorures, aux azotates et aux chromates de certains métaux.

Les cyanures doubles sont, tantôt faiblement unis et peuvent alors se séparer facilement en leurs générateurs, possédant chacun leurs réactions propres; tantôt ces cyanures doubles forment un nouveau composé, très stable, où les réactions des corps primitifs sont masquées et qui n'est plus toxique.

Cyanamides. — Nous ne nous occuperons ici que des cyanamides primaires : monoamides, diamides et triamides, renvoyant aux traités de chimie organique pour l'étude des cyanamides secondaires et tertiaires et des différents dérivés de ces corps.

Cyanamide CAz.AzH². — Ce composé a été découvert par Bineau⁽¹⁰⁴⁷⁾ et étudié par Cloëz et Cannizzaro⁽¹⁰⁴⁸⁾ en 1851.

On peut l'obtenir par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur le gaz ammoniac sec (Bineau)⁽¹⁰⁴⁷⁾, ou sur ce gaz dissous dans l'éther anhydre [Cloëz et Cannizzaro⁽¹⁰⁴⁸⁾, Henke⁽¹⁰⁴⁹⁾, Traube⁽¹⁰⁵⁰⁾]; par désulfuration de la sulfo-urée par l'oxyde de mercure [Baumann, Hofmann, Volhard, Drechsel, Praetorius-Seidler, Drechsel et Krüger, Müller et Roorda Smit, Maly^(1051 à 1058)]; par hydratation du cyanate de potassium dans certaines

Chem. 3-464-1864. — ⁽¹⁰⁴¹⁾ VORTMANN. Monatsh. Chem. 7-416-1886. — ⁽¹⁰⁴²⁾ DUFLOS. Kast. Arch. 14-88. — ⁽¹⁰⁴³⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 77-102-1851. — ⁽¹⁰⁴⁴⁾ FORDOS et GÉLIS. J. Pharm. 5)-23-48-1855. — ⁽¹⁰⁴⁵⁾ GUENEZ. C. R. 114-1187-1892. — ⁽¹⁰⁴⁶⁾ BLYTHE. Chem. N. 57-245. — ⁽¹⁰⁴⁷⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (2)-67-254-568-1858; 70-251-1858. — ⁽¹⁰⁴⁸⁾ CLOEZ et CANNIZZARO. C. R. 32-62-1851. — ⁽¹⁰⁴⁹⁾ HENKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-286-1858. — ⁽¹⁰⁵⁰⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 18-575-1885. — ⁽¹⁰⁵¹⁾ BAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 6-1576-1875; 8-26-1875. — ⁽¹⁰⁵²⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 2-600-1869. — ⁽¹⁰⁵³⁾ VOLHARD. J. prakt. Chem. (2)-9-24-1874. — ⁽¹⁰⁵⁴⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-8-

conditions (Drechsel et Krüger)⁽¹⁰⁵⁶⁾; en traitant l'urée, le carbonate ou le carbamate d'ammonium par le sodium (Fenton)⁽¹⁰⁵⁹⁾; par distillation de l'ammélide dans un courant de gaz carbonique (Drechsel)⁽¹⁰⁵⁴⁾, et par l'hydratation de la nitrososulphydantoïne (Maly et Andreasch)⁽¹⁰⁶⁰⁾.

Au four électrique, le carbure de calcium, dans des conditions déterminées, fixe l'azote pour donner la cyanamide calcique qui a été proposée comme engrais (Frank et Caro)^(1060 a).

La cyanamide est constituée par de petits cristaux blancs, hygroscopiques, fusibles à 40°, subissant la surfusion, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'éther monochloracétique et l'acétonitrile, peu solubles dans les autres solvants neutres. Son électrolyse fournit de l'acide cyanhydrique (Mulder et Roorda Smit)⁽¹⁰⁵⁷⁾.

La cyanamide, conservée longtemps, se transforme en un isomère, le param (voir plus loin); par la chaleur elle se convertit en ses polymères (voir plus loin [(Drechsel, Praetorius-Seidler)⁽¹⁰⁵⁴⁻¹⁰⁵⁵⁾]. Elle semble donner, avec plusieurs acides, des combinaisons directes cristallisables [(Drechsel)⁽¹⁰⁵⁴⁾, Mulder et Roorda Smit⁽¹⁰⁵⁷⁾]; l'acide nitrique la transforme en nitrate d'urée; sous l'influence des alcalis, elle donne de l'acide carbonique et de l'ammoniaque; elle précipite par l'azotate d'argent (Beilstein et Geuther)⁽¹⁰⁶¹⁾.

L'hydrogène naissant convertit la cyanamide en méthylamine et ammoniac (Drechsel)⁽¹⁰⁵⁴⁾; l'hydrogène sulfuré la transforme en sulfo-urée [Baumann⁽¹⁰⁵¹⁾, Mulder et Roorda Smit⁽¹⁰⁵⁷⁾, Praetorius-Seidler⁽¹⁰⁵⁵⁾]. Le cyanogène est fixé par la cyanamide [Hofmann⁽¹⁰⁶²⁾, Strecker, Knopp, Cech et Dehmel, Mulder, Gerlich, Halwachs, Schiff et Fileti, Baumann, Erlenmeyer, Volhard, Salkowski, Mulder, Tatarinoff, Berger, Dittrich, Griess, Möller, Duvillier, Emich, Smolka et Friedreich, Andreasch^(1063 à 1065)]. Enfin, la cyanamide est susceptible de donner des dérivés métalliques en remplacement de ses atomes d'hydrogène par des métaux.

527-1874; 10-180-1874; 11-284-1875; 13-550-1876; 16-205-1877. — (1055) PRAETORIUS-SEIDLER. J. prakt. Chem. (2)-19-399-1879; 21-151-1880. — (1056) DRECHSEL et KRÜGER. J. prakt. Chem. (2)-21-77-1880. — (1057) MÜLDER et ROORDA-SMIT. Ber. Chem. Gesell. 7-1634-1874. — (1058) MALY. Ber. Chem. Gesell. 172-1876. — (1059) FENTON. J. Chem. Soc. 41-262-1882. — (1060) MALY et ANDREASCH. Ber. Chem. Gesell. 13-602-1880. — (1060 a) FRANK et CARO. V. Congrès Ch. appl. Berlin. 1905. — (1061) BEILSTEIN et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-99-195-1858; 123-241-1862. — (1062) HOFMANN. Proc. Roy. Soc. 11-278-1860. — (1063) STRECKER. Handw. d. Chem. (5)-2-286. — (1064) KNOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 130-255-1864. — (1065) CECH et DEHMEI. Ber. Chem. Gesell. 11-249-1878. — (1066) MULDER. Ber. Chem. Gesell. 6-655-1875. — (1067) GERLICH. J. prakt. Chem. (2)-13-270. — (1068) HALWACHS. An. Chem. Pharm. Lieb. 153-295-1870; Z. f. Chem. 517-1868. — (1069) SCHIFF et FILETI. Ber. Chem. Gesell. 425-1877. — (1070) BAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-81-1875; Ber. Chem. Gesell. 6-1571-1875. — (1071) ERLIENMEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 146-259-1868; Ber. Chem. Gesell. 3-896-1870. — (1072) VOLHARD. Ber. Chem. Gesell. 7-92-1874; Z. f. Chem. 518-1869. — (1073) SALKOWSKI. Ber. Chem. Gesell. 6-535-1875. — (1074) MULDER. Ber. Chem. Gesell. 6-1256-1875; 7-1631-1874; 1266-1875. — (1075) TATARINOFF. Ber. Chem. Gesell. 12-2270-1879. — (1076) BERGER. Ber. Chem. Gesell. 12-1859-1879. — (1077) DITTRICH. J. prakt. Chem. (2)-18-65-1878. — (1078) GRIESS. Ber. Chem. Gesell. 7-575-1874. — (1079) MÖLLER. J. prakt. Chem. 22-193. — (1080) DUVILLIER. C. R. 94-171-1880. — (1081) EMICH. Monatsch. Chem. 10-321-1889. — (1082) SMOLKA et FRIEDREICH. Monatsch. Chem. 10-86-1889. — (1083) ANDREASCH. Monatsch. Chem. 1-442. — (1084) STRECKER. Lehrb. organ.

[A. HÉBERT.]

Dicyanodiamide $C^2Az^4H^4$. — Ce composé se forme par l'action de la chaleur sur la cyanamide ou sur ses solutions (Strecker)⁽¹⁰⁸⁴⁾; par la digestion au bain-marie d'une solution de sulfo-urée avec un oxyde métallique (Hofmann)⁽¹⁰⁸⁵⁾; par l'ébullition de la combinaison de cyanure de mercure et de sulfo-urée (Nencki)⁽¹⁰⁸⁶⁾; par l'action de l'argento-sulfo-urée sur la sulfo-urée (Maly)⁽¹⁰⁸⁷⁾.

C'est une substance neutre soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, cristallisant en tables rhomboïdales [Haushofer, Haag⁽¹⁰⁸⁸⁻¹⁰⁸⁹⁾], fusibles à 204° (Hofmann)⁽¹⁰⁸⁵⁾; régénérant la cyanamide par une chaleur suffisante (Drechsel)⁽¹⁰⁹⁰⁾; donnant en la chauffant au-dessous de son point de fusion de l'ammoniaque et un sublimé de mélamine (Drechsel)⁽¹⁰⁹⁰⁾; sous l'action des alcalis, elle fournit de l'acide amidodicyanique (Hallwachs)⁽¹⁰⁹¹⁾; et par l'ammoniaque, de la biguanide (Herth)⁽¹⁰⁹²⁾; l'azotate d'argent forme, avec elle, une combinaison définie. Cette substance donne des composés métalliques analogues à ceux de la cyanamide.

Tricyanotriamide $C^3Az^6H^6$ (*Mélamine ou cyanuramide*). — Ce composé, découvert par Liebig⁽¹⁰⁹⁵⁾ en 1854, s'obtient en chauffant la cyanamide au-dessus de 150° (Cloëz et Cannizzaro)⁽¹⁰⁹⁴⁾, ou en faisant bouillir le mélam, qui est son isomère, avec la potasse [Liebig⁽¹⁰⁹⁵⁾, Claus et Henn⁽¹⁰⁹⁵⁾]. La mélamine se forme aussi dans l'action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de carbone (G. Bouchardat)⁽¹⁰⁹⁶⁾; des acides chlorhydrique et azotique étendus sur les acides thioprussamiques (Claus et Seippel)⁽¹⁰⁹⁷⁾; dans l'action de la chaleur sur la solution phénolique de guanidine (Nencki)⁽¹⁰⁹⁸⁾; dans l'action des acides chlorhydrique et azotique, du perchlore de fer, du permanganate de potassium sur la cyanomélaminine $C^3H^{15}Az^{12}O$ (Byk)⁽¹⁰⁹⁹⁾.

La mélamine se présente en cristaux vitreux, incolores, brillants, octaédriques, inaltérables à l'air, anhydres, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther, dans la glycérine (Drechsel)⁽¹¹⁰⁰⁾. Par la chaleur, elle tend d'abord à se sublimer, puis fond et se décompose (Liebig)⁽¹⁰⁹⁵⁾; on peut la sublimer dans un courant d'hydrogène. Les alcalis étendus la dissolvent; à l'état fondu, ils la transforment en cyanate. Les acides concentrés la décomposent peu à peu en aminéline, ammélide, acides mélanurique et cyanurique. Fondue avec le potassium, la mélamine réagit vivement en donnant du mellonure de potassium. La mélamine est une véritable base; elle se combine aux divers acides

Chem. 5^e édit. 65. — ⁽¹⁰⁸⁵⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 2-600-1869. — ⁽¹⁰⁸⁶⁾ NENCKI. Ber. Chem. Gesell. 6-598-1875. — ⁽¹⁰⁸⁷⁾ MALY. Ber. Chem. Gesell. 9-174-1876. — ⁽¹⁰⁸⁸⁾ HAUSHOFER. Z. Kryst. 3-75-1878. — ⁽¹⁰⁸⁹⁾ HAAG. An. Chem. Pharm. Lieb. 122-22-1862; An. Ch. Ph. (5)-65-556-1862. — ⁽¹⁰⁹⁰⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-11-284; 13-550. — ⁽¹⁰⁹¹⁾ HALLWACHS. Z. f. Chem. 517-1868. — ⁽¹⁰⁹²⁾ HERTH. Sitz. Akad. Wien. 80-1078-1879. — ⁽¹⁰⁹³⁾ LUBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-18-1854; 26-187-1858. — ⁽¹⁰⁹⁴⁾ CLOËZ et CANNIZZARO. C. R. 32-62-1854. — ⁽¹⁰⁹⁵⁾ CLAUSS et HENN. An. Chem. Pharm. Lieb. 179-120-1875. — ⁽¹⁰⁹⁶⁾ G. BOUCHARDAT. B. Soc. Ch. 11-555-1869. — ⁽¹⁰⁹⁷⁾ CLAUSS et SEIPPEL. Ber. Chem. Gesell. 3-255-1874. — ⁽¹⁰⁹⁸⁾ NENCKI. J. prakt. Chem. (2)-17-257-1878. — ⁽¹⁰⁹⁹⁾ BYK. J. prakt. Chem. (2)-20-528-1879. — ⁽¹¹⁰⁰⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-11-284-1875; 13-550-1876. — ⁽¹¹⁰¹⁾ G.

étendus et donne un grand nombre de sels dans le détail desquels nous ne pouvons entrer [Gabriel, Claus et Lindhorst, Zimmermann, Cech et Dehmel, Mulder⁽¹¹⁰¹⁻¹¹⁰³⁾].

A la mélamine, correspond un isomère dont les propriétés basiques sont moins prononcées que les siennes, mais qui possèdent les mêmes réactions générales; c'est le *poliène* qui s'obtient en chauffant le sulfo-cyanate d'ammonium (Liebig)⁽¹¹⁰⁶⁾. (Knapp, Wöhler)⁽¹¹⁰⁷⁻¹¹⁰⁸⁾.

CHLORURE DE CYANOGENE GAZEUX $\text{CAzCl} = 61,49$ (C : 19,51 ; Az : 22,85 ; Cl : 57,66)

On a décrit un chlorure de cyanogène gazeux qui se formerait dans l'action du chlore sur le cyanure de mercure dans certaines conditions [Serullas⁽¹¹⁰⁹⁾, Wöhler⁽¹¹¹⁰⁾, Cahours et Cloëz⁽¹¹¹¹⁾]; dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique (Gay-Lussac)⁽¹¹¹²⁾ ou sur le cyanure de potassium (Langlois)⁽¹¹¹³⁾. [Berthollet, Cloëz, Klein, Martius⁽¹¹¹⁴⁻¹¹¹⁷⁾].

Ce chlorure de cyanogène est un corps gazeux à la température ordinaire, incolore, vénéneux, d'une odeur insupportable, excitant fortement la toux; de densité 2,124 par rapport à l'air, se condensant entre -12° et -15° ou à 0° sous 4 atmosphères de pression en un liquide incolore, qui cristallise à -18° en longues aiguilles prismatiques transparentes. Abandonné en tube scellé, il finit par se convertir en chlorure solide polymère $\text{C}^3\text{Az}^3\text{Cl}^3$. L'eau à 20° dissout 25 fois son volume de chlorure de cyanogène gazeux, l'éther en dissout 50 fois et l'alcool 100 fois son volume. La solution aqueuse se décompose peu à peu; elle ne rougit pas le tournesol et ne précipite pas le nitrate d'argent. Le chlorure de cyanogène gazeux est absorbé par la potasse avec production de chlorure et de cyanure de potassium, qui, à son tour, se transforme en carbonate de potassium et ammoniac. Avec l'ammoniac, il donne un mélange de cyanamide et de chlorure d'ammonium (Cloëz et Cannizaro). Les ammoniacs composées fournissent une réaction analogue.

Un courant de chlorure de cyanogène gazeux, passant sur du potassium chauffé, donne du chlorure et du cyanure de potassium; avec l'antimoine, on obtient dans les mêmes conditions du chlorure d'antimoine et du cyanogène. La solution alcoolique de chlorure de cyanogène se décompose après quelques jours en acide chlorhydrique, chlorhydrate d'ammonium, carbonate et carbamate d'éthyle. Les alcools méthylique et amylique donnent lieu à des réactions semblables. Enfin, le chlorure de

BRIEL. Ber. Chem. Gesell. 8-1165-1875. — ⁽¹¹⁰²⁾ CLAUD et LINDHORST. Ber. Chem. Gesell. 9-1915-1876. — ⁽¹¹⁰³⁾ ZIMMERMANN. Ber. Chem. Gesell. 4-288-1874. — ⁽¹¹⁰⁴⁾ CECH et DEHMEI. Ber. Chem. Gesell. 12-249-1878. — ⁽¹¹⁰⁵⁾ MULDER. Ber. Chem. Gesell. 7-1631-1874. — ⁽¹¹⁰⁶⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-10-1854; 53-550-1845; 58-248-1846. — ⁽¹¹⁰⁷⁾ KNAPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 24-242-1857. — ⁽¹¹⁰⁸⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 64-367-1849; 63-90-1849. — ⁽¹¹⁰⁹⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 35-291-557-1827; An. Ph. Chem. Pogg. 24-495-1831. — ⁽¹¹¹⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-219-1850. — ⁽¹¹¹¹⁾ CAHOURS et CLOEZ. C. R. 38-354-1854; An. Ch. Pharm. Lieb. 90-97-1854. — ⁽¹¹¹²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 95-200-1815. — ⁽¹¹¹³⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (5)-61-481-1861. — ⁽¹¹¹⁴⁾ BERTHOLLET. An. Ch. Ph. 4-35-1789. — ⁽¹¹¹⁵⁾ CLOEZ. C. R. 44-482-1857. — ⁽¹¹¹⁶⁾ KLEIN. An. Chem. Pharm.

cyanogène se combinerait aux chlorures de bore, de titane, d'antimoine et de fer, au cyanure d'éthyle et à l'acide cyanhydrique pour donner des composés définis [Wœhler⁽¹¹¹⁰⁾, Klein⁽¹¹¹⁴⁾, Martius⁽¹¹¹⁷⁾].

CHLORURE DE CYANOGENE LIQUIDE CAzCl

Ce composé se forme quand on traite le chlorhydrate de cyanogène par l'oxyde rouge de mercure ou par l'action du chlore sur le cyanure de mercure sec dans des conditions déterminées. Ce chlorure de cyanogène constitue un liquide limpide, irritant fortement les yeux et la muqueuse bronchique, plus dense que l'eau, bouillant à $15^{\circ},5$ [Würtz⁽¹¹¹⁸⁾, Salet⁽¹¹¹⁹⁾], se prenant à -5° en une masse solide cristalline, formée de longues lames transparentes; sa vapeur est incombustible.

Ce corps est soluble dans l'eau; cette solution ne précipite pas l'azotate d'argent. A l'état pur, le chlorure de cyanogène liquide se conserve longtemps en tube scellé sans se polymériser; s'il renferme un petit excès de chlore, il se transforme rapidement en polymère solide. Sa densité de vapeur est de 2,15 par rapport à l'air (Salet⁽¹¹¹⁹⁾). Les réactions chimiques de ce corps sont les mêmes que celles du chlorure gazeux.

Le chlore, passant dans l'acide cyanhydrique, fournit, par distillation, un liquide très volatil, limpide, fumant à l'air, d'odeur irritante, bouillant à 20° , que Würtz⁽¹¹¹⁸⁾ a appelé *chlorhydrate de cyanogène* et qui possède la formule $(\text{CAzCl})^2 \cdot \text{HCz}$.

Le chlorure de cyanogène liquide a été étudié par Drechsel, Berthelot, Friedel et Crafts, Pellizani et Tivoli, Berlinerblau, Haller, Haller et Held, Ciamician et Dennstedt, Weith, Regnault, Traube⁽¹¹³⁰⁻¹¹³⁵⁾. L'identité de propriétés chimiques et de formule des deux chlorures de cyanogène gazeux et liquide a fait énoncer l'idée que ces deux corps étaient identiques et a fait mettre en doute l'existence du chlorure gazeux qui ne serait que du chlorure liquide réduit en vapeur.

CHLORURE DE CYANOGENE SOLIDE $\text{C}^2\text{Az}^2\text{Cl}^2$

Ce corps a été découvert, en 1827, par Sérullas⁽¹¹³¹⁾ et étudié par Liebig⁽¹¹³²⁾. On peut l'obtenir par les réactions suivantes: 1° en faisant agir un excès de chlore sur de l'acide cyanhydrique ou sur du cyanure de mercure au soleil [Persoz, Gautier, Claesson⁽¹¹³³⁻¹¹³⁴⁾]; 2° en décompo-

Lieb. 74-85-1850. — ⁽¹¹¹⁷⁾ MARTIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-79-1850. — ⁽¹¹¹⁸⁾ WÜRTZ. C. R. 24-456-1847; J. de Pharm. (5)-20-14. — ⁽¹¹¹⁹⁾ SALET. C. R. 60-535-1865; B. Soc. Ch. (2)-4-105-1865. — ⁽¹¹²⁰⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-8-327-1873. — ⁽¹¹²¹⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 16-225-1871. — ⁽¹¹²²⁾ FRIEDEL et CRAFTS. B. Soc. Ch. 29-2-1878. — ⁽¹¹²³⁾ PELLIZANI et TIVOLI. Atti. Ac. Lincei 1-152-1892. — ⁽¹¹²⁴⁾ BERLINERBLAU. J. prakt. Chem. (2)-30-97-1884. — ⁽¹¹²⁵⁾ HALLER. C. R. 94-869-1882. — ⁽¹¹²⁶⁾ HALLER et HELD. C. R. 95-142-1882. — ⁽¹¹²⁷⁾ CIAMICIAN et DENNSTEDT. Ber. Chem. Gesell. 18-64. — ⁽¹¹²⁸⁾ WEITH. Ber. Chem. Gesell. 7-1745-1874. — ⁽¹¹²⁹⁾ REGNAULT. Jahresh. 65-67-1863. — ⁽¹¹³⁰⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 18-462-1885. — ⁽¹¹³¹⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 35-291-337-1827; 38-570. — ⁽¹¹³²⁾ LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. 24-565-1852. — ⁽¹¹³³⁾ GAUTIER. B. Soc. Ch. 5-403-1866. — ⁽¹¹³⁴⁾ CLAFSSON.

sant à chaud le sulfocyanate de potassium par le chlore sec (Liebig)⁽¹¹⁵²⁾; 5° en distillant de l'acide cyanurique ou du cyanurate d'éthyle avec du pentachlorure de phosphore [Beilstein, Ponomareff⁽¹¹⁵⁵⁻¹¹⁵⁶⁾]; 4° par l'action d'un excès de chlore sur le chlorhydrure de cyanogène de Würtz⁽¹¹⁵⁷⁾.

Le chlorure de cyanogène solide se présente en aiguilles blanches, brillantes, de densité 1,520, fondant à 140° en un liquide transparent et incolore, bouillant à 190°. Son odeur est très piquante surtout à chaud; elle rappelle celle du chlore et provoque la toux; sa saveur est légère et ressemble à son odeur. C'est un poison assez violent.

La densité de vapeur de ce chlorure de cyanogène est de 6,35 par rapport à l'air (Bineau)⁽¹¹⁵⁸⁾; ce corps se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions aqueuses se décomposent surtout à chaud ou en présence des alcalis en donnant des acides cyanurique et chlorhydrique. Avec l'ammoniaque, il se fait de la chlorocyanamide.

Le chlorure de cyanogène donne, avec le potassium, du cyanure et du chlorure de potassium en produisant une réaction violente. Avec l'acide chlorhydrique aqueux, le chlorure cyanurique ne se transformerait en anhydride carbonique et ammoniac que quand il renferme du chlorhydrate d'acide cyanhydrique [Naumann et Vogt⁽¹¹⁵⁹⁾, Claesson⁽¹¹⁵⁴⁾]; avec l'acide iodhydrique à 60 pour 100, on obtient de l'iodure de cyanogène (Claesson)⁽¹¹⁵⁴⁾. [Liebig et Wœhler, Gay-Lussac, Sérullas, Bouïs, Stenhouse, Gerhardt, Senier, Fries⁽¹¹⁴⁰⁻¹¹⁴⁷⁾].

BROMURE DE CYANOGENÈ $\text{C}_2\text{AzBr} = 106,0$ (C : 11,52; Az : 15,24; Br : 75,44)

Ce bromure se prépare en faisant agir le brome sur le cyanure de mercure (Sérullas, Mitscherlich)⁽¹¹⁴⁸⁻¹¹⁴⁹⁾, sur l'acide cyanhydrique (Lœvig)⁽¹¹⁵⁰⁾ ou sur le cyanure de potassium.

Récemment sublimé, le bromure de cyanogène se présente en aiguilles qui se transforment en cubes incolores et transparents; son point de fusion est de 4°, suivant Lœvig⁽¹¹⁵⁰⁾, de 16°, suivant Sérullas⁽¹¹⁴⁸⁾, au-dessus de 40°, suivant Bineau⁽¹¹⁵¹⁾, ce qui tendrait à prouver qu'il existe plusieurs bromures de cyanogène isomériques. Mulder⁽¹¹⁵²⁾ a obtenu le point fixe de + 52° pour la fusion et de + 61°,5 pour l'ébullition sous 750 millim. La densité de vapeur de ce corps est de 5,607 par rapport à l'air (Bineau)⁽¹¹⁵¹⁾; il a une odeur piquante provoquant le

Ber. Chem. Gesell. 18 Ref. 497-1885; J. prakt. Chem. (2) 34-154-1886. — ⁽¹¹⁵⁸⁾ BEILSTEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-557-1860. — ⁽¹¹⁵⁶⁾ PONOMAREFF. Ber. Chem. Gesell. 18-3261-1885. — ⁽¹¹⁵⁷⁾ WÜRTZ. C. R. 24-457-1847. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. 68-424-1838; 70-254-1839. — ⁽¹¹⁵⁰⁾ NAUMANN et VOGT. Ber. Chem. Gesell. 3-523. — ⁽¹¹⁴⁰⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 20-369-1850; 34-604-1835. — ⁽¹¹⁴¹⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 95-900. — ⁽¹¹⁴²⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 35-500-1827; 38-391-1828. — ⁽¹¹⁴³⁾ BOUÏS. An. Ch. Ph. (3)-20-446-1847. — ⁽¹¹⁴⁴⁾ STENHOUSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 33-92-1840. — ⁽¹¹⁴⁵⁾ GERHARDT. Chimie organique 1-361. — ⁽¹¹⁴⁶⁾ SENIER. Ber. Chem. Gesell. 19-310. — ⁽¹¹⁴⁷⁾ FRIES. Ber. Chem. Gesell. 19-242-2055-1884. — ⁽¹¹⁴⁸⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 34-100-1827; 35-294-545-1827; 38-374-1828. — ⁽¹¹⁴⁹⁾ MITSCHERLICH. Lehrb. d. Chem. — ⁽¹¹⁵⁰⁾ LÆVIG. Das Brom u. sein chemisches Verhalten. Heidelberg. 60-1829. — ⁽¹¹⁵¹⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. 68-424-

[A. HÉBERT.]

larmoient, une saveur très amère; il est assez fortement toxique. Il est soluble dans l'eau et l'alcool et forme, avec l'eau, un hydrate un peu moins fusible que le corps anhydre.

Le bromure de cyanogène se dissout sans altération dans les acides minéraux concentrés; avec les alcalis caustiques, il donne du bromure, du bromate et du cyanate qui, à son tour, se décompose en gaz carbonique et ammoniacque; avec l'ammoniacque, il se fait un mélange de bromure d'ammonium et de cyanamide; avec l'acide sulfureux, il se forme des acides bromhydrique, cyanhydrique et sulfurique. Par une évaporation rapide, la solution aqueuse de bromure de cyanogène se transforme en anhydride carbonique et bromure d'ammonium. Le bromure de cyanogène cède, à chaud, son brome à l'antimoine ou au phosphore; en solution aqueuse, il est décomposé par le mercure avec formation de bromure mercurique et de cyanogène libre [Sérullas, Mitscherlich, Lörwig, Bineau, Mulder, Langlois, Berthelot, Drechsel, Cahours^(1148 à 1150)].

A l'état pur, le bromure de cyanogène ne se polymérise pas, tandis qu'en présence d'un excès de brome il se transforme en une masse amorphe et jaunâtre (Mulder)⁽¹¹⁵²⁾. On obtient encore un polymère en traitant le cyanure d'argent ou l'acide cyanhydrique par le brome en solution étherée (Ponomareff)⁽¹¹⁵⁷⁾.

IODURE DE CYANOGENÈ CAzI = 152,89 (C : 7,84; Az : 9,18; I : 82,98)

Ce composé s'obtient en chauffant ensemble de l'iode et du cyanure de mercure (Sérullas)⁽¹¹⁵⁸⁾, ou du cyanure d'argent (Wœhler)⁽¹¹⁵⁹⁾, ou du cyanure de potassium [Mitscherlich⁽¹¹⁴⁹⁾, Liebig⁽¹¹⁶⁰⁾, Langlois⁽¹¹⁶¹⁾]. L'iode du commerce renferme quelquefois de l'iodure de cyanogène (Scanlau, Klobach)⁽¹¹⁶²⁻¹¹⁶³⁾.

L'iodure de cyanogène cristallise par sublimation en fines et longues aiguilles groupées en forme de barbes de plumes ou de flocons neigeux dans l'eau ou l'alcool aqueux, en tables à quatre pans dans l'alcool ou l'éther. Il est plus dense que l'acide sulfurique concentré; son odeur est pénétrante et excite le larmoient; il est très vénéneux. Sa saveur est très âcre. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences; sa solution aqueuse ne précipite pas les sels de cuivre, fer, zinc, plomb, argent, or, platine, elle ne rougit pas le tournesol et ne bleuit pas l'amidon.

L'iodure de cyanogène bout au-dessus de 100° et émet des vapeurs à la température ordinaire; il distille sans se décomposer. Les vapeurs.

1858. — ⁽¹¹⁵²⁾ MULDER. Rec. Pays-Bas 4-151-1885; 5-65-85-1886. — ⁽¹¹⁵³⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-64-482-1861. — ⁽¹¹⁵⁴⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 16-223-1871. — ⁽¹¹⁵⁵⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-8-527-1875. — ⁽¹¹⁵⁶⁾ CAHOURS. C. R. 81-1163-1875. — ⁽¹¹⁵⁷⁾ PONOMAREFF. Ber. Chem. Gesell. 18-3261-1885. — ⁽¹¹⁵⁸⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 27-184-1824; 29-184-1825; 34-100-1827; 35-293-344-1827. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ WÖHLER. An. Ph. Gilbert 69-281. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ LIEBIG. Chimie organique 1-170. — ⁽¹¹⁶¹⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-60-220. — ⁽¹¹⁶²⁾ SCANLAU. Mém. Chem. Soc. 3-521. — ⁽¹¹⁶³⁾ KLOBACH. Ar. f. Pharm. (2)-60-54. — ⁽¹¹⁶⁴⁾ HERZOG. Ar. der

passant dans un tube chauffé au rouge, se détruisent avec production de vapeurs violettes d'iode. L'iodure de cyanogène est décomposé lentement par l'acide sulfurique concentré (Herzog)⁽¹¹⁶⁴⁾; les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent à froid sans l'altérer. L'acide sulfureux hydraté donne lieu à une production d'acides cyanhydrique, iodhydrique et sulfurique; avec l'hydrogène sulfuré, ce dernier acide est remplacé par du soufre dans les produits de la décomposition. Si l'hydrogène sulfuré est sec, il se forme de l'acide cyanhydrique et un iodure de soufre noir. L'acide iodhydrique, avec l'iodure de cyanogène, donne naissance à de l'acide cyanhydrique et à de l'iode (A. Gautier). Les alcalis transforment l'iodure de cyanogène en cyanure, iodure et iodate alcalins; l'ammoniaque donne de la cyanamide et de l'iodure d'ammonium; le mercure dégage du cyanogène et précipite de l'iodure de mercure. Le phosphore donne une réaction violente avec formation d'iodure de phosphore et de cyanogène [Wöhler⁽¹¹⁶⁵⁾, van Dyk⁽¹¹⁶⁶⁾]; l'antimoine agit d'une façon analogue; enfin le chlore sec est sans action [Davy, F. Meyer, Berthelot, Huebner et Frerichs, Calmels, Ponomareff, Claesson, Linne-
mann, Strecker, E. v. Meyer, Meincke^(1166 à 1176)].

Le chlorure de cyanogène solide, sous l'action de l'acide iodhydrique, donne naissance à un iodure de cyanogène polymérisé $C^2Az^3I^3$, poudre d'un brun foncé, insoluble dans tous les dissolvants, se décomposant entre 200 et 300° en iode et paracyanogène, donnant à la sublimation de petites quantités de *chloriodure de cyanogène* $C^3Az^3ClI^3$ (P. Claesson)⁽¹¹⁷²⁾.

ACIDE CYANIQUE $CAzOH = 45,05$ (C : 27,87; Az : 32,61; O : 37,16; H : 2,36)

Ce corps a été entrevu par Vauquelin en 1818, obtenu par Wöhler⁽¹¹⁷⁷⁾ en 1822 et étudié par Wöhler et Liebig⁽¹¹⁷⁸⁻¹¹⁷⁹⁾, qui firent l'histoire de ses transformations, de ses isoméries et de ses sels; Würtz et Cloëz étudièrent ses éthers.

Pour le préparer, on distille l'acide cyanurique qui se détripple en acide cyanique (Wöhler)⁽¹¹⁷⁷⁾. Il s'en forme en calcinant les cyanures alcalins à l'air ou en présence d'un oxydant comme l'oxyde de cuivre, de plomb, le bioxyde de manganèse; en faisant agir le cyanogène sur les hydrates ou les carbonates alcalins et alcalino-terreux (Gay-Lussac)⁽¹¹⁹⁰⁾; en distillant l'urée sur l'anhydride phosphorique [Liebig, Weltzien⁽¹¹⁸¹⁾]; en distillant la xanthamide (Debus); par l'action de la chaleur sur l'urate de mercure ou sur un mélange d'acides urique et sulfurique et de peroxyde de manganèse (Wöhler)⁽¹¹⁷⁷⁾.

Pharm. (2)-61-129; Jahresb. 354-1850. — ⁽¹¹⁶⁸⁾ VAN DYCK. Répert. de Pharm. 21-223-1825. — ⁽¹¹⁶⁶⁾ DAVY. An. Ph. Gilbert 54-384-1816 — ⁽¹¹⁶⁷⁾ F. MEYER. Ar. f. Pharm. (2)-51-29. — ⁽¹¹⁶⁸⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 16-223-1871; An. Ch. Ph. (5)-5-433-1874. — ⁽¹¹⁶⁹⁾ HUEBNER et FRERICHS. Ber. Chem. Gesell. 10-776-1877. — ⁽¹¹⁷⁰⁾ CALMELS. C. R. 99-230-1884; B. Soc. Ch. 43-82. — ⁽¹¹⁷¹⁾ PONOMAREFF. B. Soc. Ch. (2)-41-315-1884. — ⁽¹¹⁷²⁾ CLAESSION. Ber. Chem. Gesell. 18-497-1885; J. prakt. Chem. (2)-34-157-1886. — ⁽¹¹⁷³⁾ LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-36-1861. — ⁽¹¹⁷⁴⁾ STRECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 148-95-1868. — ⁽¹¹⁷⁸⁾ E. v. MEYER. J. prakt. Chem. (2)-36-298-1887. — ⁽¹¹⁷⁶⁾ MEINCKE. Z. anal. Chem. 2-157-168-1863.

[A. HÉBERT.]

L'instabilité des solutions d'acide cyanique ne permet pas de l'extraire de ses sels. L'acide cyanique est un liquide incolore, d'odeur vive et acide; sa vapeur irrite les yeux; c'est un vésicant douloureux pour la peau. Densité à 0° : 1,140. il est soluble dans l'eau : cette solution rougit le tournesol et se décompose bientôt en gaz carbonique et ammoniaque. L'acide cyanique est soluble dans l'éther anhydre dans lequel il se conserve; il est soluble aussi dans l'alcool avec lequel il se combine (Liebig et Wöhler)⁽¹¹⁷⁹⁾; il en est de même avec les alcools méthylique et amylique. L'acide cyanique libre se transforme rapidement au-dessus de 0° en cyamélide avec dégagement de chaleur et de lumière.

L'hydrogène naissant le transforme en formiamide CHO.AzH² (Basarow)⁽¹¹⁸²⁾. L'acide sulfurique donne, avec l'acide cyanique du gaz carbonique et du sulfate d'ammoniaque, l'acide hypochloreux, du gaz carbonique et de l'azote [Baeyer, Brünning, Michler, Troost et Hautefeuille, Melins, Traube, Berthelot, Lemoult, Kolbe, Clemm^(1183 à 1192)].

GÉNÉRALITÉS SUR LES CYANATES. — L'acide cyanique est monoatomique et monobasique; il a comme polymères les acides fulminurique, dicyanique, cyanurique, fulminique, cyanilique et la cyamélide.

L'acide cyanique et ses dérivés métalliques ou alcooliques $O=C=AzR$ ne renferment pas le groupe cyanogène $C\equiv Az$, d'après leurs réactions qui font envisager l'acide cyanique comme la carbimide $O=C=AzH$, tandis que les éthers cyaniques de Cloëz⁽¹¹⁹³⁾ $Az\equiv C-OR$ le renferment. Ces derniers sont les cyanates proprement dits, les autres sont les isocyanates (Hofmann)⁽¹¹⁹⁴⁾. Les sels métalliques de l'acide cyanique sont le plus souvent solubles; ceux de plomb, de cuivre, de mercurosum, d'argent sont peu solubles. Traités par les acides étendus, les cyanates donnent de l'acide cyanique qui se transforme en acide carbonique et ammoniaque; les acides sans eau (chlorhydrique, oxalique) donnent de la cyamélide. La plupart des cyanates secs, sauf ceux d'argent, de mercure et de cuivre, sont assez stables et peuvent être chauffés au rouge sans décomposition; en présence d'eau, ils donnent la décomposition :



La plupart subissent avec le temps une transformation isomérique. Les cyanates solubles donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc très soluble dans l'ammoniaque et l'acide nitrique dilué, un précipité

— ⁽¹¹⁷⁷⁾ WÖHLER. An. Ph. Gilbert **71**-95-1822; **73**-157-1823; An. Ph. Chem. Pogg. **1**-117-1824; **5**-385-1825; **15**-619-1829; **20**-369-1830. — ⁽¹¹⁷⁸⁾ LIEBIG. J. Chem. Ph. Schweig. **48**-576-1826; An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-289-1842. — ⁽¹¹⁷⁹⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-369-1830. — ⁽¹¹⁸¹⁾ WELTZEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-219-1860; An. Ch. Ph. **5**-54-318-1858. — ⁽¹¹⁸²⁾ BASAROW. Ber. Chem. Gesell. **4**-400-1871. — ⁽¹¹⁸³⁾ BEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. **114**-156-1860; An. Ch. Ph. **59**-473-1860. — ⁽¹¹⁸⁴⁾ BRÜNNING. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-198-1858. — ⁽¹¹⁸⁵⁾ MICHLER. Ber. Chem. Gesell. **9**-715-1876. — ⁽¹¹⁸⁶⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. **69**-48-202-1869. — ⁽¹¹⁸⁷⁾ MELINS. Ber. Chem. Gesell. **3**-759-1870. — ⁽¹¹⁸⁸⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. **22**-1572-1889. — ⁽¹¹⁸⁹⁾ BERTHELOT. C. R. **123**-357-1896; An. Ch. Ph. (7)-**41**-145-1897. — ⁽¹¹⁹⁰⁾ LEMOULT. An. Ch. Ph. (7)-**46**-558-1899. — ⁽¹¹⁹¹⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-257-1847. — ⁽¹¹⁹²⁾ CLEMM. An. Chem. Pharm. Lieb. **46**-582-1845. — ⁽¹¹⁹³⁾ CLOËZ. Thèse Faculté Sciences. Paris, août 1866. — ⁽¹¹⁹⁴⁾ HOFMANN.

brun verdâtre avec le nitrate de cuivre, et jaune brunâtre avec le chlorure d'or.

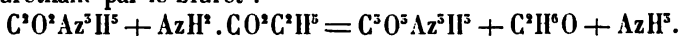
Acide dicyanique. — Ce composé serait formé par la condensation de deux molécules d'acide cyanique; on en aurait isolé des dérivés (Hofmann, Snape, Frenzel) ^(1106 à 1107).



Cet acide, découvert par Scheele ⁽¹¹⁰⁸⁾, fut retrouvé en 1818 par Sérullas ⁽¹¹⁰⁹⁾ et reproduit en 1829 par Wœhler ⁽¹²⁰⁰⁾. L'étude de ses sels minéraux est due à Liebig et Wœhler ⁽¹²⁰¹⁻¹²⁰²⁾; celle de ses éthers à Würtz ⁽¹²⁰³⁾.

On peut l'obtenir par distillation sèche de l'urée [Wœhler ⁽¹²⁰⁰⁾, de Vry ⁽¹²⁰⁴⁾, Würtz ⁽¹²⁰⁵⁾], ou en décomposant le bromure cyanurique (CAzBr)³ par l'eau sous pression [Sérullas ⁽¹¹⁰⁹⁾, Merz et Weith ⁽¹²⁰⁶⁾, Gattermann et Rosolymo ⁽¹²⁰⁶⁾]. Il se produit encore par la distillation sèche de l'acide urique (Scheele) ⁽¹¹⁰⁸⁾, par l'action de l'acide hypochloreux sur l'acide cyanhydrique (Balard), par l'action des alcalis sur le chlorure de cyanogène solide (Sérullas) ⁽¹¹⁰⁹⁾, de l'acide sulfurique sur la mellamine, l'ammélide, l'amméline et de l'acide chlorhydrique sur le mellonure de potassium (Liebig) ⁽¹²⁰¹⁾, dans la déshydratation de l'urée par l'acide phosphorique (Weltzien) ⁽¹²⁰⁷⁾; par l'action de l'acide sulfurique sur la cyamélide (Weltzien) ⁽¹²⁰⁷⁾; dans le traitement du chlorure cyanurique (CAzCl)³ sur les alcools méthylique, éthylique, amylique et sur le phénol (Claesson) ⁽¹²⁰⁸⁾; dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les mellamines simples et substituées (Hofmann) ⁽¹²⁰⁹⁾; dans la distillation de diverses uréthanes (Haller, Arth) ⁽¹²¹⁰⁻¹²¹¹⁾; enfin, dans la décomposition de l'acide fulminique en solution étherée (Scholvien) ⁽¹²¹²⁾.

Bamberger ⁽¹²¹³⁾ a réalisé la synthèse de l'acide cyanurique en traitant l'uréthane par le biuret :



L'acide cyanurique, préparé par une des méthodes indiquées plus haut, contient deux molécules d'eau de cristallisation qu'il abandonne à l'air en s'effleurissant; ces cristaux sont des prismes obliques à base

Ber. Chem. Gesell. **18**-2795-1885. — ⁽¹¹⁰⁸⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. **18**-764-1885. — ⁽¹¹⁰⁶⁾ SNAPE. Thèse de Göttingen 14-1888. — ⁽¹¹⁰⁷⁾ FRENZEL. Thèse de Berlin 15-1888. — ⁽¹¹⁰⁹⁾ SCHEELE. Opuscula **2**-77. — ⁽¹¹⁰⁹⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. **38**-379-1828. — ⁽¹²⁰⁰⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **15**-622-1828; An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-244-1847. — ⁽¹²⁰¹⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **10**-1-1834; **15**-610-1855; **26**-121-145-1838; An. Ch. Ph. (3)-**45**-358-1855. — ⁽¹²⁰²⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-369-1852. — ⁽¹²⁰³⁾ WÜRTZ. C. R. **24**-456-1847. — ⁽¹²⁰⁴⁾ DE VRY. An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-249-1847. — ⁽¹²⁰⁶⁾ MERZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. **16**-2894-1885. — ⁽¹²⁰⁶⁾ GATTERMANN et ROSOLYMO. Ber. Chem. Gesell. **23**-1192-. — ⁽¹²⁰⁷⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **132**-219-224-1864. — ⁽¹²⁰⁸⁾ CLAESSION. Ber. Chem. Gesell. **18** Ref. 497-1885. — ⁽¹²⁰⁹⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. **18**-2755-1885. — ⁽¹²¹⁰⁾ HALLER. C. R. **92**-1515-1881; **94**-869-1882. — ⁽¹²¹¹⁾ ARTH. C. R. **94**-872-1882; **102**-977-1886. — ⁽¹²¹²⁾ SCHOLVIEN. J. prakt. Chem. (2)-**32**-461-1885. — ⁽¹²¹³⁾ BAMBERGER. Ber. Chem. Gesell. **23**-1856-1890. — ⁽¹²¹⁴⁾ SCHABUS. Jahresb. 375-1854.

[A. HÉBERT.]

rhombe (Schabus)⁽¹²¹⁴⁾. Le refroidissement d'une solution d'acide cyanurique dans les acides azotique ou chlorhydrique concentrés et bouillants donne des cristaux exempts d'eau de cristallisation en forme d'octaèdres à base carrée. L'acide cyanurique est incolore et inodore; sa saveur est légèrement acide. Il se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans l'alcool bouillant; il est soluble aussi dans les acides minéraux concentrés d'où l'eau le reprécipite. Une longue ébullition avec les acides concentrés le transforme en gaz carbonique et ammoniacque. Chauffé vers 360°, l'acide cyanurique se volatilise et se transforme en acide cyanique. Le perchlore de phosphore le change en chlorure de cyanogène solide (Beilstein); il donne un précipité violet dans les solutions de cuivre ammoniacales. Il est peu soluble dans un excès de soude concentrée (Hofmann)⁽¹²¹⁵⁾ [Chevalier et Lassaigue, Herzig, Senier, Keferstein, Troost et Hautefeuille, Schröder, Lemoult, Berthelot, Schiff, Hartley^(1216 à 1224)].

GÉNÉRALITÉS SUR LES CYANURATES. — L'acide cyanurique, étant à la fois triatomique et tribasique, on peut obtenir trois classes de sels mono, di et trimétalliques : $C^3Az^3O^3M^3$ $C^3Az^3O^3M^2H$ $C^3Az^3O^3MH^2$.

Ils sont presque tous peu solubles dans l'eau, et l'acide cyanurique peut en être précipité par les acides forts. Ces sels s'obtiennent en général en traitant l'acide par la base à combiner. Ils fondent par la chaleur et se transforment en cyanates en dégageant de l'acide cyanique, du cyanate d'ammonium et de l'azote. Ils donnent, avec le perchlore de phosphore, du chlorure de cyanogène gazeux (Beilstein). L'acide cyanurique peut également se combiner aux alcools pour donner des éthers comparables à ceux de l'acide cyanique.

Acide cyanilique $C^3Az^3H^3O^3 + 2H^2O$. — Cet acide a été obtenu, en 1834, par Liebig⁽¹²²⁵⁾ en faisant bouillir l'hydromellon avec l'acide nitrique. Il se présente en prismes obliques, rhomboïdaux, efflorescents, plus solubles dans l'eau que l'acide cyanurique. La solution sulfurique concentré, traitée par l'eau, donne de l'acide cyanurique ordinaire; la distillation transforme l'acide cyanilique en acide cyanique.

La solution ammoniacale, avec le nitrate d'argent, donne le cyanilate monoargentique $C^3Az^3O^3H^3Ag$; le cyanilate de potasse donne, avec le nitrate d'argent, un cyanilate et un cyanurate diargentiques. Les cyanilates alcalins et alcalino-terreux redonnent l'acide cyanilique libre quand on les décompose par les acides forts.

Cyamélide (CAzOH)ⁿ. — Ce corps constitue une forme dans laquelle se métamorphose l'acide cyanurique libre par distillation, ou même à froid après un certain temps. On l'obtient encore en broyant

— (1215) HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-769-1870. — (1216) CHEVALIER et LASSAIGNE. An. Ch. Ph. (2)-13-155-1820. — (1217) SENIER. Ber. Chem. Gesell. 19-1646-2022-1886. — (1218) KEFERSTEIN. Jahresb. 436-1856. — (1219) TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 69-48-202-1869. — (1220) SCHRÖDER. Ber. Chem. Gesell. 13-1072-1880. — (1221) LEMOULT. An. Ch. Ph. (7)-16-338-1899. — (1222) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-44-145-1897. — (1223) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 291-376-1896. — (1224) HARTLEY. Chem. Centr. Bl. (1)-784-1899. — (1225) LIE-

divers cyanates, tels que le cyanate de potassium, avec les acides nitrique, sulfurique fumant, oxalique, tartrique cristallisé, oxalique, acétique concentré. La cyamélide se présente sous forme d'une substance blanche, amorphe, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus. Par distillation, elle donne l'acide cyanique; elle se dissout dans les alcalis en donnant des cyanurates, dans l'acide sulfurique concentré d'où l'eau la reprécipite. Si l'on chauffe la solution sulfurique, il se produit de l'acide carbonique et du sulfate d'ammonium et l'eau n'y donne plus de précipité, mais après quelques semaines, la liqueur se remplit de cristaux d'acide cyanurique (Liebig, Weltzien) ⁽¹²²⁶⁻¹²²⁷⁾. L'ébullition, avec les acides chlorhydrique et nitrique, n'altère pas la cyamélide.

Mulder ⁽¹²²⁸⁾, considérant que la cyamélide se dédouble en donnant des acides cyanurique et cyanique, a proposé de la considérer comme un produit d'addition de ces deux substances.

Il existe encore comme polymères de l'acide cyanique les *acides fulminique* et *fulminurique*; mais ces corps présentent une constitution nettement différente qui les rattache d'une façon complète à la chimie organique.

Monosulfure de cyanogène (CAz)²S. — Ce composé s'obtient en versant une solution éthérée d'iodure de cyanogène sur du sulfocyanate d'argent : CAzSAg + CAzI = (CAz)²S + AgI; ou en traitant le cyanure de mercure par le chlorure de soufre. Il s'en forme aussi, en même temps que du trisulfure (voir plus loin) dans l'action du cyanure d'argent sur une solution sulfocarbonique de chlorure de soufre.

Ce sulfure de cyanogène cristallise en tables rhomboïdales, fondant à 60°, se sublimant déjà à partir de 30°-40°; son odeur rappelle celle de l'iodure de cyanogène; il est soluble dans l'eau, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène, l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique le décompose; l'iodure de potassium donne un précipité d'iode, le cyanure de potassium un dégagement d'acide cyanhydrique. L'hydrogène sulfuré, le sulfure de potassium, l'hydrogène naissant le transforment en acides cyanhydrique et sulfocyanique; la potasse alcoolique le décompose en cyanate et sulfocyanate : (CAz)²S + 2KOH = CAzSK + CAzOK + H²O. Enfin le sulfure de cyanogène en solution éthérée se combine à l'ammoniac (Lassaigne, Linnemann, Schneider) ⁽¹²²⁹⁻¹²³¹⁾.

Trisulfure de cyanogène (CAz)³S³ ou (CAz)⁶S⁹. — On a vu plus haut la préparation de ce corps en même temps que celle du monosulfure qui s'en sépare par sublimation. Le résidu non volatil, qui constitue le trisulfure, est une poudre cristalline, jaune foncé, insoluble dans le sulfure de carbone. On a admis qu'il se faisait d'abord un *disulfure* qui se scindait ensuite en mono et trisulfure.

big. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-32-1834. — ⁽¹²²⁶⁾ LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. 15-561-1829; 20-384-1830. — ⁽¹²²⁷⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 132-224-1864. — ⁽¹²²⁸⁾ MULDER. Rec. Pays-Bas 6-199-1887. — ⁽¹²²⁹⁾ LASSAIGNE. An. Ch. Ph. (2)-39-197-1828. — ⁽¹²³⁰⁾ LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-36-1861. — ⁽¹²³¹⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem.

Le trisulfure de cyanogène est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme; il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique et l'eau régale le transforment en oxyde de carbone et acide sulfurique. Le trisulfure de cyanogène donne avec le potassium, du sulfure et du sulfocyanate de potassium: la potasse concentrée et bouillante le décompose. La distillation sèche fournit du sulfure de carbone, du soufre et une poudre jaune de formule C^2Az^{12} qui constitue l'*amide cyanurique* et qui, à température plus élevée, se décompose en cyanogène et azote [Lassaigne, Linnemann, Schneider, V. Meyer (¹²²⁹⁻¹²³¹)].

ACIDE MONOSULFOCYANIQUE $CAzSH = CSAzH = 59,11$

C : 20,30 ; Az : 25,75 ; S : 34,25 ; H : 1,72

La constitution de cet acide peut être représentée par l'une des formules : $CAzSH$ et $CSAzH$ qui cadrent l'une et l'autre avec diverses réactions de ce composé, bien que la seconde de ces deux formules corresponde au plus grand nombre de cas.

Cet acide sulfocyanique a été entrevu par Winterl (1790), Buchholz (1798) et Rink (1804) (¹²²⁵), puis a été étudié par Porret (¹²²⁷) et par Berzélius (¹²²⁸), enfin par Wöhler, Liebig, Parnell, Wœlkel (¹²²⁹⁻¹²⁴²).

On le prépare en solution aqueuse en décomposant le sulfocyanate argentique ou mercurique délayé dans l'eau par l'hydrogène sulfuré : en décomposant le sulfocyanate barytique par l'acide sulfurique : ou en distillant le sulfocyanate de potassium avec un acide étendu (sulfurique, phosphorique, oxalique ou tartrique). L'acide sulfocyanique prend encore naissance en décomposant, par un acide, les sulfocyanates : dans la décomposition de l'acide thiosulfocarbamique : $CS(AzH^2)(SH) = CSAzH + H^2S$: ou en exposant à l'air de l'acide cyanhydrique chargé d'hydrogène sulfuré [Porret (¹²²⁷), Berzélius (¹²²⁸)] ou en traitant ce même corps par le sulfhydrate d'ammonium (Liebig) ; dans l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque ou l'amidure de sodium [Zeise, Beilstein et Geuther (¹²⁴⁵⁻¹²⁴⁴)] ; dans l'action du cyanogène sur le bisulfure de potassium (Wöhler) : enfin, dans l'électrolyse du sulfhydrate d'ammonium (Millot) (¹²⁴⁵).

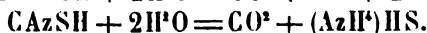
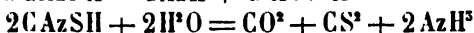
L'acide sulfocyanique anhydre s'obtient en traitant le sulfocyanate de mercure desséché par du gaz chlorhydrique ou sulfhydrique sec : l'acide

2-31-197-1885; 32-187-1885. — ¹²⁵² V. MEYER, J. prakt. Chem. (2) 32-210-1885. — ¹²⁵³ LINNEMANN, An. Chem. Pharm. Lieb. 70-47-1849. — ¹²⁵⁴ VERNEUIL, An. Ch. Ph. 6-9-289-1806; B. No. Ch. 2-44-18-1884. — ¹²⁵⁵ MUTHMANN et SCHRÖBER, Ber. Chem. Gesell. 33-1765. — ¹²⁵⁶ RINK, Neues allgem. J. de Chim. v. Geblen 2-460. — ¹²⁵⁷ PORRET, Phil. Trans. 527-1814; An. Ph. Gilbert 53-184. — ¹²⁵⁸ BERZÉLIUS, J. Chem. Ph. Schweig. 34-42-1822. — ¹²⁵⁹ WÖHLER, An. Ph. Gilbert. 69-271; An. Ph. Chem. Pogg. 3-181. — ¹²⁶⁰ LIEBIG, An. Ph. Chem. Pogg. 45-548; An. Chem. Pharm. Lieb. 10-9-1854; 39-199-1841; 50-557-1844; 53-550-1845; 61-126-1847. — ¹²⁶¹ PARNELL, An. Chem. Pharm. Lieb. 39-198. — ¹²⁶² WÖLKE, An. Chem. Pharm. Lieb. 43-80-1842; An. Ph. Chem. Pogg. 58-135-1845; 64-555-1844; 62-106-607-1844. — ¹²⁶³ ZEISE, An. Chem. Pharm. Lieb. 47-56-1845. — ¹²⁶⁴ BEILSTEIN et GEUTHER, An. Chem. Pharm. Lieb. 108-92-1858.

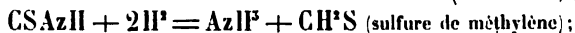
est condensé dans un récipient refroidi (Wœhler)⁽¹²⁵⁰⁾; la réaction peut devenir explosive [Hermès⁽¹²⁴⁶⁾, Claesson⁽¹²⁴⁷⁾].

L'acide sulfocyanique constitue un liquide incolore, se solidifiant à — 12°,5 en prismes hexagonaux, légèrement jaunâtres; il bout à 102°,5 d'après Vogel⁽¹²⁴⁸⁾, à 85° d'après Artus⁽¹²⁴⁹⁾. Son odeur est piquante, sa saveur très acide; il rougit le tournesol. Il se volatilise à l'air en laissant un résidu jaune (Hermès)⁽¹²⁴⁶⁾. Il se dissout dans l'eau; sa solution à 12,7 pour 100 présente à 17° la densité 1,040 et offre les caractères de l'acide anhydre. Elle n'agit comme poison ni sur les chiens, ni sur les lapins. La solution aqueuse à 12,7 pour 100 d'acide sulfocyanique se colore en jaune, même à l'obscurité en déposant des aiguilles d'acide persulfocyanique : $5 \text{CAzSH} = \text{CAzH} + \text{C}^2\text{Az}^2\text{S}^3\text{H}^2$.

La solution, à 5 pour 100, reste incolore. Par ébullition, ces solutions subissent les trois sortes de décomposition suivantes :



La présence des acides accélère ces réactions. L'hydrogène sulfuré donne, à la longue, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque; le chlore et l'acide azotique donnent un précipité jaune de persulfocyanogène; le zinc et le fer provoquent un dégagement d'hydrogène sulfuré; l'hydrogène naissant donne successivement les réactions (Hofmann)⁽¹²⁵⁰⁾ :



Enfin l'acide sulfocyanique donne, avec les sels ferriques, une coloration rouge sang intense [Ostwald, Kekulé, Leppert, Sestini et Funaro, Colasanti, Volhard⁽¹²⁵¹⁻¹²⁵²⁾].

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFOCYANATES. — Les sulfocyanates prennent naissance par la fixation directe du soufre ou d'un polysulfure sur un cyanure; par action du cyanogène sur un sulfure alcalin, du sulfure de carbone sur l'ammoniaque; par déshydratation du thiocarbamate d'ammonium $\text{CO}(\text{AzH}^2)(\text{SAzH}^2)$; par hydratation de la sulfo-urée; en traitant le ferrocyanure de potassium par du carbonate potassique et du soufre (Lœw)⁽¹²⁵⁷⁾.

Les sulfocyanates sont pour la plupart solubles dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther; ils ont une grande tendance à former des sels doubles. Ils sont décomposés, à froid, par les acides étendus, sauf les sulfocyanates des métaux lourds. Les sulfocyanates précipitent par le nitrate d'argent, par le sulfate de cuivre mélangé d'acide sulfureux; ils se

— (1245) MILLOT. B. Soc. Ch. **46**-246-1886. — (1246) HERMÈS. J. prakt. Chem. **97**-465-1866; B. Soc. Ch. (2)-**7**-154-1867. — (1247) CLAESSON. J. prakt. Chem. (2)-**35**-403-1887; **36**-50-1887. — (1248) VOGEL. J. Chem. Ph. Schweig. **23**-15-1818. — (1249) ARTUS. J. prakt. Chem. **8**-255-1856. — (1250) HOFMANN. Ber. Akad. Berl. 465-1868; Ber. Chem. Gesell. **1**-177-1868; **5**-245-1872. — (1251) OSTWALD. J. prakt. Chem. (2)-**32**-305-1885. — (1252) KERULÉ. Ber. Chem. Gesell. **6**-115-1876. — (1253) LEPPERT. Ber. Chem. Gesell. **6**-903-1876. — (1254) SESTINI et FUNARO. Gazz. ch. ital. **12**-184-1882. — (1255) COLASANTI. Gazz. ch. ital. **18**-398-1888; **20**-303-307-1890. — (1256) VOLHARD. J. prakt. Chem. (2)-**9**-15-1874. — (1257) LÖEW. J. prakt. Chem. **60**-478-1853;

colorent en rouge sang intense par le chlorure ferrique et donnent avec l'acide molybdique chlorhydrique une coloration rouge soluble dans l'éther.

On peut les doser : soit en oxydant par le permanganate et déterminant l'acide sulfurique produit (Erlenmeyer) ⁽¹²⁵⁵⁾; soit en les précipitant par un mélange équivalent de sulfate ferreux et de sulfate de cuivre et en pesant le sulfocyanate cuivreux obtenu (Phipson) ⁽¹²⁵⁶⁾; soit enfin volumétriquement par le nitrate d'argent en se servant de sulfate ferrique pour reconnaître la fin de la réaction.

Acide disulfocyanique $C^2Az^2S^2H^2$. — Ce corps prend naissance en décomposant, par l'acide sulfurique, son sel de potassium obtenu en traitant l'acide persulfocyanique par la potasse. On obtient l'acide disulfocyanique sous forme de poudre légère, jaune foncé, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool, dans l'ammoniaque. Les solutions aqueuses et alcooliques, faites à froid, ne colorent pas les sels ferriques; les solutions aqueuses chaudes laissent déposer l'acide en petites gouttelettes [(Fleischer, Claesson, Parenti) ⁽¹²⁵⁷⁻¹²⁵⁸⁾].

Acide trithiocyanurique $(CAzSH)^3$. — Ce corps est obtenu en traitant le chlorure cyanurique par le sulfure de sodium (Hofmann) ⁽¹²⁵³⁾ ou par le sulfhydrate de potassium (Klason) ⁽¹²⁶⁴⁾. Il cristallise en aiguilles jaunes, stables même à 200°, mais se décompose à une plus haute température; il est soluble dans l'eau. Il se transforme en acide cyanurique par l'acide chlorhydrique à 200°, par l'acide nitrique à chaud, par les permanganates alcalins. Cet acide est tribasique et forme les sels correspondants, mais on ne connaît que les éthers neutres.

Acide persulfocyanique $C^2Az^2H^2S^3$. — Ce composé a été découvert par Wöhler ⁽¹²⁶⁵⁾ en 1821; on le prépare par l'action des acides minéraux sur l'acide sulfocyanique : $5CAzHS = CAzH + C^2Az^2H^2S^3$ [Wöhler, Vœlckel, Hermes, Liebig, Woskrensky, Glutz, Klason ⁽¹²⁶⁵⁻¹²⁷¹⁾].

Il cristallise de l'eau en fines aiguilles jaunes; à l'état sec, il forme une poudre jaune pâle, insipide et inodore, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans 420 parties d'eau chaude, soluble dans l'alcool et l'éther. Les solutions possèdent une réaction acide. Chauffé au-dessus de 220°, l'acide persulfocyanique se décompose en sulfure de carbone, ammoniaque, soufre, et laisse un résidu formé soit d'hydromellon $C^6H^3Az^2$, soit de soufre et de mélam $C^3H^6Az^6$, suivant la température.

L'acide persulfocyanique est attaqué : par l'acide chlorhydrique en s'hydrolysant et en donnant :



par l'acide nitrique en fournissant des acides carbonique et sulfurique

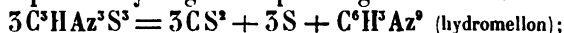
Polyt. J. Dingler 144-159-1857. — ⁽¹²⁵⁵⁾ ERLERMAYER. Jahrb. f. Chem. 720-1859. — ⁽¹²⁵⁶⁾ PHIPSON. Chem. N. 29-160-1874. — ⁽¹²⁵⁷⁾ FLEISCHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 179-204-1875. — ⁽¹²⁵⁸⁾ CLAESSION. J. prakt. Chem. (2)-38-383-1888. — ⁽¹²⁵⁹⁾ PARENTI. Gazz. ch. ital. 20-179. — ⁽¹²⁶³⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 18-2201-1888. — ⁽¹²⁶⁴⁾ KLASON. J. prakt. Chem. (2)-33-116-1886. — ⁽¹²⁶⁵⁾ WÖHLER. An. Ph. Gilbert 69-271-1821. — ⁽¹²⁶⁶⁾ VÖLCKEL. An.

et de l'ammoniaque. L'acide sulfurique dissout l'acide persulfocyanique sans altération et l'eau le reprécipite de cette solution; à chaud il se dégage de l'acide sulfureux.

Les alcalis le transforment en sulfocyanate et soufre. Le chlore à chaud donne du chlorure de cyanogène, du chlorure de soufre, de l'acide chlorhydrique et un résidu rouge brun insoluble; l'acide iodhydrique naissant donne du sulfure de carbone, de l'hydrogène sulfuré et de l'iodhydrate d'urée sulfurée $(CS)H^4Az^2, HI$; enfin l'acide persulfocyanique se combine à l'aniline (Glütz) ⁽¹²⁷⁰⁾. Les solutions de l'acide persulfocyanique dans les alcalis, récemment préparées, peuvent être considérées comme les sels correspondants: ils précipitent en jaune par les sels d'argent, de cuivre, de plomb, par les sels stanneux; le perchlorure de fer donne une coloration analogue à celle de l'acide sulfocyanique [Fleischer, Steiner, de Clermont, Nencki et Leppert, Atkinson, Chattaway et Stevens ⁽¹²⁷²⁻¹²⁷⁷⁾].

Persulfocyanogène $C^3Az^2HS^3$. — Ce corps a été analysé par Parnell ⁽¹²⁷⁸⁾, Jamisson ⁽¹²⁷⁹⁾, Vœlckel ⁽¹²⁸⁰⁾ et enfin par Laurent et Gerhardt ⁽¹²⁸¹⁾ qui ont fixé sa formule, vérifiée depuis par Linnemann ⁽¹²⁸²⁾.

Il est obtenu par l'action d'un courant de chlore ou d'acide nitrique étendu et bouillant sur une solution aqueuse de sulfocyanate de potassium. Il constitue une poudre amorphe, jaune, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, dans l'acide sulfurique concentré. La chaleur décompose le persulfocyanogène d'après l'égalité suivante :



le chlore à chaud donne des chlorures de cyanogène, de soufre et de l'hydromellon; il n'est pas altéré par l'hydrogène et par l'acide iodhydrique naissant (Glütz) ⁽¹²⁸³⁾; l'acide chlorhydrique à 150° sous pression donne la réaction (Glütz) ⁽¹²⁸³⁾ :



Le persulfocyanogène se dissout dans le sulfhydrate de potassium en donnant du sulfocyanate et du sulfomellonate, du carbonate et du polysulfure de potassium; il se dissout dans l'ammoniaque [Wœhler, Liebig ⁽¹²⁸⁴⁻¹²⁸⁵⁾], dans la potasse étendue. Cette dernière solution, à l'ébullition, donne, avec les sels ferriques, la réaction des sulfocyanates. Avec la potasse concentrée, on obtient l'acide hydrothiocyanique [Parnell ⁽¹²⁷⁸⁾, Vœlckel ⁽¹²⁸⁰⁾] précipitable en flocons jaunes par l'acide chlorhydrique [Hector, Ponomarew ⁽¹²⁸⁶⁻¹²⁸⁷⁾].

Chem. Pharm. Lieb. **43**-74-1842; An. Ph. Chem. Pogg. **58**-138-1843; **61**-149-1844; **62**-150-1844. — ⁽¹²⁶⁷⁾ HERMES. J. prakt. Chem. **97**-265. — ⁽¹²⁶⁸⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **43**-96-1855. — ⁽¹²⁶⁹⁾ WOSKRENSKY. Traité de chimie organique Liebig **1**-192. — ⁽¹²⁷⁰⁾ GLUTZ. Ber. Chem. Gesell. **3**-345-1870; An. Chem. Pharm. Lieb. **154**-39-44-48-1870; J. prakt. Chem. (2)-**4**-236-241-1870. — ⁽¹²⁷¹⁾ KLASON. J. prakt. Chem. (2)-**38**-368-4888. — ⁽¹²⁷²⁾ FLEISCHER. Ber. Chem. Gesell. **4**-190-1871. — ⁽¹²⁷³⁾ STEINER. Ber. Chem. Gesell. **15**-1605-1881. — ⁽¹²⁷⁴⁾ DE CLERMONT. B. Soc. Ch. **25**-525-1876. — ⁽¹²⁷⁵⁾ NENCKI et LEPPERT. Ber. Chem. Gesell. **6**-902-1873. — ⁽¹²⁷⁶⁾ ATKINSON. J. Chem. Soc. **32**-254-1877. — ⁽¹²⁷⁷⁾ CHATTAWAY et STEVENS. J. Chem. Soc. **71**-607-835-1897. — ⁽¹²⁷⁸⁾ PARNELL. Revue scientifique **5**-149. — ⁽¹²⁷⁹⁾ JAMISSON. An. Chem. Pharm. Lieb. **59**-359. — ⁽¹²⁸⁰⁾ VÖLCKEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **43**-80-1842; **89**-126-1854. — ⁽¹²⁸¹⁾ LAURENT et GERHARDT. An. Ch. Ph. (3)-**19**-98-1847. — ⁽¹²⁸²⁾ LINNEMANN.

[A. HÉBERT.]

Combinaisons du cyanogène avec l'hydrogène sulfuré.

— Les deux gaz, cyanogène et hydrogène sulfuré, ne réagissent pas à l'état sec, mais à l'état humide, ils peuvent se combiner dans la proportion d'une molécule de cyanogène pour une ou pour deux molécules d'acide sulfhydrique. On obtient le composé monosulfhydrique en employant un excès de cyanogène, et le produit bisulfhydrique en employant un excès d'hydrogène sulfuré [Gay-Lussac, Vœlckel, Anschütz, Liebig et Wöhler, Wöhler, Wollner, Laurent (^{1838 à 1894})]. Par ébullition avec les alcalis, ces composés donnent du sulfure alcalin et de l'oxalate d'ammonium.

— $C^2Az^2.H^2S$. — Il se présente en aiguilles jaunes, inodores, de saveur d'abord mordicante, puis amère; il est soluble dans l'eau, l'alcool et surtout dans l'éther; la solution aqueuse ne rougit pas la teinture de tournesol. La potasse concentrée le transforme en sulfocyanate et cyanure. Les sels de plomb, de mercure, d'or, de palladium, de cuivre, d'argent précipitent la solution aqueuse du composé. Ces derniers sels provoquent aussi un dégagement de cyanogène.

— $C^2Az^2.2H^2S$. — Il forme de petits cristaux orangés, brillants, opaques, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther et dans l'acide sulfurique; ils peuvent se sublimer en subissant une décomposition partielle. Cette combinaison bisulfhydrique n'est pas attaquée par l'ammoniaque, le gaz sulfureux, le chlore à froid. A chaud, ce dernier corps le détruit avec formation de chlorure de soufre. La potasse bouillante donne du cyanure, du sulfocyanate et du sulfure de potassium; l'acide azotique forme de l'acide sulfurique. Enfin la solution aqueuse précipite les sels d'argent, de plomb, de cuivre; le précipité argentique se décompose, à une douce chaleur, en sulfure d'argent et cyanogène gazeux.

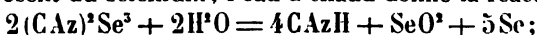
Monoséléniure de cyanogène $(CAz)^2Se$. — On obtient ce corps par l'action du sélénocyanure d'argent $Ag(CAz)Se$ sur l'iodure de cyanogène; par décomposition du cyanure d'argent au moyen d'une solution sulfocarbonique de bromure de sélénium (Linnemann) (¹⁸³³); en chauffant le triséléniure de cyanogène à 108° dans le vide (Verneuil) (¹⁸⁵⁴).

Il cristallise en petites tables, sublimables, d'odeur forte, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, plus solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone. L'eau froide le décompose en triséléniure, sélénocyanate d'ammonium et acides sélénieux et cyanhydrique; et l'eau chaude en acides sélénieux et cyanhydrique (Verneuil) (¹⁸⁵⁴).

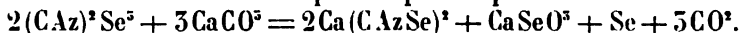
An. Chem. Pharm. Lieb. **120-36-42-1861**. — (¹⁸⁶⁵) GLÜTZ. Ber. Chem. Gesell. **3-546-1870**; An. Chem. Pharm. Lieb. **154-48**. — (¹⁸⁶⁴) WÖHLER. An. Ph. Gilbert **69-271-1821**. — (¹⁸⁶⁶) LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. **15-158-548-1829**; **34-571-4835**; An. Chem. Pharm. Lieb. **10-1-1834**; **11-12-1834**; **25-4-1838**; **39-199-201-212-1841**; **50-337-1844**. — (¹⁸⁶⁶) HECTOR. J. prakt. Chem. (2) **44-500-1891**. — (¹⁸⁶⁷) PONOMAREV. J. Soc. Ch. russe **8-211**. — (¹⁸⁶⁹) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. **95-136-1815**. — (¹⁸⁶⁹) VÖLCKEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **38-314-1841**; An. Ph. Chem. Pogg. **62-115**; **63-96**. — (¹⁸⁹⁰) ANSCHÜTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **254-263**. — (¹⁸⁹¹) LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **24-167-1832**. — (¹⁸⁹²) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **3-177-1825**. — (¹⁸⁹³) WOLLNER. J. prakt. Chem. (2) **29-129-1884**. — (¹⁸⁹⁴) LAURENT.

Triséniure de cyanogène $(CAz)^3Se^3$. — Ce corps se prépare par l'action d'un courant de chlore dilué d'air sur une solution aqueuse de sélénocyanate de potassium $K(CAz)Se$; il se fait un composé $(CAz)^3Se^3$, $(CAz)SeK$, H^2O qui se dédouble ensuite en ses composants.

Le triséniure cristallise en tables jaune d'or dans le chloroforme, en aiguilles dans l'eau, fondant à 132° , se décomposant à $148^\circ,5$, solubles dans le benzène et le sulfure de carbone; ses solutions alcooliques et étherées déposent du sélénium; l'eau à chaud donne la réaction :



le carbonate de chaux le décompose d'après l'équation :



Chauffé dans le vide, il donne le monoséliure [Verneuil ⁽¹²⁵⁴⁾, Muthmann et Schröder ⁽¹²⁵⁵⁾].

Acide sélénocyanique $(CAz)HSe$. — Ce composé n'est pas connu à l'état libre, mais on peut l'avoir en solution en décomposant le sel de plomb (obtenu en traitant le sélénocyanate de potassium par l'acétate de plomb) par l'hydrogène sulfuré. On en connaît des sels doubles, des sels simples et des éthers (Stolte) ⁽¹²⁹⁵⁾.

Acide sélénocyanurique. — Ce corps s'obtiendrait, d'après Stolte ⁽¹²⁹⁶⁾, par action du chlorure cyanurique sur le séliure de sodium et précipitation par les acides. C'est une poudre rouge amorphe.

Cyanure d'arsenic $As(CAz)^3$. — Ce composé a été obtenu par Guenez ⁽¹⁰⁴⁵⁾ dans l'action de l'arsenic porphyrisé sur l'iode de cyanogène, en solution sulfocarbonique, à l'abri de l'air; il constitue le résidu de l'opération sous forme d'une poudre jaune clair, cristalline, altérable par l'air, par l'eau qui donne des acides cyanhydrique et arsénieux, par la chaleur qui donne du cyanogène, du paracyanogène et de l'arsenic (Blythe) ⁽¹⁰⁴⁶⁾.

Carbure de vanadium CVa . — Ce composé a été découvert par Moissan; il l'a obtenu en chauffant au four électrique l'anhydride vanadique, mélangé de charbon de sucre, dans un tube de charbon ⁽¹³⁰¹⁾.

Ce composé volatil au four électrique, fond en présentant l'apparence métallique; il forme des cristaux nets de densité 5,56, rayant le quartz. Il est attaqué par le chlore avec incandescence au-dessus de 500° ; il brûle dans l'oxygène au rouge sombre; l'azote et l'ammoniaque l'attaquent à cette température avec formation d'azote, mais il ne réagit pas dans ces conditions sur le gaz chlorhydrique, la vapeur d'eau, l'hydrogène sulfuré. Il réagit sur l'acide azotique à froid, sur les oxydants, nitrate et chlorate de potassium, fondus (Moissan) ⁽¹³⁰³⁾.

C. R. des travaux de chimie 575-1850. — ⁽¹²⁹⁶⁾ STOLTE. Ber. Chem. Gesell. 19-1577-1886. — ⁽¹²⁹⁷⁾ THOMSON. An. of philosophy 8-157. — ⁽¹²⁹⁸⁾ BERZÉLIUS. Lehrb. 4-312. — ⁽¹²⁹⁹⁾ DRAGENDORFF. Jahrsb. 110-1861. — ⁽¹³⁰⁰⁾ MCHLHAUSER. Z. anorg. Chem. 5-92-1895. — ⁽¹³⁰¹⁾ JOLY. C. R. 97-

BORURES DE CARBONE

— Bo^2C^2 . — Ce corps se formerait par la réduction de l'anhydride borique à haute température; après purification aux acides chlorhydrique, fluorhydrique et sulfurique, on obtiendrait un carbure graphitoïde, répondant à cette composition (Mühlhäuser) ⁽¹²⁹⁹⁾.

— Bo^4C . — Ce composé, obtenu d'abord par Joly ⁽¹³⁰⁰⁾ en très petite quantité, a été préparé au four électrique et étudié par Moissan ⁽¹³⁰¹⁾.

PRÉPARATION. — 1° Ce composé peut s'obtenir en chauffant au four électrique dans un creuset de charbon un mélange de 66 parties de bore amorphe et de 12 parties de charbon de sucre. Le courant employé mesure 500 ampères sous 70 volts. La réaction est terminée en six ou sept minutes. 2° En chauffant au four électrique du fer renfermant un excès de bore et de carbone. 3° En opérant de même avec le cuivre et l'argent; on emploie 66 gr de bore, 12 gr de charbon de sucre et l'on place 15 gr de ce mélange dans un creuset de charbon avec 150 gr de grosse limaille de cuivre bien pure. On chauffe sept minutes avec un courant de 550 ampères sous 70 volts. En trois heures, on peut obtenir des culots de cuivre donnant 200 gr de borure. Dans tous ces cas, le produit obtenu doit subir une purification ultérieure par l'acide azotique suivie de six attaques au chlorate de potassium (Moissan) ⁽¹³⁰¹⁾.

FORMATION. — Ce borure de carbone prend encore naissance en faisant jaillir l'arc électrique entre deux charbons agglomérés au moyen d'un mélange d'acide borique et de silicate d'aluminium; quand on place une petite quantité de bore au milieu de l'arc électrique; en chauffant, au four électrique vers 5500°, du bore pur dans un creuset de charbon; enfin il peut se former dans un grand nombre de métaux chauffés au four électrique.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente en cristaux noirs, brillants, de densité 2,51, attaquables par le chlore au-dessous de 1000°, inattaquables par le brome et l'iode, brûlant lentement à 1000°, inaltérables par les acides, par le soufre à 500°, par le phosphore et l'azote à 1200°; il est décomposé au rouge sombre par la potasse en fusion. Sa dureté est très grande; il peut polir le diamant. Moissan a démontré cette curieuse propriété en prenant une meule neuve d'acier sur laquelle, pendant plusieurs heures, on a placé un mélange de borure de carbone en poudre et d'huile d'olive pendant qu'un diamant tendre, enchâssé dans une coquille de cuivre, faisait lentement pénétrer le borure dans le métal. Lorsque la roue a été ainsi diamantée par du borure de carbone, on a reconnu que sa poussière taillait des facettes sur le diamant, mais plus lentement, il est vrai, qu'avec de l'égrisée ⁽¹³⁰¹⁻¹³⁰³⁾.

ALEXANDRE HÉBERT,

Chef adjoint des Travaux chimiques à l'École Centrale.

456-1885. — ⁽¹³⁰¹⁾ MOISSAN. C. R. 118-556-1894. — ⁽¹³⁰²⁾ HEUSLER. Z. anorg. Chem. 11-305-1895. — ⁽¹³⁰³⁾ MOISSAN. C. R. 116-1225-1895; 122-1297-1896; B. Soc. Ch. (5)-41-857-1894; 45-1278-1896.

LES COMBUSTIBLES

Il est commode, dans un chapitre d'ensemble sur les combustibles, d'adopter la classification souvent admise qui consiste à diviser ces substances en combustibles solides, combustibles liquides et combustibles gazeux. Comme certains combustibles gazeux sont obtenus par la distillation de combustibles solides, cette manière de ranger ces différents produits, bien que commode, est tout à fait arbitraire.

COMBUSTIBLES SOLIDES

Le premier des combustibles solides à considérer est le bois. Toutefois, dans ce *Traité de chimie minérale*, l'étude du bois, produit si riche en substances organiques, ne saurait être faite d'une manière complète sans sortir du caractère particulier de l'ouvrage. Nous nous bornerons donc à traiter, en particulier, le produit de sa carbonisation.

BOIS CARBONISÉ OU CHARBON DE BOIS

On carbonise le bois par le procédé des meules lorsque l'on se propose seulement d'obtenir du charbon de bois et on fait l'opération dans des fours ou des cornues quand on veut conserver les produits volatils de la distillation.

Carbonisation en meules. — Il est bon de faire l'opération en forêt pour n'avoir pas à transporter le poids des substances qui se volatiliseront pendant la carbonisation. Les meilleures conditions sont remplies avec un bois séché à l'air pendant un ou deux ans et provenant d'un arbre de quinze à vingt ans, et même de cinquante à soixante ans si l'on traite un bois résineux. Les meules sont ou bien rondes ou bien longues et rectangulaires (pour les bois résineux, en Autriche). Les dimensions sont, pour les meules rondes, de 6 à 10 mètres pour le diamètre et 2 à 3 mètres pour la hauteur, de manière que la hauteur soit comprise entre le quart ou le tiers du diamètre. On a des meules contenant environ 100 stères en moyenne. Il est bon de ne pas dépasser 200 stères; mais on en fait quelquefois d'une capacité de 600 stères.

Il faut avoir soin de placer la meule sur un terrain bien sec, un peu plus élevé que le sol voisin et surtout à l'abri des vents régnants. Si le sol n'est pas assez sec, on dresse avec soin une aire de terre qu'on tasse fortement. Le revêtement d'herbe, de fumerons et d'argile doit être

compact. Une cheminée verticale, formée par quatre pieux placés au centre de la meule et communiquant avec un canal d'entrée de l'air ménagé à la base, permet la circulation de l'air, des gaz et de la vapeur d'eau pendant la première partie de l'opération qui dure huit à dix jours et n'a pour but que de chasser l'eau du bois à traiter. Le feu a été allumé au moyen de fagots enflammés jetés par la cheminée. Cette première période porte le nom de *suée*.

Ensuite, on bouche l'orifice de la cheminée et celle du canal d'amenée de l'air et on perce la meule d'ouvertures petites ou événements, placées circulairement et en allant du sommet vers la base de la meule. Alors l'air entre par les interstices du revêtement de la meule et les gaz sortent par ces événements. C'est la *période d'étouffée*.

On surveille, avec soin, la forme de la meule qui doit rester bien symétrique par rapport à son axe et également chaude sur toute sa surface. La combustion s'active en se propageant circulairement. Vers la fin, on a ce qu'on appelle la *période de grand feu*.

Il faut quinze jours pour une petite meule ordinaire. Une équipe de deux ouvriers avec leurs deux aides suffit au traitement de 5 meules dont l'une est en construction, la seconde en activité et la troisième en refroidissement. Le poids de charbon obtenu représente 15, 18 ou 22 pour 100 du poids du charbon employé. On pourrait arriver à 28 pour 100 dans une expérience conduite scientifiquement. Par rapport au volume du bois, celui du charbon est le tiers ou la moitié du premier selon que le bois est ordinaire ou résineux.

Les frais de la carbonisation sont de 0 fr. 25 à 0 fr. 40 par stère de bois carbonisé; avec les autres frais, il faut compter 0 fr. 80 à 1 fr. 40. Le prix du charbon de bois, rendu à l'usine, est ordinairement de 60 francs la tonne. Les valeurs minima et maxima sont 35 et 100 francs.

Carbonisation dans les fours. — On peut encore faire du charbon de bois dans les fours en maçonnerie dans laquelle on a réservé des événements. Le sol incliné permet de recueillir les goudrons. Le rendement est aussi un peu plus fort, mais le four est fixe, tandis que la meule est facile à établir là où la coupe du bois a eu lieu et elle évite des frais de transport, ce qui lui donne un réel avantage. Si l'on veut obtenir tous les produits volatils de la distillation du bois en vase clos, on se sert de cornues métalliques.

Propriétés du charbon de bois. — Pour un même bois sec on peut obtenir plusieurs charbons selon que la carbonisation a été faite à une température plus ou moins élevée. Tout d'abord, le rendement est plus faible si l'on a chauffé plus fort. Il est six fois et demie moindre à 1900° de celui obtenu à 1600°. C'est qu'entre 100 et 250° beaucoup de matières volatiles sont expulsées. Vers 280-350°, se forment des charbons roux et légers qui servent à la préparation de la poudre. A plus haute température, l'acide carbonique et l'eau, en présence du charbon en excès, donnent de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. On peut éviter la réduction

de l'acide carbonique même en laissant la température s'élever, à la condition de chauffer très lentement. La proportion de carbone est plus grande dans le charbon de bois, s'il a été préparé à haute température (65 pour 100 à 260° et 96 pour 100 à 1500°), mais le charbon devient trop friable et constitue *la braise*. Ces conditions ont été étudiées par Violette, de Lille, et confirmées par Karsten. Cette braise s'enflamme à 360° dans l'air et à 230° dans l'oxygène (Moissan, C. R., 135-921, 1902). Moissan a démontré qu'à partir de 100°, ce charbon est lentement attaqué par l'oxygène. Le charbon de bois a la forme du morceau de bois dont il provient; il est noir, sonore et tache un peu les doigts. Son pouvoir calorifique atteint 8000 calories. Il paraît très léger parce qu'il est poreux, ce qui lui donne une densité apparente égale à 0,20 ou 0,40; mais son poids spécifique réel varie de 1,50 à 2. Les cendres forment 5 à 4 pour 100 du poids du charbon. Comme il est très hygroscopique, il renferme 6 à 7 pour 100 d'eau et quelquefois 12 pour 100.

LA TOURBE

La tourbe n'est pas d'origine fossile. Elle se produit dans les endroits humides à la température de 10° environ. Elle s'enflamme vers 250°. Son pouvoir calorifique dépasse rarement 5000° et sa température de combustion n'atteint pas celle du bois. Après avoir été séchée à l'air, elle contient encore 20 à 40 pour 100 d'eau et 5 pour 100 de cendres.

Sa composition se rapproche de celle de la cellulose, quoiqu'elle soit un peu moins riche en oxygène. On n'a pas souvent intérêt à la distiller; les produits volatils seraient ceux de la distillation du bois, mais le charbon produit serait inutilisable parce qu'il serait pulvérulent. On gazéifie quelquefois la tourbe. Nous en reparlerons aux combustibles gazeux. Les localités où l'on trouve des tourbières ne sont pas rares; en France, des tourbières existent dans les départements de la Somme, de l'Oise, de l'Aisne, des Vosges et du Jura, etc.; en Allemagne, on les rencontre surtout au nord du Hanovre et autour de Munich; en Suède et en Irlande, en Russie, en Syrie, on en trouve dans beaucoup de localités.

Le mode de formation de la tourbe aux dépens des végétaux, dans des marais contenant aussi une faune assez abondante, explique la présence de l'azote dans cette substance; c'est de l'azote provenant surtout des albumines végétales et aussi des matières protéiques animales.

L'exploitation se fait souvent à main d'homme au moyen de bêches; quelquefois, on emploie des dragues. Le peu de valeur de la tourbe comme combustible ne permet son emploi que lorsqu'on peut s'en servir sur place, car elle ne vaut pas les frais d'un transport. Son prix est de 5 à 10 francs la tonne; on l'agglomère avec des combustibles de meilleure qualité pour en faire des briquettes. On a aussi employé les propriétés absorbantes de certaines tourbes pour la fabrication de l'ouate (Redon) et pour celle d'une matière textile appelée béraudine.

La tourbe forme plusieurs variétés : tourbe de mousses, tourbe des bruyères, tourbe des roseaux, tourbe d'herbe, tourbe de bois, tourbe marine ou d'algues, tourbe amorphe, tourbe fibreuse et enfin tourbe pressée, lorsqu'elle a été comprimée dans des machines spéciales (cette dernière possède une puissance calorifique supérieure à 5000 calories).

Le tableau suivant (Voy. Fischer, Wagner et Gauthier, t. I, p. 26. édition 1901) montre la composition des diverses tourbes allemandes :

ANALYSES DE TOURBE SÈCHE	C	H	O	Az	CENDRES	Noms DES CHIMISTES qui ont fait les analyses
Tourbe compacte de Brême. . .	57,84	5,85	32,78	0,95	2,60	Brenninger.
— — — — —	57,05	5,56	34,16	1,67	1,57	
— de Grünwald	40,88	6,56	42,42	1,16	3,72	Welsky.
— de Harz	50,86	5,80	42,70	0,77	0,57	
— — — — —	62,54	6,81	29,24	1,41	1,09	R. Wagner.
— de Linum	59,47	6,52	51,51	2,51	18,55	
— de Hündsmühl	59,70	5,70	33,04	1,66	2,92	Pertersen
— pressée de Bavière	55,60	5,87	32,70	0,85	4,98	
— de Bade	50,00	5,60	32,56	2,62	9,21	Fischer.
— pressée de Gifhorn	56,32	5,57	34,60	1,11	2,70	

On a trouvé dans des tourbes d'Aussée en Styrie des masses amorphes, brunâtres, élastiques et gélatineuses, insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la potasse. C'est la dopplérite $C^{10}H^{10}O^5$. On a essayé de carboniser la tourbe en tas ou dans des fours pour en faire une sorte de coke. Le rendement est de 30-35 pour 100. Le produit renferme beaucoup de cendres et ne possède pas de grandes qualités.

LE LIGNITE

Le lignite est d'origine fossile. Il est le premier terme de ces substances combustibles de formation ancienne que l'on peut classer en tenant compte de la quantité croissante de carbone fixe qu'ils donnent à la distillation et aussi en considérant l'étage géologique de plus en plus bas auquel ils appartiennent. Ces substances sont : le lignite, les houilles sèches, les houilles grasses, les houilles maigres ou anthraciteuses. L'étage de la craie sépare celui qui renferme le lignite de celui qui contient les houilles sèches. C'est un premier caractère différentiel.

Un autre est tiré de la comparaison des premiers produits de la distillation sèche : le lignite donne des vapeurs acides (riches en acide acétique) tandis que la houille donne des vapeurs ammoniacales. On a dit aussi que la houille, chauffée avec de la potasse, ne donne pas de liquide brun, tandis que le lignite fournit dans ces conditions une solution dont la couleur brune est due aux composés humiques. La perte de poids par dessiccation à l'air chaud ne passe pas pour le lignite par un

maximum. L'humidité est aussi beaucoup plus forte pour le lignite qui peut contenir jusqu'à 10 pour 100 d'eau, tandis que les houilles n'en fournissent pas plus de 5 pour 100.

Les parties minérales des lignites sont constituées par de l'argile, du carbonate et du sulfate de chaux et de la pyrite qui, quelquefois, y abonde et leur donne alors la propriété assez fâcheuse de s'oxyder spontanément à l'air, au point de s'enflammer. La quantité des matières minérales peut atteindre 20 pour 100. Les lignites brûlent avec une flamme fuligineuse et donnent un coke peu solide qui conserve la forme du fragment. Ils s'enflamment au-dessus de 500°. On trouve, dans les traités spéciaux, différentes classifications des lignites. Nous les diviserons seulement en trois catégories qui sont : les *bois fossiles*, les *lignites communs* et les *lignites bitumineux*.

Les bois fossiles sont remarquables par leur aspect rappelant le bois générateur, leur fragilité, leur pourcentage d'eau fort élevé (jusqu'à 50 pour 100) et leur faible pouvoir calorifique (5500^{cal} lorsqu'ils sont humides et 5500^{cal} lorsqu'ils sont séchés).

Les lignites communs sont le plus souvent terreux et alors ils représentent une sorte de tourbe fossile remarquable par la grande quantité de pyrite qui s'y trouve mêlée. On les utilise comme matière colorante pour la peinture (*terre d'ombre* ou *ombre de Cologne*). Ils servent, à cause de la pyrite qu'ils renferment, à la fabrication du sulfate de fer près de Soissons.

Lorsque les lignites communs sont friables, leur cassure est brillante et ils sont susceptibles d'être polis et employés sous le nom de *jais*. On les trouve en Angleterre, dans le Cleveland, et en France, dans les départements de l'Aude et des Hautes-Alpes. Ils contiennent beaucoup d'eau (15 pour 100), beaucoup de cendres (50 pour 100) et quelquefois du soufre. Ce sont de médiocres combustibles dont le pouvoir calorifique varie de 5500^{cal} à 8000^{cal} au plus, selon qu'ils sont humides ou secs. Il n'est pas possible de parler de la composition centésimale d'un lignite en général. On trouve 75 pour 100 de carbone dans un lignite de Bavière (à Balkenstein) et 50 pour 100 dans un autre provenant d'Uslar. La proportion d'azote varie de 0,50 pour 100 (à Webau) à 2,40 pour 100 (à Antostolln, Bavière); les quantités d'oxygène et d'hydrogène varient du simple au double. Les lignites bitumineux ou gras se rapprochent des roches à pétrole; ils donnent un coke spongieux et sont employés pour les produits de leur distillation dont on retire de la paraffine et des huiles d'éclairage. On emploie surtout les lignites après les avoir séchés à chaud avec précaution pour éviter leur inflammation. Ils servent surtout à faire des briquettes.

Les lignites se rencontrent en France, dans le Soissonnais et en Provence, en Irlande, en Suisse, dans l'Allemagne centrale dans toute sa largeur, dans l'empire d'Autriche, depuis la Galicie jusqu'à la Croatie, et aux États-Unis.

LA HOUILLE

Sans entrer dans des considérations géologiques trop abstraites, je rappellerai cependant que plusieurs hypothèses ont été émises sur le mode de formation des houilles et qu'une explication de la diversité des houilles a été fournie récemment par W. Spring, le savant professeur de Liège. La première théorie suppose que des végétaux ont été entraînés par les cours d'eau dans des endroits marécageux où ils ont subi la fermentation tourbeuse. Des alluvions ont recouvert cette formation qui, disparaissant dans les parties plus profondes et plus chaudes du sol, y ont subi des transformations provoquées par la chaleur et la pression. Ainsi la houille aurait une origine végétale que sa structure cellulaire, bien observée par Fayol et par d'autres, vient encore confirmer.

Dans une deuxième hypothèse, celle de Rigaud, on suppose que les amas de végétaux auraient été envahis par des bitumes venant des profondeurs du sol. L'ensemble, après des transformations diverses, aurait constitué la houille.

Ces théories expliqueraient assez bien les diverses espèces de houille rencontrées dans la nature, puisque la quantité des végétaux transformés et la durée des altérations depuis la formation tourbeuse (première théorie), ou depuis le cataclysme de la montée des matières bitumineuses (deuxième théorie), justifient la variété des produits observés. Cependant W. Spring pense que les houilles constituaient d'abord une même substance et que les différences observées maintenant tiennent seulement à la façon inégale avec laquelle elles ont subi l'action de l'oxygène de l'air. Des analyses de Arth tendent à confirmer cette intéressante opinion. Enfin, nous rappellerons les belles recherches de Renaut sur la transformation des végétaux sous l'action microbienne et sur la production de la houille par les amas de végétaux réunis dans le delta des cours d'eau de l'époque carbonifère (*).

La houille est très inégalement répandue dans les divers pays. On peut dire que son abondance et la présence de ses gisements à proximité des moyens naturels de communication (ports de mer, grands fleuves, etc.), ont été les deux grands facteurs de la puissance industrielle des nations. L'Angleterre est, à ce point de vue, la nation la plus favorisée avec ses grands gisements dans le pays de Galles, le Northumberland, le Lancashire et le Cumberland. La France n'est pas mal partagée; elle possède les bassins houillers de Valenciennes (Anzin, Aniche, etc.), du Pas-de-Calais, de la Loire (Saint-Étienne et Rive-de-Gier), de Blanzey et du Creusot (Saône-et-Loire), de Decazeville (Aveyron) et d'Alais (Gard). La situation de la France n'est pas à comparer à celle de la Grande-Bretagne à ce point de vue, mais elle peut tirer quelque avantage de ce que l'on a appelé d'une façon pittoresque la *houille blanche* si la puissance des

(*) B. RENAULT. Sur quelques micro-organismes des combustibles fossiles. *Bull. Soc. de l'Industrie minière* (3)-13-1899 et 14-1900.

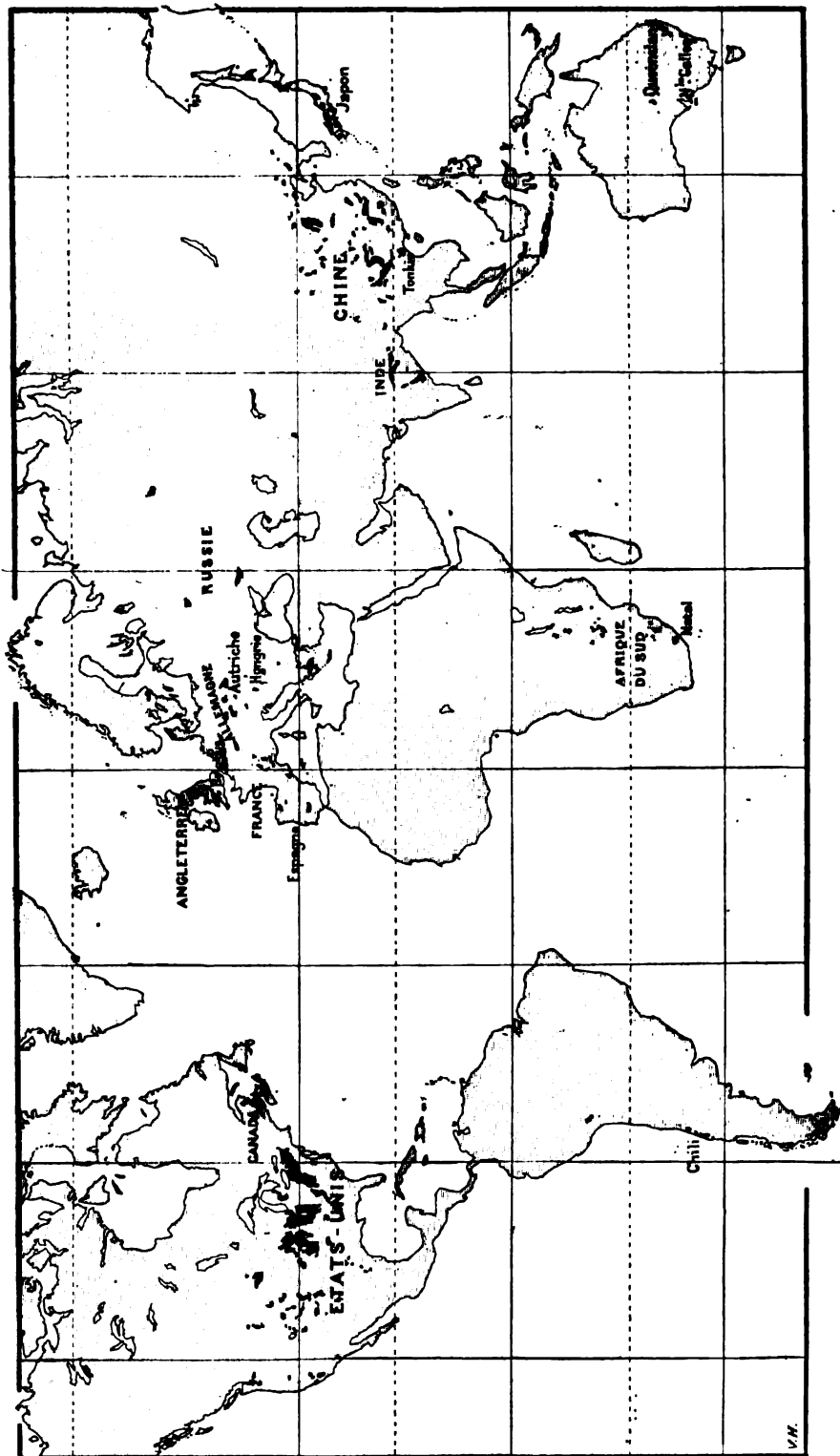


Fig. 1.

[C. CHABRIÉ]

chutes d'eau des Alpes et des Pyrénées peut être utilisée économiquement comme source d'énergie de manière à remplacer en partie la houille dans quelques opérations métallurgiques.

La Belgique est un pays très riche en houille. Sur la ligne de Paris à Bruxelles, à peine a-t-on pénétré sur le sol de la Belgique que l'on trouve Mons. Sur la ligne de Paris à Liège, tout le long de la Meuse, à Charleroi et aux environs, on traverse un pays dont le sous-sol est à peu près entièrement carbonifère. A Liège même et à Namur l'exploitation houillère est florissante.

Les centres métallurgiques de l'Allemagne sont facilement pourvus de houille venant du bassin de la Saar, d'Aix-la-Chapelle, d'Essen, de Mersebourg, de la Silésie, de la Saxe et de Stockheim en Bavière. Cette exploitation s'est beaucoup développée depuis 1875.

L'Autriche-Hongrie possède les mines de houille qui se trouvent plutôt dans les pays unis à l'Autriche que dans l'ancien duché d'Autriche. Ainsi, ce sont les régions polonaises, hongroises (Steindorf et Füntkirchen) et bohémiennes (Pilsen) qui sont les centres d'exploitation de la houille.

En dehors de l'Europe, on cite des charbonnages importants dans la Russie d'Asie; mais leur exploitation méthodique est trop récente pour qu'on puisse les apprécier complètement. Ceux de l'Amérique du Nord sont très étendus; ce sont en particulier ceux de la Pennsylvanie septentrionale et de l'Ouest, dans cette immense région qui traverse l'Iowa, le Nebraska et une partie de l'État du Texas (fig. 1).

L'emploi du charbon de terre a été pratiqué par les Chinois des temps anciens et par les Grecs (*Lithanthrax* de Théophraste dans son *Traité des Pierres*). Les Romains de l'antiquité et les Européens du moyen âge méprisaient la houille, et les maréchaux ferrants du temps de Henri II payaient une amende s'ils en faisaient usage à Paris. Les Anglais se refusaient avec énergie à se servir de ce combustible qui ne prit toute sa valeur que depuis l'invention de la machine à vapeur.

La production de la houille pendant l'année 1900 a été de 28 000 000 de tonnes pour la France, de 190 000 000 de tonnes pour la Grande-Bretagne, de 82 000 000 de tonnes pour l'Allemagne, plus 50 000 000 de tonnes de lignite, de 19 500 000 tonnes pour la Belgique et de 172 000 000 de tonnes pour les États-Unis de l'Amérique du Nord. On présume que les gisements les moins épuisés pourront encore fournir de la houille pendant huit cents à neuf cents ans.

L'analyse immédiate de la houille serait fort intéressante à faire si les moyens dont nous disposons étaient suffisants. Les réactifs neutres n'ont pas donné de résultats appréciables. L'attaque aux acides n'a pas permis de conclure à l'existence des produits dont les dérivés substitués (nitrés) ont été obtenus. On ne sait même pas, d'une manière absolue, si le carbone s'y trouve pour une part à l'état de liberté ou de produit très condensé.

Les classifications des houilles sont nombreuses. La plus simple est

celle que nous avons donnée en parlant des lignites et qui partageait les houilles en sèches, grasses, maigres et anthraciteuses.

Les *houilles sèches*, qu'il ne faut pas confondre avec les houilles maigres, donnent en brûlant beaucoup de flamme et de fumée. Le coke a la forme de la houille, mais les morceaux ne s'agglomèrent pas. Elles fournissent une grande quantité de gaz lorsqu'on les distille, mais le pouvoir éclairant de ce gaz est faible. Elles sont bonnes pour le chauffage des fours à gaz.

Les *houilles grasses* sont celles qui ont le plus de valeur industrielle. Elles sont caractérisées par leur gonflement et leur fusion au feu qui laisse un coke aggloméré. Les produits de leur distillation sont des gaz bons pour l'éclairage, des produits ammoniacaux et des goudrons, tous utilisables pour l'industrie. Leur pouvoir calorifique est élevé et les rend propres au chauffage. D'après Dulong, si l'on appelle *c*, *h*, *o* les teneurs respectives en carbone, hydrogène et oxygène, le pouvoir calorifique des houilles est donné par la formule :

$$8\,080 \times c + 54\,462 \times \left(h - \frac{o}{8} \right).$$

Les nombres ainsi calculés sont toujours trop faibles pour les anthracites et assez exacts pour les houilles. Si l'on applique la formule aux lignites, les nombres sont trop forts. En somme, on doit toujours mesurer le pouvoir calorifique directement à l'aide de la bombe Malher par exemple. La température de combustion est également la plus grande pour les houilles grasses. Elle varie d'ailleurs avec la proportion des cendres et de l'eau contenue dans l'échantillon employé.

Les houilles grasses peuvent aussi être partagées en trois catégories. La première est formée par la houille à gaz riche en produits volatils et donnant un coke léger et poreux qui n'est pas le coke métallurgique, mais qui convient aux habitations. Elles sont bonnes au chauffage des fours et des gazogènes. La seconde catégorie, ou houilles demi-grasses, comprend les vraies houilles à coke résistant métallurgique. Leur flamme est courte, leur pouvoir calorifique est le plus élevé de la série. Une catégorie intermédiaire est désignée sous le nom de houilles marécales; elles servent pour les petites forges.

Les *houilles maigres* sont noires, ternes, assez dures, ont une flamme courte et donnent un coke peu abondant et pulvérulent. Le menu est si pulvérulent qu'on ne peut guère l'employer. On les mêle avec des houilles grasses. Elles constituent un bon combustible et ne donnent pas de fumée.

Les *houilles anthraciteuses* ou *anthracites* brûlent sans flamme et sans fumée. Leur température d'inflammabilité est très élevée dans l'air (800°). Elles sont noires, possèdent l'éclat métallique et ont une cassure conchoïdale.

Cette classification est à peu près celle de Gruner (1875). Elle a l'avantage de classer les houilles par la proportion croissante de leur carbone et leur âge géologique. Les houilles sèches contiennent 75-80 pour

100 de carbone; les houilles grasses de 80 à 91; les houilles maigres de 90 à 95 et les anthracites de 95 à 95.

La classification de Fleck est basée sur la quantité d'*hydrogène disponible*, c'est-à-dire sur l'excès de l'hydrogène total sur celui qui serait nécessaire à la formation de l'eau si tout l'oxygène contenu dans la houille était destiné à former de l'eau. L'*hydrogène, dit combiné*, est mesuré par la huitième partie du poids de l'oxygène. En appelant Hb, Hr et Hc les quantités ainsi définies de l'hydrogène disponible, de l'hydrogène total et de l'hydrogène combiné, on a :

$$Hb = Hr - Hc \text{ avec } Hc = \frac{1}{8} O.$$

La Compagnie parisienne du gaz, après de laborieuses expériences sur les propriétés des houilles, les a divisées (1887) en cinq catégories dont les pourcentages en oxygène étaient 5 à 6,5; 6,5 à 7,5; 7,5 à 9; 9 à 11 et 11 à 13 pour 100; les deux premières étaient les espèces propres à la production du coke; les trois dernières étaient les houilles à gaz. Hilt (1875) a rangé les houilles par leur rendement en coke en six classes. Les rendements étaient, de la première classe à la dernière, respectivement de 52,6-55,5; 55,5-60,0; 60,0-66,6; 66,6-84,6; 84,6-90,0 et de plus de 90 pour 100. Le principe est à peu près le même dans toutes ces classifications et aucune n'est pleinement satisfaisante.

ORIGINE DES HOUILLES	CARBONE	HYDROGÈNE	AZOTE	OXYGÈNE	SOUFRE	CENDRE	EAU	OBSERVATEURS
Charbons de la Ruhr.	Sälzer et Neuack I.	79,65	4,08	1,22	4,45	0,88	6,76	5,00
	Hansa	80,18	5,29	0,61	8,10	0,52	4,22	1,08
	Germania	80,91	5,11	0,91	7,14	0,51	7,42	»
	Unser Fritz I.	76,56	4,59	1,69	8,15	1,42	8,05	»
Charbon de la Saar, Duttweiler.	— II	85,15	4,84	1,52	8,74	0,42	1,55	»
	Deister	85,65	5,19	0,60	9,06	»	1,52	»
Silsie.	Königshütte, tout venant	67,41	4,57	1,58	8,28	2,34	16,24	»
	— gaillette	60,27	5,27	0,68	10,72	1,22	20,85	4,25
Northumberland.	Paulus-grube	75,59	4,27	0,97	11,77	0,52	5,12	4,48
	Morgenroth	69,28	5,85	1,05	15,18	0,60	3,95	8,75
	Waldenburg	75,28	4,27	0,95	8,98	0,90	8,59	2,15
Charleroi	81,40	5,85	—	7,90	—	2,07	1,35	Schwackefer.
Carmaux	86,40	4,68	—	5,50	—	3,55	»	
Ronchamp	85,20	4,70	—	7,07	—	1,50	»	Scheurer-Kestner.
—	75,10	5,75	1,00	4,87	»	16,19	1,09	
Blanzy, Montceau	89,09	5,09	1,50	5,49	1,05	»	»	»
Blanzy, anthracitique	66,60	4,43	15,72	»	»	10,28	4,97	
Creusot	67,04	5,01	6,59	»	»	20,91	2,01	
	89,38	5,46	5,74	»	»	3,65	1,79	

Dans les charbonnages, on divise le plus souvent les produits de l'exploitation 1° en *menus*, formés de poussière ou débris de petite dimension, utilisés soit comme *menus bruts*, soit comme *menus lavés* lorsque

ces derniers ont été débarrassés des matières terreuses : 2° en *gros*, divisés, suivant leur aspect, en *gros première*, *gros deuxième* et *gros troisième*; 3° en *gaillettes*, fragments réguliers intermédiaires entre les gros et les menus et généralement employés pour le chauffage domestique.

La composition des houilles est très variable. Le tableau de la page 362, emprunté en partie à l'ouvrage de Wagner, Fischer et Gautier (t. I, p. 50), donne des indications précises à ce sujet.

Dans les morceaux de houille, se trouvent emprisonnés des gaz qui peuvent y être contenus en grande quantité et sous des pressions variables. Ils sont formés en centièmes de : gaz carbonique de 0 à 3,3; oxygène de 0,1 à 0,8; azote de 2 à 20; hydrocarbures de 78 à 97. Les hydrocarbures sont formés de méthane et de ses homologues supérieurs dont nous parlerons plus loin à propos des gaz combustibles naturels. L'azote est de l'azote atmosphérique qui a été conservé dans la houille depuis l'époque de sa formation; c'est de l'air fossile, ainsi que le prouve la belle étude de Th. Schloëssing qui a montré que cet azote contenait la même proportion d'argon que l'azote de l'air (1,1 pour 100).

L'ensemble des gaz qui s'échappent de la houille constitue le *grisou* qui a causé tant d'accidents dans les mines. Certains géologues pensent que ces gaz ont pris naissance en même temps que la houille et sont des gaz de la putréfaction des matières génératrices de la houille; d'autres, que ce sont des vapeurs issues des profondeurs de l'écorce terrestre (Rigaud). On a imaginé un procédé simple (Le Châtelier) pour doser le méthane contenu dans un air grisouteux, en se fondant sur le fait qu'un mélange d'air et de méthane ne prend feu au contact d'une flamme que lorsque le mélange contient 6 pour 100 de méthane. On voit qu'avec des éprouvettes graduées dans lesquelles on introduit des volumes respectivement variables d'air suspect et de méthane pur, on peut arriver à savoir quand on a 6 pour 100 de méthane dans le mélange et, par suite, quelle est la quantité de méthane dans l'air grisouteux. Si cet air renferme plus de 6 pour 100 de méthane, on le mélange avec des volumes connus d'air pur au lieu de le mêler à du méthane.

Les cendres de la houille sont surtout argileuses, très peu phosphoreuses, la plupart du temps ferrugineuses. Le fer provient ici de la pyrite qui est incorporée à la houille. Il présente l'inconvénient de donner des cendres fusibles qui empâtent les barreaux des grilles et tombent ensuite en gouttes dans le cendrier. Le soufre des pyrites n'étant pas complètement brûlé est contenu, en partie, dans ces oxydes impurs qui attaquent les barreaux qu'ils détruisent. Les cendres sont d'autant plus colorées qu'elles sont plus ferrugineuses et plus fusibles. Leur couleur, blanche, rougeâtre ou brune, permet donc de prévoir leurs inconvénients. On peut séparer les pierrailles, mêlées au charbon, par densité dans des bassins contenant de l'eau.

On a remarqué depuis longtemps que les stocks de houille conservés à l'air, même sous des hangars, s'altéraient avec le temps dans des pro-

portions considérables et fort irrégulières. On notait quelquefois des pertes de poids, quelquefois des augmentations de poids et aussi des changements importants dans la qualité du combustible ainsi abandonné à lui-même et aux agents atmosphériques. C'est surtout Fayol qui a étudié cette question si intéressante pour les industriels.

Les conclusions générales qui découlent de ses travaux sont que les houilles, riches en matières volatiles hydrocarbonées, susceptibles de s'oxyder lentement à l'air, sont celles qui diminuent de poids le plus souvent. Ces oxydations peuvent provoquer la combustion vive du stock. Les houilles pyriteuses s'échauffent et prennent feu à l'air spontanément, mais on est revenu sur l'opinion qui tendait à considérer cette cause d'inflammabilité comme particulièrement efficace. Si les morceaux de charbon sont petits, leur combustion, par le contact de l'air, est plus facile, à moins que l'air soit assez rapidement renouvelé pour refroidir la masse que la combustion tend à échauffer. On a remarqué, en effet, que, lorsque la température du stock ne s'élève pas à plus de 170° environ, il n'y a presque pas de perte de poids. Pour éviter l'altération des stocks de houille, on réduit la dimension des tas afin que le centre ne soit pas éloigné de plus de deux mètres environ de la surface et refroidie par l'air ambiant. On peut aussi jeter le charbon sur la voûte d'une galerie voûtée ouverte aux deux bouts afin que l'air y circule. La houille est ainsi refroidie, par le contact avec la voûte, sans que le courant d'air traverse la masse du combustible. On peut imaginer d'autres systèmes fondés sur le même principe.

On étudie quelquefois, à côté de la houille, des combustibles qui s'en rapprochent plus ou moins et qui sont les suivants : l'*anthracite* qui n'est qu'une houille transformée en charbon minéral. Elle est noire, très riche en carbone (jusqu'à 94 pour 100), pauvre en hydrogène (1, 5 à 5, 4 pour 100), infusible et donnant une flamme peu éclairante. On la trouve dans la France centrale, dans les terrains dont le dépôt a précédé la période houillère et dans certains terrains métamorphiques (Anjou, Maine, région des Alpes);

L'*asphalte* est un mélange d'hydrocarbures fusible vers 100° dont les produits de distillations sont formés de matières liquides et gazeuses (bitumes, huiles minérales et gaz éclairant). Le résidu de la distillation est un mauvais combustible;

Le *Boghead* d'Écosse est un schiste noir utilisé de même pour ses produits de distillation riches en hydrocarbures que nous retrouverons en parlant des gaz d'éclairage. Le coke obtenu renferme 50 pour 100 de cendres. Le *Cannel-Coal* des Anglais est une houille imprégnée de substances bitumineuses, s'allumant et brûlant très facilement et pouvant fournir près de la moitié de son poids de substances volatiles à la distillation. L'*ozocérite* est un mélange d'hydrocarbure à consistance cireuse, fondant vers 60° et soluble dans l'éther; on la trouve à Stanik, en Moldavie, à Vienne, à Boryslaw (Galicie) dans la houillère d'Urpeth, près de Newcastle, et en France à Autun;

Le *graphite* naturel est une variété plus ou moins pure de carbone qui est rarement employée comme combustible, mais que l'on utilise pour faire certaines pâtes destinées à la confection des crayons, des creusets et des revêtements des moules que l'on veut rendre conducteurs de l'électricité.

Produit solide de la carbonisation de la houille : le coke. — Lorsque l'on calcine une houille maigre, à l'abri de l'air, on obtient un résidu pulvérulent, qui n'est pas utilisable. La même opération, faite sur une houille grasse, donne un résidu en morceaux assez résistants qu'on appelle le coke. Ce dernier représente de la houille privée de ses hydrocarbures volatils et ayant conservé toutes ses matières minérales moins une certaine quantité de son soufre parti pendant la distillation ou au moment de l'extinction. Le coke brûle sans se boursoufler. A cause de ses propriétés, le coke représente un combustible possédant un pouvoir calorifique inférieur à celui de la houille, mais ne se collant pas aux parois des fours, changeant moins brusquement de volume pendant sa cuisson et introduisant moins de soufre dans les opérations métallurgiques. Il sera donc préféré à la houille dans les opérations faites dans les fours à cuve. Pour lui retirer le peu de soufre qu'il renferme, à cause de la présence du sulfate de chaux et de la pyrite dans la houille, on a pensé à ajouter de la chaux vive ou du chlorure de sodium à cette houille. Dans le premier cas, le soufre était fixé par la chaux, dans le second, on voulait produire du chlorure de soufre volatil. Les résultats ne furent pas bons. On a dû se contenter de ne pas employer les houilles pyriteuses et de séparer, par lavages, les matières minérales mêlées aux charbons de terre. Le coke fournit une utilisation très avantageuse des menus de houille, fragments d'un emploi toujours difficile autrement et particulièrement propres au contraire à la carbonisation.

La carbonisation peut être faite en tas, en stalles, ou dans des fours. En tas, elle n'est guère praticable que pour les gros morceaux. En stalles, elle coûte 1 fr. 50 à 2 francs par tonne de coke produit, mais il y a une perte énorme de charbon brûlé. Il y a toujours avantage à faire l'opération

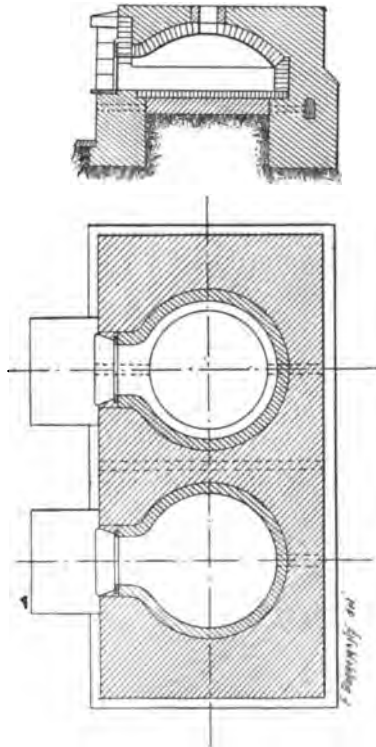


Fig. 2. — Four de boulanger.
(D'après U. Le Verrier.)

dans des fours. Quels fours doit-on choisir? Le premier employé était le four de boulanger qui présente l'avantage de donner un coke léger brillant très recherché des fondeurs au creuset et convenable pour les cubilots; mais le rendement est de 13 pour 100 inférieur à celui obtenu dans une expérience de laboratoire. Les fours les plus employés sont les fours belges. Enfin, certains modèles de Appolt, de Otto, de Knab, de Carvès, etc., doivent au moins être mentionnés pour les qualités qu'ils présentent dans des cas particuliers.

Le four de boulanger consiste, comme on sait, en une aire ovale surmontée d'un dôme portant une ouverture de chargement à son sommet. Une porte latérale permet de retirer le contenu de la sole après chaque opération (fig. 2). Le tableau suivant, emprunté à l'ouvrage déjà cité de U. Le Verrier, résume les renseignements numériques utiles à connaître.

HAUTEUR DE LA HOUILLE	DURÉE D'UNE OPÉRATION	CHARGE DE HOUILLE PAR OPÉRATION	PRODUCTION EN COKE PAR JOUR
55 centimètres.	24 heures.	1000 kilogr.	600 kilogr.
60 —	48 —	1700 —	500 —
80 —	72 —	2200 —	450 —

On doit faire une première fois du feu dans le four avant d'y introduire la houille à carboniser. Ensuite, les hydrocarbures brûlent avec

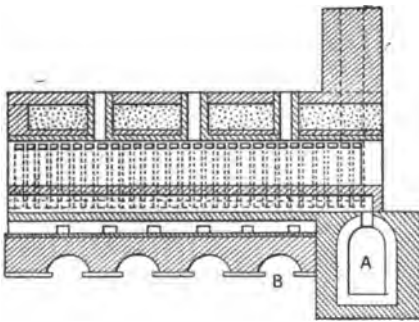


Fig. 3. — Four Coppée, coupe longitudinale.
(D'après U. Le Verrier.)

l'air qui pénètre par les fissures des portes et apportent la chaleur suffisante à l'opération. On introduit une nouvelle charge de houille dans le four encore chaud dès que l'on a retiré le coke obtenu dans l'opération précédente. Les frais sont de 2 fr. 50 environ par tonne de coke. Parmi les fours belges, le four Coppée est le plus connu. C'est de lui seul que je parlerai. Il est composé d'un couloir en maçonnerie recouvert d'une voûte à

la partie supérieure de laquelle se trouve l'ouverture de chargement. Aux deux extrémités du couloir, sont deux portes. Par l'une, pénètre un bouclier de tôle poussé par une tige de fer vers l'autre extrémité (fig. 3, 4, 5). Ainsi le défournement est facile et rapide. Il est facilité par une légère inclinaison de la sole vers la porte de sortie et par une largeur un peu plus grande de cette porte par rapport à celle de l'entrée du bouclier. Les gaz sortent par des ouvertures pratiquées dans la voûte et circulent autour

de la voûte dans les espaces qui séparent les fours les uns des autres et sous la sole. Ils entourent donc bien la masse à chauffer. Le rendement de ce four est très supérieur à celui du four de boulanger. Ainsi, si l'on doit avoir 78 parties de coke pour 100 de houille, par exemple, dans une expérience de laboratoire, le four Coppée donnera 75, tandis que le four de boulanger donnerait 65.

Les dimensions, d'ailleurs variables, peuvent être pour le couloir de carbonisation de 1^m,10 à 2 mètres

pour la hauteur, 6 à 9 mètres pour la longueur. La largeur sera calculée d'après le temps que l'on voudra consacrer à la carbonisation d'un charagement en sachant qu'il faut vingt-quatre heures pour carboniser une masse s'étalant sur 40 centimètres de largeur et autant de fois vingt-quatre heures que la masse possède de fois 40 centimètres dans sa largeur. La houille, versée sur la sole, ne doit pas s'approcher de plus de 0^m,50 du sommet de la voûte. Plus la hauteur du four est grande plus le coke est dur, ce qui a de l'importance pour les opérations métallurgiques. Le modèle le plus récent a 9 mètres de long sur 0^m,40 de large et 1^m,45 de haut.

Les houilles les meilleures pour le coke sont les houilles demi-grasses, car plus la houille est maigre, plus le coke qu'elle donne est dur et abondant, mais il ne faut pas employer des houilles anthraciteuses seules. On les mélange avec du brai ou du goudron parce qu'elles seraient difficiles à carboniser. On fait quelquefois des mélanges de houilles ; ces mélanges doivent être très homogènes. Avant de faire la carbonisation, on effectue le lavage de la houille si elle contient plus de 10 pour 100 de cendres et on la pulvérise quelquefois avec le broyeur Carr. Ces opérations préparatoires reviennent de 0 fr. 50 à 2 francs par tonne selon la qualité du produit traité. Pour éteindre le coke sorti du four, on l'arrose avec des lances en

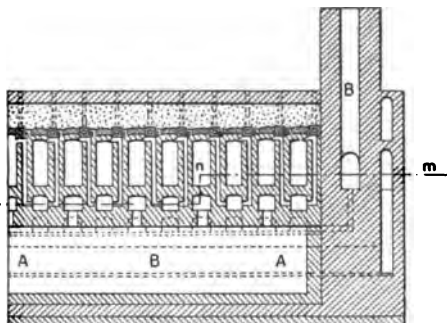


Fig. 4. — Four Coppée, coupe transversale.
(D'après U. Le Verrier.)

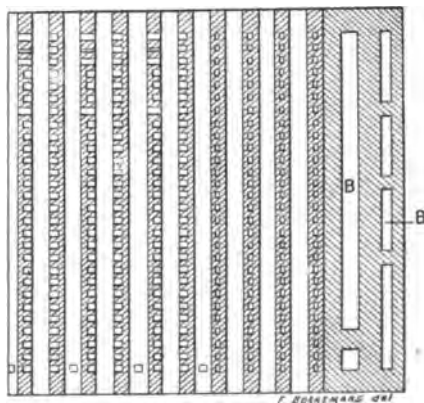


Fig. 5. — Four Coppée, coupe horizontale.
(D'après U. Le Verrier.)

évitant un excès d'eau, ou bien on plonge un panier en tôle contenant le coke chaud dans un réservoir d'eau pendant quelques minutes. Le coke ne doit pas retenir plus de 5 pour 100 d'eau. On le charge ensuite dans les wagons avec des pelles formées d'un treillage dont la maille mesure 3 à 4 centimètres afin d'éliminer le petit coke qui se vend moins cher.

Le coke a une couleur grise et il ne doit pas tacher les doigts. Son pouvoir calorifique est de 800 calories et il ne s'enflamme qu'au rouge blanc. Les cendres ne doivent pas dépasser 12 pour 100 pour le coke métallurgique et 6 pour 100 pour le coke destiné aux machines à vapeurs.

Le prix du coke est très variable. On peut calculer approximativement le prix de la tonne de coke en ajoutant 5 francs au prix du poids de houille nécessaire pour faire une tonne de coke. Le prix du coke varie de 18 à 52 francs la tonne. Le coke métallurgique vaut un peu plus de 20 francs en moyenne.

On peut encore préparer le coke dans des cornues disposées de manière que les produits volatils de la distillation de la houille ne soient pas brûlés mais recueillis. Les cornues sont alors chauffées par un foyer extérieur. C'est le procédé des usines à gaz. Le gaz de houille, après les purifications nécessaires, a la composition moyenne suivante :

C O ²	1,72
C O	8,21
H	50,10
C H ⁴ et Az	35,00
C ⁶ H ⁶	1,06
Carbures divers	3,81
	100,00

On a aussi fabriqué du coke au moyen de houilles comprimées*.

Fabrication du coke au moyen de houilles comprimées. — C'est dans la haute Silésie que ce procédé a été appliqué tout d'abord : dans cette région en effet, et surtout dans la partie polonaise, on n'exploitait qu'une houille maigre absolument impropre à la fabrication du coke. Même en avançant vers l'Ouest, où le charbon devient plus gras, on n'arrivait qu'à obtenir un coke friable et de mauvaise qualité. On a essayé de mouiller la houille avant la calcination. Mais avec ce procédé, la durée des fours est notablement diminuée; de plus, l'évaporation de l'eau entraîne la consommation d'une quantité supplémentaire de chaleur. On a donc imaginé de comprimer, ou plutôt de pilonner le charbon même dans des caisses en tôle, de manière à former un gâteau compact qui est enfourné rapidement. Le travail, d'abord effectué à la main, a été remplacé bien vite par un pilonnage électrique. Deux types de machines (*Voy. Stahl und Eisen*, 1903, n° 21) sont employés pour cet usage : la machine de Kuhn à Bruch (Westphalie) et celles de Brinck et Hubner à Mannheim.

(*) CHABRIÉ, *La science au XX^e siècle*, 1904.

Le pilon est fixé à une tige en bois soulevée alternativement au moyen de deux galets de friction. Le mouvement est commandé par un moteur électrique. Le pilon donne environ 70 coups à la minute, et consomme deux chevaux; son poids habituel est de 60 kilogrammes, sa hauteur de chute de 30 centimètres. Ce procédé intéressant, créé pour les houilles maigres, a été appliqué avec succès aux houilles grasses, contenant jusqu'à 15 pour 100 de matières volatiles. Ce système a été essayé dans une usine du sud-ouest de la France (A. Pourcel, *Revue de métallurgie*, mai 1904). La houille grasse et calcinée dans un four Otto, à récupération de sous-produits, donne, à l'emploi du haut fourneau, une économie considérable : il fallait, par tonne de fonte, 1250 kilogrammes de coke fabriqué aux fours Coppée; avec le coke fabriqué aux fours Otto et au moyen de houille comprimée, 1050 kilogrammes suffisent, d'où une économie de près de 20 pour 100. On a beaucoup discuté la raison de cette économie. On a cru la trouver dans l'augmentation de densité du coke : le poids spécifique effectif du coke de houille comprimée est en effet de 0,91 au lieu de 0,72 qui est celui de l'ancien coke. La charge de minerai séjourne donc plus longtemps dans le fourneau. Mais ce qui montre que cette interprétation n'est pas la bonne, c'est qu'avec le charbon de bois, dont la densité n'est pas la moitié de celle du coke, on obtient un meilleur rendement; de même avec le coke de meule, de faible densité. Thörner a essayé d'expliquer le pouvoir réducteur plus ou moins grand des cokes par la plus ou moins grande quantité de produits volatils qu'ils contiennent. Mais c'est encore une hypothèse erronée : le coke, fabriqué dans les fours à récupération, est celui qui renferme le moins de matières volatiles.

D'après Pourcel, ce qui explique l'économie réalisée par le coke de houille comprimée, c'est sa faculté de résister à haute température à l'action de l'acide carbonique. Cette propriété ne semble pas en rapport avec la densité du produit mais plutôt avec la température à laquelle il a été calciné. Quoi qu'il en soit, l'expérience montre que, tandis que les cokes ordinaires perdent de 3 à 4 pour 100 de leur poids dans l'acide carbonique à 950°, les cokes, fabriqués aux fours Otto après compression, ne perdent, à la même température, que 1,55 pour 100. On comprend ainsi que la charge de charbon arrive sans perte sensible au niveau des tuyères, et soit employée intégralement à la réduction du minerai, sous forme d'oxyde de carbone.

CHARBON DE CORNUE

C'est le charbon qui incruste les parois intérieures des cornues à gaz. Il est très dur, très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. On l'emploie dans les piles de Bunsen, comme électrodes, comme matière première pour la construction d'objets réfractaires, comme combustible capable de donner beaucoup de chaleur sans laisser de quantités appréciables de cendres.

FABRICATION DES AGGLOMÉRÉS

On a pensé à utiliser les menus des houilles maigres ou anthraciteuses en les agglomérant au moyen d'un liant. Ces menus sont doués d'un très fort pouvoir calorifique, mais ne se prêtent pas à la transformation en coke. L'agglomération consiste en deux séries d'opérations qui sont la préparation de la pâte et le moulage. Pour préparer la pâte, on mêle, avec beaucoup de soin, les menus de houille avec du *brai* dans la proportion de 5 à 10, quelquefois 12 et exceptionnellement de 20 pour 100. Le brai est le résidu de la distillation du goudron faite en ne dépassant pas 200° ou au plus 280°. Dans le premier cas, le goudron a perdu 25 pour 100 de son poids et laisse un résidu fusible à 100°; dans le second, il perd 40 pour 100, et son résidu n'est que ramolli à 100°. On fait plus souvent usage du *brai gras* résultant de la première de ces deux opérations; le produit de la seconde s'appelle le *brai sec*. On mêle, avec un distributeur automatique quelconque, le menu de houille et le brai qui sont mélangés intimement par une vis d'Archimède qui les entraîne dans un couloir où ils sont portés à une température d'environ 100° puis séchés par un courant d'air chaud. L'appareil de chauffage est un four cylindrique renfermant un agitateur en fer. On se sert aussi de fours tournants, à Blanzv par exemple. La masse passe ensuite dans les appareils de moulage où elle subit une pression de 100 à 150 atmosphères. Il n'est pas mauvais, pour le moulage, que la pâte renferme 2 pour 100 d'eau, mais il ne faut pas que la proportion de l'eau atteigne 5 pour 100. Les machines à mouler qui tendent à remplacer les autres sont la machine Couffinhal et la machine Bouriez. Le prix de fabrication d'une tonne de briquettes varie de 7 à 12 francs, sans compter le prix du lavage d'une tonne de houille.

Le *charbon de Paris* est formé d'un aggloméré de tan épuisé, de poussière de charbon, de résidus d'usines à gaz malaxés avec du goudron, avec cette particularité que l'aggloméré subit ensuite la carbonisation dans des fours à moufle. Il continue à brûler à l'air, après avoir été allumé, ce que ne fait pas le coke.

Le *charbon de bois comprimé* est un aggloméré de poussier de charbon de bois, de salpêtre et de dextrine. L'idée première de la fabrication des briquettes est due à Marsais et Ferrand (1855). Les résultats, obtenus par Marsais, ne furent heureux que vers 1842. On peut faire des briquettes avec des lignites et des tourbes.

Pour les lignites, on fait un mélange de lignites, de houille et de brai. Les lignites bitumineux peuvent être chauffés jusqu'au ramollissement sans aucune addition puis comprimés jusqu'à 1200 atmosphères.

L'agglomération de la tourbe est nécessaire si l'on veut s'en servir sur les grilles de nos foyers. Le brai n'est pas nécessaire. La pression à exercer au moulage n'a pas besoin d'être considérable. On peut, à la rigueur, faire le moulage à la main. L'usage tend de plus en plus à se généraliser en Amérique de comprimer en briquettes les minerais ou les

combustibles destinés aux opérations métallurgiques. Ce procédé permet d'utiliser des minerais très menus, d'un emploi très dangereux, suivant les méthodes ordinaires. Parmi les machines construites dans ce but, celle qui est la plus employée est l'« Improved Mineral » de la société Ghisholm, Boyd et White de Chicago. La description que nous en donnons est empruntée à la *Revue de Chimie industrielle* (mai 1904). L'installation nécessaire pour la fabrication des briquettes comprend :

1° Un réservoir à chaux éteinte, avec agitateur mécanique;

2° Un deuxième réservoir avec agitateur, où se mélangent la chaux et le minerai, en proportion automatiquement dosées;

3° La machine à briquette proprement dite : elle se compose d'une cuvette cylindrique de 2^m,50 de base et de 1 mètre de hauteur; au centre, un axe vertical supporte deux palettes horizontales (ramasseurs) et deux axes portant deux meules de 2 800 kg chacune. Le mélange, distribué latéralement par une trémie, est envoyé par les ramasseurs sous les meules. Au fond du cylindre, se trouve un disque horizontal tournant autour d'un axe vertical situé sur le bord extérieur de la cuvette. Ce disque est percé de 72 trous régulièrement disposés, qui forment les matrices où sera comprimé le mélange. Celui-ci, envoyé par les ramasseurs sur le disque, est écrasé par les meules. Après le passage de celui-ci, un piston plongeur le comprime dans les matrices. Le disque avance de 1/24 de tour à chaque tour de meule : chaque matrice reçoit donc six fois le passage de la meule et la pression consécutive du piston plongeur. Après quoi, la briquette est entraînée par le disque hors du cylindre, jusqu'au moment où un autre piston la fait tomber sur une toile sans fin qui la transporte aux wagonnets. On obtient ainsi des agglomérés en forme de galettes cylindriques*.

COMBUSTIBLES LIQUIDES

LES HUILES MINÉRALES DE PÉTROLE

On trouve, dans les textes des auteurs anciens, des récits relatifs à des nappes d'huile qui auraient été exploitées dans la partie méridionale et orientale de l'Europe. Il convient de rappeler, qu'avant 1859, qui est la date fameuse du début de l'exploitation des pétroles d'Amérique, Selligues avait, en 1852, proposé de remplacer l'huile végétale par l'huile minérale provenant des schistes d'Autun et qu'il avait imaginé, à cette époque, une lampe destinée à brûler le pétrole. C'était la première lampe de ce genre.

C'est en 1859 que Drake fit construire le premier puits à Titusville (Pennsylvanie) où l'on découvrit une nappe de pétrole qui attira tout de suite l'attention des spéculateurs. Ce filon donnait 1500 litres en vingt-

* CHABRIÉ, *La Science au XX^e siècle*, 1904.

quatre heures et se trouvait à 23 mètres de profondeur. A 200 mètres au-dessous du sol, de véritables lacs du précieux liquide furent exploités, et plus de 300 compagnies industrielles se fondèrent à New-York seulement, pour la mise en valeur des gisements pétrolifères de la vallée de l'Alleghany.

Production comparée de divers États de l'Amérique du Nord.
(Extrait de l'ouvrage de P. MIROX, *Les huiles minérales.*)

ANNÉES	PENNSYLVANIE et NEW-YORK	WEST VIRGINIA	OHIO	KENTUCKI TENNESSEE et autres États	CALIFORNIE	TOTAL pour les ÉTATS-UNIS	CANADA
	barils.	barils.	barils.	barils.	barils.	barils.	barils.
1875	8 787 514	3 000 000	200 000	»	175 000	12 162 514	220 000
1876	8 968 906	120 000	31 736	»	12 000	9 152 669	312 000
1877	13 135 475	172 000	29 888	»	15 000	13 350 363	312 000
1878	15 163 462	180 000	38 179	»	15 227	15 396 868	312 000
1879	19 685 176	180 000	29 112	»	19 858	19 944 146	575 000
1880	26 027 631	179 000	58 940	»	40 552	26 286 123	350 000
1881	27 376 509	151 000	35 867	»	99 862	27 661 238	275 000
1882	30 053 500	128 000	59 761	»	128 656	50 549 897	275 000
1885	25 128 580	126 000	47 652	»	142 857	25 444 878	250 000
1884	23 772 209	90 000	90 081	»	262 000	24 214 290	250 000
1885	20 776 041	91 000	650 000	»	325 000	21 842 041	250 000
1886	25 798 000	402 000	1 782 970	225 000	577 145	28 285 115	250 000
1887	22 350 193	145 000	5 018 015	51 817	678 572	28 249 597	868 345
1888	16 484 668	119 448	10 000 868	310 612	690 335	27 615 929	772 392

Avant l'entrée des pétroles américains sur le marché du monde, les produits similaires de la Russie avaient été utilisés, mais on peut dire que ce fut sous l'influence de la concurrence, que leur exploitation se développa, surtout lorsque l'Etat russe cessa d'exercer son monopole et se décida à vendre les terrains où se trouvaient les sources de pétrole.

Production de la Pensylvanie.

ANNÉES	PRODUCTION en barils De 159 litres.	ANNÉES	PRODUCTION en barils de 159 litres.	ANNÉES	PRODUCTION en barils de 159 litres.	ANNÉES	PRODUCTION en barils de 159 litres.
1859	2 000	1865	3 721 000	1871	5 551 000	1877	13 045 000
1860	200 000	1866	3 752 000	1872	6 557 000	1878	15 366 000
1861	2 110 000	1867	3 583 000	1875	9 932 000	1879	19 827 000
1862	3 055 000	1868	3 716 000	1874	10 885 000	1880	26 048 000
1863	2 610 000	1869	4 351 000	1875	8 801 000	1881	27 238 000
1864	2 150 000	1870	5 371 000	1876	9 015 000	1882	30 460 000

Production de la Russie.

ANNÉES	PRODUCTION en tonnes.	ANNÉES	PRODUCTION en tonnes.	ANNÉES	PRODUCTION en tonnes.	ANNÉES	PRODUCTION en tonnes.
1870	18 000	1876	192 000	1882	800 000	1888	2 804 000
1871	32 000	1877	252 000	1883	900 000	1889	3 512 000
1872	48 000	1878	352 000	1884	1 440 000	1890	5 856 000
1873	80 000	1879	400 000	1885	1 856 000	1891	4 640 000
1874	96 000	1880	496 000	1886	2 320 000	1892	4 768 000
1875	116 000	1881	656 000	1887	2 656 000		

Il convient aussi de citer les exploitations beaucoup moins importantes de la Galicie qui sont connues depuis fort longtemps et qui ont été poussées plus activement au XIX^e siècle. Le gisement a 300 kilomètres de longueur sur 55 kilomètres de largeur.

On trouve du pétrole aux États-Unis, au Canada, dans l'Amérique du Sud, en Extrême-Orient, dans les îles océaniques voisines de l'Asie, au nord et au nord-ouest de l'Afrique (Tunisie et Égypte). Les sources de pétrole de l'Amérique du Nord paraissent devenir moins abondantes.

En Europe, après la région de la Caspienne, il convient de citer surtout l'Allemagne et particulièrement la région rhénane (Pechelbronn), les provinces polonaises de l'Autriche, la Roumanie et la France. Mais la France n'exploite sérieusement que le bitume asphalté à Seyssel (Ain), et un produit moins important, l'ozokérite, à Autun. On ne trouve pas le pétrole à la surface du sol ; il est même rare de le rencontrer en couches minces à la surface des eaux.

Le pétrole imprègne des sables qui sont souvent à une certaine profondeur au-dessous du sol, ou est contenu en grandes masses liquides dans des cavités souterraines. Il y est alors souvent en compagnie d'eau salée qui se trouve, à cause de sa densité, sous le pétrole. Souvent aussi, au-dessus de la nappe de l'huile minérale, des gaz hydrocarbonés sont accumulés sous pression. C'est ce qui explique pourquoi, lorsque l'on perce un trou de sonde dans des terrains pétrolifères, on peut voir jaillir, selon l'endroit où l'extrémité de la sonde a pénétré, de l'eau salée, du pétrole ou des gaz ou successivement et, dans le même ordre, les trois substances énumérées plus haut. Les sables, imprégnés de pétrole, ont été rencontrés surtout près de Washington.

Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer la formation du pétrole. Hunt admet que le pétrole résulte de la décomposition des matières organiques animales ou végétales renfermées dans la couche géologique où on le trouve à notre époque. Des débris organiques recueillis dans les terrains voisins du pétrole par Hunt, puis leur examen microscopique par Wall semblent appuyer cette manière de voir. Engler a complété cette théorie en émettant l'idée que le pétrole est le produit de l'action d'une

forte chaleur sur les matières organiques génératrices subissant à la fois l'effet de pressions considérables. Cette hypothèse a été appuyée par des expériences consistant à distiller sous pression des matières grasses provenant d'animaux marins. 492 kilogrammes d'huile de foie de morue, de densité 0,93, ont été distillés sous une pression de 10 atmosphères vers 320-400°. On put ainsi recueillir, après rectification, du *pentane*, de l'*hexane* et de l'*octane normaux* provenant de 299 kilogrammes d'une huile brute obtenue dans la première distillation.

Il y a lieu de remarquer que le pétrole imprègne beaucoup plus souvent les sédiments à faune pélagique que les sédiments continentaux. Il y a donc des raisons pour admettre que des débris organiques d'animaux, et peut-être de végétaux marins, ayant été recouverts d'alluvion et s'étant d'abord décomposés en matières grasses et sels ammoniacaux, ont subi ensuite des forces analogues à celles dont nous venons de parler.

Une autre hypothèse est celle qui est fondée sur la réaction de l'eau sur les carbures métalliques ou de l'hydrogène sur les acétylures alcalins. Les expériences de Moissan sur la synthèse des carbures métalliques au four électrique par réduction des oxydes de ces métaux, et celles dans lesquelles ce savant a montré que l'eau peut donner des carbures saturés (le carbure d'aluminium donne du méthane avec l'eau) avec les carbures des métaux, justifient la première partie de cette hypothèse.

La transformation des acétylures alcalins par l'hydrogène peut donner de l'acétylène qui, sous l'influence de la chaleur et de l'hydrogène, fournit, d'après les beaux travaux de Berthelot, des produits de condensation et d'addition analogues ou identiques aux pétroles.

Il reste à rappeler l'hypothèse de Mendeleeff qui considère les pétroles comme produits par l'action de l'eau sur le carbure de fer. Seulement nous rappellerons que Moissan a établi que le carbure de fer Fe^3C n'est pas attaqué par l'eau ni par une solution de chlorure de sodium à la température de 150°. Enfin, nous indiquerons que de Humboldt, dès 1804, a cherché à expliquer la formation des pétroles par suite des phénomènes volcaniques. Cette théorie est justifiée par ce fait que les produits gazeux, rejetés par les volcans, contiennent des chlorures alcalins, des acides sulfureux et chlorhydrique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène. Or, dans les *poches* de pétrole, on trouve de l'eau salée et des gaz, et, dans le sol contenant les poches, on a souvent rencontré le soufre.

Enfin, nous citerons les recherches plus récentes de Sabatier et Santerens qui ont obtenu des liquides comparables aux pétroles, en faisant passer un mélange d'acétylène et d'hydrogène sur du nickel pulvérulent maintenu à 100°. Ce nickel doit être réduit récemment et à température peu élevée. Il se forme, dans ces conditions, un mélange de gaz forméniques et de carbures éthyléniques et un liquide incolore possédant l'odeur du pétrole et qui distille à 140°.

Les débris volcaniques sont aussi imprégnés de naphte.

De toutes ces théories appuyées sur des faits d'expérience et d'observation, la conclusion qui se dégage est que les dépôts de pétrole peuvent bien avoir plusieurs origines.

Propriétés physiques des pétroles. — Les huiles de pétrole sont des liquides possédant un coefficient de viscosité extrêmement variable. Leur couleur peut être d'un jaune ambré clair et aussi d'un brun rougeâtre plus ou moins foncé. Toutes ont une fluorescence verte. Leur odeur, dont l'intensité est très variable, se rapproche de celle de l'ail. Leur densité oscille de 0,766 à 0,975, avec cette remarque que les pétroles d'Amérique sont plus légers (ils ne dépassent pas 0,905) que les pétroles russes dont la densité ne descend pas au-dessous de 0,845.

La connaissance du coefficient de dilatation a une importance d'autant plus grande qu'il est toujours assez élevé et qu'on doit avoir soin de ne pas trop emplir les récipients contenant le pétrole. Il est représenté en moyenne par le nombre $K = 0,0008$ avec des différences pouvant aller à plus d'une unité de l'ordre des dix-millièmes. Le pouvoir calorifique varie de 8916 à 10180 calories; les huiles russes ont un pouvoir calorifique supérieur à celui des huiles américaines d'une manière générale, et en s'appuyant sur les déterminations de Sainte-Claire Deville. La tension de vapeur est d'autant plus élevée que les huiles naturelles contiennent plus de matières volatiles en dissolution; aussi cette tension est-elle rarement nulle même à 0°. La viscosité est la qualité dont dépend l'application que l'on doit faire d'une huile de pétrole. Est-elle faible, l'huile sera propre à l'éclairage et au chauffage; est-elle forte, elle servira d'huile à graisser. On mesure la viscosité par le temps que met une huile à s'écouler d'un tube de calibre déterminé en comparant les temps relatifs à l'écoulement d'une quantité déterminée de chacune des huiles. L'huile qui sert de terme de comparaison est l'huile de navette (tables de Boverton Redwood).

Propriétés chimiques. — Si nous laissons de côté, pour le moment, les gaz des puits de feu que nous retrouverons plus loin sous le nom de combustibles gazeux, nous pouvons dire que les huiles de pétrole contiennent surtout des carbures saturés auxquels s'ajoutent des carbures éthyléniques, acétyléniques et benzéniques et les produits d'oxydation de nitrification et de sulfuration de ces carbures. L'azote est toujours à l'état de traces, 0,02 à 1,1 pour 100 au plus; on ne sait pas à quel état il se trouve. Cependant Carnegie, à Pittsburg, y a décelé du carbonate d'ammoniaque. Markownikoff a trouvé jusqu'à 5,25 pour 100 d'oxygène dans une huile russe. Sur les lacs de pétrole, on trouve toujours une couche d'asphalte qui renferme jusqu'à 10,54 pour 100 d'oxygène et pourrait bien être un produit d'oxydation des parties liquides du pétrole. Boussingault a décelé deux principes dans l'asphalte: l'un solide, l'asphaltène $C^{20}H^{32}O^3$, et l'autre liquide, c'est le pétrolène $C^{20}H^{32}$ bouillant à 280°. Le soufre paraît être à l'état de combinaisons thiophéniques dans l'huile rectifiée (Friedel et Crafts, Krämer). Nous verrons combien il est difficile

de l'éliminer en totalité. C'est dans l'huile de pétrole de Terra di Lavoro (Italie) qu'Engler a obtenu les plus fortes proportions de pétrolène (1,30 pour 100).

Les carbures saturés constituent presque seuls les éléments hydrocarbonés des pétroles américains. Les carbures cycliques se rencontrent surtout dans les gisements de Bakou.

Les analyses centésimales ont donné (d'après F. Miron, *loc. cit*) :

	C	H	O	Az
Huile de Virginie.	83,2	13,2	3,6	»
— lourde de Pensylvanie.	84,9	13,7	1,4	»
— d'Alsace (Pechelbronn),	85,6	9,6	4,5	0,25
— de Bakou.	87,4	12,5	0,1	»
— de Galicie.	82,2	12,1	5,7	»

En général, quand on distille une huile de pétrole naturelle, on observe une distillation fractionnée qui ne présente rien d'anormal jusqu'à 300°-350°, puis on note une décomposition; c'est le *Cracking* des Américains. Le résidu est formé de goudrons et, si l'on élève davantage la température, on obtient du coke. Les carbures éthyléniques passent avant les acétyléniques que suivent les carbures aromatiques. L'acide sulfurique éclaircit l'huile de pétrole, l'échauffe, et laisse un résidu d'un goudron spécial (goudron acide).

Exploitation de l'huile de pétrole. — On fait des trous dans le sol avec des sondes spéciales jusqu'à ce que la sonde rencontre le contenu liquide des poches pétrolifères. Lorsque les gaz de la poche ne sont pas sous une pression suffisante, on doit pomper l'huile de pétrole pour l'extraire. Cette opération se fait plus souvent en Amérique qu'en Russie où les gaz sont plus abondants et où les poches sont moins éloignées de la surface du sol (200 mètres en Russie, quelquefois 700 mètres en Amérique). Lorsque le forage doit être fait dans un sol perméable, peu incliné et à une faible profondeur, on fait le *forage à la corde* à main d'homme avec un trépan et une curette emmanchés successivement à l'extrémité d'un fléau manœuvré à la main. Pour un forage profond, ou pratiqué dans un terrain dur ou incliné, on fait l'opération à la vapeur avec un matériel plus compliqué. Il faut une machine à vapeur de 10 à 15 chevaux de force.

Une fois le forage fait, on procède au tubage, c'est-à-dire à l'introduction de tubes de bois ou mieux de tôle qui maintiennent les terres qui obtureraient le trou de sonde par leur éboulement. Les tubes sont enfoncés à l'aide d'un mouton. Le prix d'un forage, en y comprenant le tubage, varie de 7500 francs à 22500 francs selon la profondeur du puits, au moins dans les cas qui n'ont rien d'exceptionnel. On dispose des coffrets à soupape aux extrémités des puits.

En Russie, où les gaz sont abondants, il peut arriver qu'on ne puisse régler le départ violent de l'huile et que les gaz s'enflammant au contact

de la moindre flamme occasionnent des incendies fort graves. Dans les cas où l'on doit pomper le pétrole, il arrive un moment où la poche est vidée. On y fait alors le vide afin que le pétrole qui imprègne les terrains voisins vienne s'écouler dans la poche d'où l'on pourra le retirer en le pompant.

Le pétrole retiré contient des matières terreuses. On l'en débarrasse par un dépôt dans des grandes citernes de 10 000 000 de litres de capacité, puis on le charge dans des bateaux-citernes ou des wagons-citernes et on l'expédie au port le plus proche. En Amérique, on envoie directement le pétrole, des bassins de dépôt au port d'embarquement, au moyen de canalisations en métal qu'on appelle *pipe-lines*. Il faut un système de pompes aspirantes et foulantes pour faire cheminer le pétrole dans des canalisations de plusieurs centaines de kilomètres. Les pompes de refoulement travaillent en général à une pression de 100 atmosphères.

Distillation des huiles de pétrole. — Lorsque l'on distille de l'huile de pétrole brute, on obtient des gaz *non condensables* à la température ordinaire, puis de l'*éther de pétrole* passant de 45° à 70°, de l'*essence minérale* de 70 à 120° (servant aux lampes à éponge), de l'*huile lampante* de 150 à 280°, de l'*huile lourde* de 300°-400°. Toutes ces substances sont liquides. La dernière est visqueuse. Elles sont formées, en général, de carbures saturés jusqu'à l'huile lampante qui contient du décane. Au-dessus de 300°, commence à passer la *paraffine* solidifiable en une masse blanche fusible à 55°-65°; puis on recueille des *goudrons*, du *coke de pétrole* et enfin de la *vaseline* si l'on fait la distillation des résidus de pétrole dans certaines conditions sur lesquelles nous reviendrons.

Nous indiquerons rapidement comment on fait la rectification et l'épuration des huiles brutes de pétrole par le procédé américain et par la méthode russe. Une disposition usitée en Amérique est la chaudière à 16 foyers. Une énorme chaudière de 10 mètres de diamètre et de 3^m,53 de hauteur contient le pétrole. Elle est chauffée par 16 foyers afin que la température soit bien également répartie sur la surface de chauffe. Les résidus sont retirés par un trou d'homme placé à la partie inférieure de la chaudière. Pour pouvoir distiller d'une manière continue, on a imaginé des batteries de 18 chaudières de 150 hectolitres de capacité. Le liquide passe de l'une dans l'autre de manière que le résidu de la distillation ne se trouve que dans la dernière. Chaque chaudière communique avec le condenseur. Celui-ci est formé d'une série de serpentins réunis dans une bache en tôle continuellement traversée par de l'eau froide. Les serpentins débouchent dans un collecteur communiquant avec les réservoirs de dépôt. Il faut un serpentin de 550 mètres de long sur 16 centimètres de diamètre pour une chaudière de 100 hectolitres.

Les benzines, c'est-à-dire, les produits de densité inférieure à 70° Baumé et passant au-dessous de 120°, sont rectifiées dans un alambic chauffé à

la vapeur. Le résidu de la distillation est jeté, lorsqu'il est encore chaud, dans une bûche contenant de l'eau froide afin de séparer le coke de la partie liquide qui sera redistillée et divisée en deux parties dont la première (un quart environ) sera traitée pour *huile lourde*, la seconde est appelée *huile de paraffine* et sera employée à la préparation de la paraffine et des huiles de graissage. La paraffine sera séparée après refroidissement des huiles de graissage par expression dans un sac à la presse hydraulique puis décolorée au noir animal et cristallisation dans la benzine à froid.

L'huile lourde est divisée par distillation en quatre produits différents dont les deux premiers retournent à la chaudière à huile brute, le troisième sert à graisser les organes des machines fonctionnant sous faible pression, le quatrième donne un coke.

On purifie tous les produits de distillation de l'huile brute par l'acide sulfurique qui fixe les bases et détruit un peu les composés sulfurés ; puis on lave l'huile à grande eau. On traite ensuite par le carbonate de soude qui enlève les traces d'acide et fixe aussi une certaine quantité de soufre. On agite le mélange d'acide et d'huile au moyen d'un courant d'air comprimé. On soutire alors par la tubulure du bas l'acide et les goudrons acides. Les goudrons acides seront battus plusieurs fois avec de l'eau, puis séparés de l'eau de moins en moins acide et enfin mélangés avec un peu de chaux qui achèvera de les neutraliser et permettra leur emploi comme combustible pour chauffer les chaudières. Pour achever de désulfurer les huiles lourdes déjà traitées par l'acide sulfurique et par le carbonate de soude, on les redistille en présence d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de fer et de cuivre (mélange de Frasch). Il se forme alors des sulfures de ces métaux qui sont transformés de nouveau en oxydes après avoir été broyés, séparés des liquides au filtre-pressé et enfin grillés dans un four.

La méthode russe de traitement des huiles brutes diffère de la méthode américaine en ce qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Cela a pour but d'entraîner plus facilement les parties lourdes qui sont plus abondantes dans les huiles russes et de leur éviter un contact trop long avec la paroi de la chaudière. Les huiles russes donnent, en moyenne, 5 à 10 pour 100 de gazoline et essences légères, 32 à 55 pour 100 d'huile lampante et 10 à 30 pour 100 d'huile lourde. Les produits légers atteignent 15 pour 100 dans les huiles américaines.

La vaseline est un produit de la distillation des huiles brutes obtenues d'une manière un peu spéciale. On peut opérer de deux façons différentes : ou bien on décolore l'huile brute par le noir animal et ensuite on la distille à la vapeur d'eau surchauffée en ne conservant que les parties lourdes, ou bien, on ne décolore par le noir que le résidu de la distillation ordinaire du pétrole et ensuite, on distille ce résidu décoloré au moyen de la vapeur d'eau. Dans les deux cas, on obtient la vaseline brute que l'on décolore encore au noir. Le produit se ramollit à 50° et sa viscosité, 5 fois supérieure à celle de l'eau à 45°, diminue au point d'être comparable à celle de ce liquide à 100°.

HUILE DE SCHISTE

Les schistes bitumineux distillés donnent, comme les pétroles bruts, des gazolines, des huiles lampantes, des huiles lourdes et de la paraffine. Ceci fut découvert par Laurent et l'industrie utilisa cette propriété dès 1830. Les schistes de cette catégorie sont traités à Autun (Saône-et-Loire), à Bruxières-la-Grue (Allier), dans le Doubs et en Écosse (golfe de la Forth, à Boxburn). On en trouve aussi en Allemagne et en Norvège. Le boghead est souvent mêlé au schiste bitumineux. On le vend pour enrichir le gaz et fabriquer le gaz riche.

Si l'on distille le schiste, on recueille des hydrocarbures, une eau ammoniacale qui sera transformée en sulfate d'ammoniaque, sel qui sera vendu, et des gaz permanents. Le résidu est surtout minéral, riche en silice et en alumine, et contenant de la potasse (jusqu'à 4,5 pour 100 quelquefois), du fer (3,5 pour 100) et du carbone (5,65 pour 100). Après exposition à l'air, il peut servir d'engrais. Le goudron, obtenu par la distillation du schiste, renferme des alcaloïdes, des dérivés pyridiques, des phénols et des produits renfermant du soufre. Chesneau a montré que l'on pouvait doubler le rendement en huile et en ammoniaque de la distillation d'un schiste en faisant cette opération en présence d'un excès de vapeur d'eau. L'huile lampante, obtenue par distillation et possédant une densité de 0,870, sert pour l'éclairage des phares.

On distingue parmi les procédés, suivis pour la distillation des schistes, le procédé français et le procédé écossais. La cornue française est un parallélépipède en fonte de 3^m,50 de hauteur sur 1^m,56 et 0^m,40 pour les autres dimensions. Le combustible qui alimente le foyer est formé des gaz permanents provenant de la distillation et du résidu d'une opération précédente.

L'appareil écossais de Yung Bilby est beaucoup plus compliqué. Quatre fours à schiste, entourant un gazogène, sont bloqués dans un même massif en maçonnerie. Les cornues sont en terre réfractaire ou en fer. De la vapeur d'eau surchauffée est introduite dans la masse en distillation. La cornue écossaise est d'un quart plus grande que la cornue française. Le rendement est beaucoup plus grand avec l'appareil écossais. Les huiles écossaises valent le travail nécessaire pour l'extraction de la paraffine; ce n'est pas le cas des huiles françaises.

HUILE DE LIGNITE

Si l'on chauffe, dans un four à cuve, du liquide, de manière à aspirer les produits de la distillation, au moyen d'une tubulure centrale, en consommant comme combustible, d'une part, une partie de lignite, d'autre part, les gaz permanents provenant de la distillation qu'on renvoie dans la partie basse de la cuve, par une petite tubulure latérale, on obtient un certain nombre de produits hydrocarbonés. Ces produits donnent des

huiles lampantes, légères et lourdes, des huiles à graisser, de la créosote, de la poix et du goudron.

Cette exploitation, qui se fait dans quelques usines de France, est surtout une industrie allemande. C'est en Allemagne, à Weissenfels, qu'elle a été créée.

GOUDRON DE HOUILLE

Le goudron de houille est produit dans l'industrie du gaz d'éclairage, dans la préparation du coke destiné à la métallurgie lorsque l'on emploie des appareils permettant de récupérer les produits, dans les fours à cuve servant à la métallurgie lorsqu'ils sont munis de récupérateurs permettant de recueillir les goudrons; ceci se fait surtout en Écosse, et l'on appelle ce goudron le *goudron des hauts-fourneaux*. Enfin, dans les gazogènes (gaz à l'air et gaz à l'eau), on recueille aussi ce qu'on appelle le *goudron des gazogènes*. Ces huiles sont presque noires à cause du noir de fumée dont elles sont imprégnées. Elles ont l'odeur de la créosote et elles renferment des carbures aromatiques, tels que l'anthracène et le naphthalène.

COMBUSTIBLES GAZEUX

GAZ NATURELS

On connaît, depuis la plus haute antiquité, des dégagements de gaz combustibles se produisant spontanément dans certaines régions, telles que les bords de la mer Caspienne où le sol laisse échapper des jets gazeux que l'on peut allumer. En Chine, on a signalé des faits semblables et l'usage que les Chinois en font en canalisant ces gaz et en les brûlant afin de se servir de la chaleur ainsi produite à l'évaporation de l'eau salée. C'est à Bakou que l'on a utilisé depuis longtemps ces gaz naturels, comme combustibles, mais c'est en Amérique que cette industrie a pris le développement le plus considérable.

La première usine américaine qui canalisa ces gaz pour les employer à l'éclairage fut celle de Fredonia, dans l'État de New-York, établie en 1821. L'État de Pensylvanie possédait, en 1892, d'après Weeks, 556 puits (*), avec une canalisation de 8 051 655 pieds, représentant un bénéfice, en dollars, pour le gaz naturel vendu, de 5 311 209^d.

La ville de Pittsburg est entièrement éclairée et chauffée avec les gaz naturels; plusieurs usines métallurgiques leur doivent le combustible nécessaire au chauffage et à la force motrice. D'après T.-S. Hunt, les gaz naturels proviennent de la décomposition de matières organiques accumulées où on les trouve actuellement, et Krämer pense aussi que les hydrocarbures naturels sont identiques avec les produits de la distillation sèche des fossiles végétaux, faite sous l'influence de la chaleur et

(*) J. D. WEEKS et D. T. DAY, *Mineral resources of United States* 1891, Washington, 1892.

sous une certaine pression. L'expérience d'Engler, dont nous avons parlé pour les pétroles liquides, vient encore confirmer les hypothèses précédentes, puisque ce savant a obtenu aussi des gaz hydrocarbonés par la distillation de matières grasses pouvant être contenues dans les mers paléozoïques.

Gayon a montré que le fumier de ferme subit, en vase clos, une putréfaction donnant du formène. Calmette a confirmé et étudié cette fermentation. Tous ces travaux tendent à attribuer aux gaz naturels une *origine organique*.

La formation chimique résultant des travaux de Berthelot et de ceux de Moissan, que nous avons exposée déjà à propos des pétroles liquides, est à rapprocher des expériences de Byassou, qui a montré que le gaz carbonique et l'eau peuvent donner un gaz inflammable peu attaqué par l'acide sulfurique et possédant l'odeur du pétrole (1871). La décomposition du carbure d'aluminium de Moissan, par l'eau, semble être un procédé logique de production des gaz naturels riches en méthane.

La *formation volcanique* admet que les hydrocarbures sont le produit d'une distillation effectuée à une immense profondeur, s'échappant à travers les roches primitives sous l'impulsion d'une commotion volcanique. Cette opinion n'est pas contraire aux explications fournies par les chimistes précédemment cités. Elle n'attire notre attention que sur la possibilité de trouver des gaz hydrocarbonés à une grande distance du point de leur formation.

Les analyses de quelques gaz naturels sont résumées dans le tableau suivant :

PROVENANCE	HYDROGÈNE	MÉTHANE	OLÉFINES	ACIDE CARBONIQUE
Kertsch et Taman (d'après Bunsen).	»	92,24	4,29	3,50
Même provenance	»	97,80	»	2,11
Pensylvanie (d'après Stadler). . . .	6,40	73,44	18,12	0,34 } avec tr. de CO.
Même provenance.	4,79	80,65	4,59	0,35 } avec 26 de CO.

Certains gaz naturels contiennent de l'oxyde de carbone dans la proportion élevée de 3,5 pour 100 (à Pechelbronn), de l'azote et de l'acide sulfhydrique (Ohio et Indiana).

AIR CARBURÉ

On a pensé produire un gaz doué de propriétés utilisables pour les moteurs ou l'éclairage en chargeant l'air de vapeurs hydrocarbonées. Cette industrie est née en Angleterre, en 1834, où Beale fut le premier à

[C. CHABRIÉ.]

la faire connaître. Elle vint en France où elle prospéra depuis 1860 (appareils de Busson-Dumurier, de Montgruel, de Varlond, de Faignot, de Lequeux) et passa aussi en Allemagne. Le point important est d'empêcher l'air d'enlever d'abord, dans le pétrole liquide qu'il traverse, les produits les plus volatils, ce qui aurait pour conséquence de le carburer d'abord beaucoup, puis de moins en moins. On y parvient en faisant arriver le pétrole par petites portions, de manière que l'air se trouve constamment en présence d'une essence de composition relativement constante. Il faut veiller à ce que la proportion des carbures entraînés et la pression du mélange ne soient pas de nature à pouvoir provoquer des explosions.

Certains carburateurs fonctionnent à froid (systèmes Faignot, Coquerel, Mignon et Rouart, Durand, Simplex, etc.), d'autres à chaud (systèmes Ragot, Lequeux, Longuemare, Dorey et G. Chauveau, marque Jupiter, etc.). Dans les uns, l'air est refoulé dans le carburateur par un ventilateur; dans les autres, c'est le carburateur qui aspire l'air. Ces derniers sont surtout ceux employés pour les automobiles (De Dion et Bouton).

On se sert surtout de l'air carburé pour les automobiles, mais on peut l'utiliser pour l'éclairage, car les appareils d'éclairage intensif pouvant fonctionner en plein air par tous les temps, sans mèche ni verre, étaient précieux avant que l'on ait l'éclairage électrique. C'est ce qui explique le succès de la lampe de Douny, de Gand (1856) qui fut perfectionnée par Wallwork et Wells et qui fut connue sous le nom de *lumière Wells*. La puissance de ce bec variait de 1000 à 5600 bougies, suivant la dimension du modèle choisi. Le poids de l'appareil était de 20 à 90 kilogrammes. On emploie comme combustible l'huile de houille, de densité 1000 ou, au besoin, l'huile de schiste ou des pétroles lourds. La consommation est de 3^{litres},500 par 1000 bougies environ.

GAZ RICHÉ

Riché est arrivé à tripler le rendement que l'on obtenait en employant le gaz au bois en faisant traverser aux gaz produits dans la distillation du bois, une colonne de coke de bois provenant d'une distillation précédente et porté au rouge.

Cette opération a été suggérée à Riché par l'observation de ce qui se passe lorsque l'on distille du bois à haute température. Il a vu que les produits volatils venant du centre des morceaux de bois chauffés devant, dans ce cas, traverser la couche superficielle carbonisée, se transformaient en produit de moins en moins complexes, c'est-à-dire en gaz permanents. Il n'est pas nécessaire de purifier par la chaux le gaz Riché, comme on doit le faire pour le gaz au bois. Le pouvoir calorifique est de 5000 calories, la température de combustion de 2000°: il est composé d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de méthane et d'acide carbonique.

Le gaz Riché n'est pas éclairant, mais il est bon pour produire de la

force motrice, pour le chauffage, le soudage et, en général, l'obtention des hautes températures. On peut employer, au lieu du bois, des matières organiques quelconques telles que la tourbe, la tannée, les débris de papier, les entrailles de bœuf, etc. Lorsqu'on emploie le bois, on peut avoir jusqu'à 100 mètres cubes de gaz par 100 kilogrammes de bois. Le prix de revient est de 0 fr. 012 le mètre cube.

GAZ DE GÉNÉRATEURS

On appelle gaz de générateurs des gaz combustibles formés d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'azote et aussi exempts que possible de vapeur d'eau et de gaz carbonique et qui sont obtenus par le passage de l'air d'abord à travers une couche de charbon qui donne du gaz carbonique, de l'eau et de l'azote, puis à travers une autre couche incandescente par laquelle le gaz carbonique est réduit par le charbon en oxyde de carbone(*) et la vapeur d'eau en oxyde de carbone et en hydrogène. En réalité, ces deux couches font partie de la même masse de charbon, mais la première est représentée par la partie inférieure du tas, celle qui est en contact avec la grille, et la seconde, par la partie supérieure, celle que doivent traverser les gaz de la combustion avant de s'échapper.

C'est Aubertot qui utilisa, le premier, les gaz de générateurs lorsqu'il se servit, en 1809, des gaz s'échappant de ses hauts-fourneaux pour forger, puddler, griller les minerais et chauffer les fours à chaux. En 1837, Fabre de La Tour suivit l'exemple d'Aubertot et, le 25 janvier 1834, Ebelmen publia, à l'Institut de France, un mémoire sur le pouvoir calorifique des gaz de combustion incomplète. Puis la question fut surtout étudiée en Allemagne, pour aboutir en 1856-1860 aux travaux de Siemens qui font encore autorité aujourd'hui.

Dans les générateurs Siemens, l'air est introduit ou bien à la pression ordinaire, ou bien par un ventilateur sous pression. Au moyen des fours à récupérateur, Siemens est arrivé à obtenir les plus hautes températures dont la métallurgie ait avantage à se servir, dans les fours à gaz.

Nous ne parlerons pas ici de la théorie de la récupération de la chaleur qui est intimement liée à la question des gaz de générateurs parce qu'elle trouverait plutôt sa place dans les ouvrages consacrés au chauffage obtenu par les appareils employés en métallurgie. Nous dirons seulement que, tandis que dans les premiers gazogènes Siemens, l'oxyde de carbone était produit surtout par la réaction du charbon incandescent et en excès sur l'oxygène de l'air, dans les gazogènes de Boëtius et de Bicheroux, on utilise en même temps la réaction résultant de la réduction du gaz carbonique par le carbone. Il faut pour cela une température bien plus élevée, car cette seconde réaction est endothermique.

(*) Il n'est pas toujours exact de dire que l'oxyde de carbone provient de la réduction du gaz carbonique; cela n'est vrai qu'à une température très élevée, mais le plus souvent l'oxyde de carbone se forme directement par l'action de l'oxygène de l'air sur le carbone incandescent en excès. (Note de l'auteur.)

On peut aussi remplacer la houille par un autre combustible solide, tel que le charbon de bois ou même la tourbe, mais la houille ou l'antracite donnent un meilleur résultat. La composition de ces gaz est dans le cas du coke, et en chiffres ronds, de 65 p. 100 d'azote, de 54 p. 100 d'oxyde de carbone, le reste étant formé d'hydrogène et de gaz carbonique.

GAZ A L'EAU

Au point de vue historique, on peut dire que c'est l'italien Felice Fontana, qui observa le premier, en 1870, la production de l'hydrogène par la réduction de l'eau par le charbon à haute température, que c'est Vere et Crane qui prirent le premier brevet, en 1825, sur l'application comme gaz combustible du gaz ainsi produit et que c'est Jobard de Bruxelles qui fit le premier appareil pour la préparation du gaz à l'eau et pour la carburation. En 1846, Gillard voulut rendre la carburation inutile en portant à l'incandescence une corbeille de platine chauffée par la combustion du gaz à l'eau.

Pour préparer le gaz à l'eau, on peut se servir de deux procédés. Dans le premier, on injecte de la vapeur d'eau dans des cornues contenant du charbon (de l'antracite, par exemple); les cornues sont portées à haute température par un chauffage extérieur. Dans le second procédé, on fait arriver de l'air sur du charbon préalablement chauffé. La combustion s'active et la température atteint très rapidement 1000°. Alors, on injecte de la vapeur d'eau à la place d'air sur le charbon. Il se produit du gaz à l'eau, mais le charbon s'éteindrait si l'introduction de l'eau était continuée parce que la réduction de l'eau par le charbon est une réaction endothermique. On s'arrête lorsque la température s'est abaissée à 600°, puis on injecte de nouveau de l'air jusqu'à ce que la masse soit revenue à 1000°, et on recommence à lancer la vapeur d'eau. Avec deux gazogènes accouplés, on peut s'arranger pour que ces passages alternatifs donnent du gaz à l'eau d'une manière continue. On peut aussi mélanger le gaz à l'eau et le gaz à l'air recueillis d'abord dans deux gazogènes distincts. Le pouvoir calorifique du gaz à l'eau est environ 5 fois supérieur à celui du gaz à l'air.

Le pouvoir calorifique du gaz, s'échappant des hauts-fourneaux, a fourni à divers expérimentateurs les nombres 978, 998, 1000 et 1094 calories. Ces nombres sont à peu près ceux relatifs au pouvoir calorifique du gaz à l'air. Ils sont deux fois et demie à trois fois inférieurs à ceux du gaz à l'eau (*).

C. CHABRIÉ,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

(*) En 1895, les usines de gaz à l'eau produisaient par jour, 680 000 mètres cubes de gaz à l'eau dont 142 000 seulement pour la ville de New-York.

