

N^o D'ORDRE

202

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES,

PAR M. ALFRED RICHE.

I^{re} THÈSE DE CHIMIE. — Recherches sur le tungstène et ses composés.

II^e THÈSE. — Propositions de Physique données par la Faculté.

Soutenues le Vendredi 27 février 1857 devant la Commission d'examen.

MM. DUMAS, *Président.*

DESPRETZ, }
BALARD, } *Examineurs.*

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

Quai des Augustins, 55.

1857.

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

DOYEN	MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie.
PROFESSEURS HONORAIRES.	{ Le baron THENARD. BIOT. PONCELET.
	{ DUMAS..... Chimie. DESPRETZ..... Physique. DELAFOSSÉ..... Minéralogie. BALARD..... Chimie. LEFÉBURE DE FOURCY... Calcul différentiel et intégral. CHASLES..... Géométrie supérieure. LE VERRIER..... Astronomie physique. DUHAMEL..... Algèbre supérieure. CAUCHY..... Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
PROFESSEURS.	{ GEOFFROY-SAINT-HILAIRE. Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie. LAMÉ..... Calcul des probabilités, Physique mathématique. DELAUNAY..... Mécanique physique. PAYER..... Botanique. C. BERNARD..... Physiologie générale. P. DESAINS..... Physique. N..... Géologie. N..... Mécanique.
AGRÉGÉS	{ BERTRAND..... } Sciences mathématiques. J. VIEILLE..... } MASSON..... } Sciences physiques. PELIGOT..... } DUCHARTRE..... } Sciences naturelles.
SECRETÉAIRE	E. PREZ-REYNIER.

A

M. S. Dumas,

Membre de l'Institut,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Homage de Respect et de Reconnaissance.

SON ÉLÈVE,

ALFRED RICHE.

THÈSE DE CHIMIE.

RECHERCHES

sur

LE TUNGSTÈNE ET SES COMPOSÉS,

faites

au laboratoire de la faculté des sciences de Paris ;

par M. ALFRED RICHE.

Il y a quelques années, les chimistes, qui jusque-là avaient fait des composés minéraux une étude presque exclusive, se livrèrent avec ardeur aux recherches de chimie organique. De brillantes découvertes suivies d'applications utiles signalèrent leurs premiers efforts et séduisirent tous les esprits. On se porta avec empressement vers cette partie de la science, et dès lors la chimie minérale fut à peu près abandonnée.

Les choses en étaient là quand M. Dumas, qui avait contribué plus que personne à donner cette impulsion, comprit qu'il était temps de modérer des tendances trop spéciales, et fit sentir tout le fruit que les études minérales retireraient de l'application des procédés de la chimie orga-

nique. Les remarquables travaux qui ont été faits dans ces derniers temps sur les métaux, prouvent surabondamment la justesse de ces vues.

Telles sont les considérations qui m'ont fait entreprendre l'étude d'un métal. Je me suis déterminé pour le tungstène, parce qu'un de ces minerais, le wolfram, existe en abondance en Saxe, en Bohême, en Hongrie et en Auvergne : ce qui, dans le cas d'une application possible, donnerait à mon travail quelque importance pratique; de plus, ces recherches ont peut-être dès à présent une valeur scientifique réelle, car il règne entre les travaux des chimistes qui se sont occupés de cette substance une contradiction et un désaccord qu'on devait tenter de faire cesser, en substituant à des données vagues et incertaines des faits positifs et irrécusables.

Aperçu historique.

Scheele le premier constata en 1780 que dans un minéral nommé *tungsten*, et qui n'est autre que du tungstate de chaux, il existait un acide particulier; Bergmann pensa qu'il devait renfermer un métal. Les frères d'Elhuyart reconnurent que le wolfram contenait un acide semblable à celui que Scheele avait retiré du premier minéral, et que cet acide pouvait fournir un métal qu'ils nommèrent *wolfram* ou *tungstène*, pour en rappeler les deux origines.

En 1791, parut dans les *Annales de Chimie* un Mémoire sous le titre de *Procédé de MM. Ruprecht et Tondy pour réduire les mines de tungstène et de molybdène*. Les auteurs de ce travail préparèrent l'acide tungstique en attaquant le wolfram par l'eau régale, prouvèrent que ce procédé donnait des produits plus purs que celui de MM. d'Elhuyart, qui fondaient le minerai avec un alcali, et obtinrent du tungstène métallique par la réduction de l'acide tungstique au contact du charbon. Il est curieux de lire les précautions dont ils s'entourèrent pour assurer le

résultat de la désoxydation ; le mélange intime d'acide tungstique et de charbon placé dans un creuset de charbon, enfermé dans un creuset d'or protégé lui-même par un creuset de Hesse, était chauffé pendant cinq quarts d'heure dans un violent feu de forge.

Quelques essais furent entrepris successivement par Vauquelin, Hattchett et Bucholz. Sir H. Davy observa la réaction du chlore sur le tungstène ; il constata qu'elle était accompagnée d'une vive incandescence et qu'il se produisait une substance blanche, décomposable par l'action de l'eau en acide chlorhydrique et en acide tungstique.

Berzelius fit d'importantes recherches sur la composition des minerais de tungstène, sur son oxyde et ses sulfures, sur la capacité de saturation de l'acide tungstique et la composition des tungstates.

En 1825 parut dans les *Annales de Chimie et de Physique* un travail de M. Wöhler où il annonça l'existence de trois chlorures de tungstène et d'une combinaison remarquable formée par ce métal avec l'oxyde de sodium.

M. Malaguti publia en 1835 dans le même recueil un Mémoire très-intéressant sur quelques composés de tungstène ; il y démontra l'existence d'un oxyde intermédiaire entre le bioxyde de tungstène et l'acide tungstique, et établit la véritable constitution du produit obtenu par M. Wöhler en faisant réagir l'hydrogène sur le bitungstate de soude.

Ce travail m'a été d'un grand secours, et j'y ai puisé d'excellents renseignements. Toutes les analyses qui y sont données ont été faites avec les soins les plus scrupuleux et sont d'une exactitude parfaite.

Enfin les derniers travaux sur l'acide tungstique et les tungstates sont dus à MM. Margueritte et Persoz et à Laurent.

M. Margueritte montra que les tungstates pouvaient dans certaines conditions dissoudre une nouvelle quantité d'acide tungstique. Mais, comme plus le sel devenait acide, plus

il devenait soluble, contrairement à ce qui se passe à l'ordinaire, et comme d'ailleurs les acides minéraux n'en précipitaient plus l'acide tungstique, il fut amené à penser qu'il y avait dans ces sels divers hydrates d'acide tungstique et que l'eau y jouait le rôle de base. C'est donc lui qui le premier prépara les sels contenant un hydrate soluble.

Laurent mit hors de doute la vérité des faits avancés par M. Margueritte, et M. Persoz, en indiquant un mode particulier de préparation de quelques tungstates et d'un hydrate tungstique soluble, vint corroborer les idées de ces deux chimistes.

Préparation du tungstène.

On a proposé plusieurs moyens de préparation du tungstène ; le plus ancien et le plus simple consiste dans la réduction de l'acide tungstique par le charbon. Il exige une température très-élevée et très-longtemps soutenue ; le mélange de l'acide et du charbon pour être intime demande une longue manipulation, à raison de la grande différence entre les densités des deux substances ; il ne donne que le cinquième du métal que l'on doit obtenir, soit parce que la réaction entre ces deux corps solides reste toujours incomplète, soit parce que dans les lavages et la séparation du charbon on entraîne beaucoup de tungstène. Enfin ce métal n'est jamais pur ; il reste toujours allié avec une partie du charbon employé.

Klaproth a indiqué un procédé qui consiste à traiter une dissolution de tungstate d'ammoniaque par le zinc ; j'ai répété cette expérience plusieurs fois, mais toujours en vain. Le zinc ne réduit nullement le tungstène du tungstate d'ammoniaque (même après un contact prolongé durant quinze jours et une agitation fréquente), et la liqueur, loin de déposer une poudre noire ou brune, reste parfaitement limpide.

Le seul mode de préparation qui me paraisse devoir être

employé est la réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène.

- Si on dirige ce gaz sec dans un tube de porcelaine luté contenant de l'acide tungstique, et qu'on chauffe au rouge pendant deux heures au moins, on obtient une matière qui ne contient plus d'oxygène et qui constitue le métal à l'état de pureté, si l'acide tungstique a été préparé avec les soins convenables.

L'hydrogène n'était pas desséché par de l'acide sulfurique, comme on le fait souvent à tort dans les laboratoires, car il se forme toujours dans ce cas une certaine quantité d'acide sulfureux, mais au moyen de deux flacons remplis de chaux sodée réduite en menus fragments. C'est une erreur de croire, comme on l'a dit, que la température n'ait pas besoin d'excéder celle que les vases de verre peuvent supporter: elle doit au contraire être fort élevée, sans quoi le tungstène produit renferme toujours une certaine quantité d'oxydes inférieurs et ne se présente pas avec la teinte grise et l'aspect cristallin qui le caractérisent à l'état de pureté. Si la température a été moins élevée, si par exemple on a fait l'opération dans un tube en verre, on obtient une poudre brune qui est le bioxyde de tungstène, impur ou une matière de couleur noirâtre qui est un oxyde inférieur. J'ai constaté plusieurs fois que la substance préparée dans ces conditions renfermait de l'oxygène, car, en la chauffant au rouge vif, il s'en dégageait de nouveau de l'eau, tandis qu'à une température inférieure l'hydrogène passait tout à fait sec.

On a recommandé une modification à ce procédé, qui consiste à remplacer l'acide tungstique par le bitungstate de potasse, c'est-à-dire par une dissolution d'acide tungstique dans le tungstate de potasse; il y a bien un avantage: la réduction est plus facile, ce qui tient, comme on l'a dit, à ce que le sel neutre agit à la manière d'un flux; cependant je ne pense pas qu'on doive se servir de ce mode d'opérer, et

cela pour plusieurs raisons. Sous l'influence de la chaleur le bitungstate fondu entre en ébullition et est projeté au dehors de la nacelle qui le contient ; il coule alors dans le tube, le casse assez souvent, et si cet accident n'arrive pas, la nacelle reste attachée au tube qu'il faut briser pour en retirer le tungstène ; de plus, ce métal est incrusté dans les parois à la faveur de la matière fusible qui résulte de l'action du tungstate de potasse sur la couverture de la porcelaine, et on en perd ainsi une portion considérable ; enfin, quand on est parvenu à grand-peine à retirer la matière, il faut la laver longtemps, car elle est souillée par l'excès de tungstate de potasse qui, agrégé sous l'influence de la chaleur, ne se dissout plus qu'avec lenteur ; de telle façon qu'on n'obtient en définitive qu'une faible quantité d'une matière non cristalline et tout à fait dépourvue d'éclat métallique.

Il est un dernier moyen que j'ai dû essayer, c'est celui qui naguère a si bien réussi à MM. Wöhler et H. Deville, et qui a pour base l'action du chlorure de tungstène sur le sodium.

Je commençai par me procurer la matière rouge connue sous le nom de chlorure de tungstène, et je la dirigeai en vapeur sur du sodium chauffé dans un tube en verre rempli de gaz hydrogène.

La réaction eut lieu ; une matière métallique brillante se déposa sur les parois du tube, mais en très-faible proportion, tandis qu'une grande quantité d'eau se dégagait malgré les précautions multipliées prises pour dessécher l'hydrogène : c'est ce fait qui m'amena à penser que le prétendu chlorure n'était qu'un oxychlorure, fait sur lequel j'aurai à revenir bientôt. Je m'occupai alors de préparer un véritable chlorure de tungstène, et quand j'eus atteint ce but, je dirigeai le chlorure pur sur du sodium chauffé ; je n'obtins encore que de très-petites quantités d'une matière déposée en couche brillante sur les parois du tube, mais il

se forma une poudre brune abondante que je purifiai par des lavages. C'est du tungstène pur, mais qui n'a pas l'éclat du métal réduit au moyen de l'hydrogène, et ne présente aucune texture cristalline. Il est au tungstène préparé par l'acide tungstique ce que le silicium et le bore pulvérulents sont au silicium et au bore cristallisés.

Équivalent du tungstène.

Suivant quelques auteurs, l'équivalent du tungstène serait représenté par 96, et suivant d'autres par 92 : j'avais tout lieu de croire, *à priori*, que ce dernier nombre était encore trop élevé ; c'est pourquoi j'ai fait quelques expériences dans le but de le vérifier, et mes essais montrent que ce chiffre doit être réduit de 92 à 87.

Cette différence entre les résultats antérieurs et les miens s'explique aisément, car on se servait d'acide tungstique préparé au moyen du carbonate de soude qui retient toujours des traces d'alcali et on chauffait fort peu le tube où s'opérait la réduction ; et nous avons vu que dans cette circonstance la désoxydation n'était jamais complète. Ces deux causes d'erreur concouraient dans le même sens à fausser l'analyse en augmentant le chiffre trouvé pour équivalent du métal.

Quant à moi, j'ai employé de l'acide tungstique préparé directement par l'action de l'eau régale sur le wolfram ; cet acide lavé, saturé par l'ammoniaque, a donné un tungstate parfaitement cristallisé dont on a rejeté l'eau mère ; le sel a été calciné après une nouvelle cristallisation, et c'est l'acide tungstique résultant qu'on a employé d'abord pour déterminer l'équivalent.

J'ai voulu vérifier ces résultats avec un acide tungstique préparé différemment, afin de me mettre à l'abri de toute erreur, et j'ai donné la préférence à l'acide précipité par l'eau de l'oxychlorure de tungstène. A cet effet, j'ai fait passer un courant de chlore sur l'acide tungstique, et j'ai traité

par l'eau le chlorure résultant; l'acide tungstique formé s'est déposé dans un vase à précipité et a été lavé tant que l'eau a passé acide. Après quoi il a été calciné et employé.

Je me suis toujours basé sur la réduction par l'hydrogène de l'acide tungstique dont la formule TuO^3 est généralement admise.

L'hydrogène lavé dans l'eau, desséché par son passage à travers une solution de potasse à 45 degrés et de la chaux sodée concassée en menus fragments, traversait un tube chauffé au rouge rempli de cuivre pur (dans le but de fixer l'oxygène entraîné et de détruire les composés volatils que l'hydrogène forme avec le charbon et l'arsenic). De là, le gaz, après s'être desséché une dernière fois, se rendait dans un tube de porcelaine qu'on chauffait au rouge, après y avoir introduit des nacelles renfermant un poids connu d'acide tungstique.

Voici les nombres de mes cinq déterminations :

1°. Acide retiré du tungstate d'ammoniaque calciné.

I. 0^{gr},278 d'acide tungstique ont donné 0,218 de tungstène métallique.

II. 1^{gr},340 d'acide tungstique ont fourni 1,051 de tungstène.

2°. Acide retiré du chlorure.

III. 1^{gr},280 d'acide tungstique ont produit 1,004 de tungstène.

IV. 0^{gr},289 ont donné 0,227 de tungstène.

V. 0^{gr},578 d'acide tungstique ont produit 0,452 de tungstène.

Si nous rapportons à 3 × 8 d'oxygène les quantités de tungstène trouvées dans ces cinq analyses, nous arrivons aux nombres suivants :

I.	Tu.....	87,20
II.	Tu.....	87,87
III.	Tu.....	86,89
IV.	Tu.....	86,09
V.	Tu.....	87,30

J'ai admis pour équivalent du tungstène le nombre 87, moyenne de mes analyses. Je ne donne pas ce chiffre comme définitif, car il s'agit d'un équivalent élevé, mais comme se rapprochant plus de la vérité que ceux qu'on avait admis jusqu'ici.

Si j'ai agi sur des poids de matière très-faibles, c'est qu'en employant des quantités plus fortes la réduction eût été incomplète.

Propriétés du tungstène.

Le tungstène obtenu par l'action de l'acide tungstique sur l'hydrogène est en petits grains cristallins très-nets, isolés les uns des autres, brillants, susceptibles de prendre un beau poli par le frottement et rayant le verre avec facilité.

Placé dans un feu de forge assez violent pour que les creusets qui le contiennent soient déformés, il reste à l'état solide, et si je suis parvenu à le fondre, c'est grâce à M. Despretz; ce savant professeur a bien voulu, non-seulement me prêter le concours de ses lumières durant ces longues recherches, mais encore mettre à ma disposition la puissante pile de la Faculté des Sciences. Il m'a fallu pour fondre le tungstène 200 éléments Bunsen ordinaires; dans ces conditions une portion très-notable du métal s'oxyde et donne une flamme bleu-verdâtre qui, projetée dans l'obscurité sur un écran blanc, présente de très-belles teintes se rapprochant de celles que donne le zinc dans les mêmes circonstances. Il fond pareillement et très-vite à la chaleur produite par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène; mais là encore la majeure partie du métal s'oxyde et disparaît en fumées d'acide tungstique. Je pensai alors, pour éviter cette perte, à me servir de creusets en charbon; mais on tombe alors d'un écueil dans un autre, car le métal se carbure et devient cassant. Le creuset en chaux ou en alumine n'est pas préférable: au contraire, car outre la perte due à l'oxydation, il s'en fait une autre plus grande

par suite de la combinaison de l'acide tungstique à la chaux ou à l'alumine.

La densité de ce métal fondu est de 17,2.

Je pensai à me servir, pour le rendre cohérent, des procédés employés à la fabrication des objets en platine. N'ayant pu en obtenir un cylindre par la compression, et craignant que l'insuccès eût pour principale cause mon peu d'habitude dans cette sorte de travail, j'eus recours à M. Chapuis, fabricant de platine, qui ne négligea rien pour conduire l'expérience à bonne fin ; son habileté bien connue fut en défaut et ses essais aussi infructueux que ceux que j'avais tentés moi-même. Le métal s'oxydant à une température élevée, il faut d'abord le chauffer à l'abri de l'air, ce qui rend l'opération d'une exécution difficile. On parvient, il est vrai, à l'agglomérer sous une pression assez faible ; mais quand la compression est plus énergique, il se brise, et on ne peut l'amincir et en façonner un disque ou une lame.

L'oxygène sec, l'oxygène humide, sont sans action sur lui à la température ordinaire, même après un contact de huit mois ; mais à une température rouge, il brûle et donne par la combustion de l'acide tungstique parfaitement débarrassé d'oxydes inférieurs ; à l'air, la chaleur doit être plus forte, mais le résultat est le même.

Le soufre en fusion n'exerce pas sur lui une action rapide ; en effet, j'ai fait tomber ce métal dans un matras en verre contenant du soufre bouillant, et je n'ai constaté aucun phénomène de lumière et de chaleur : les grains cristallins de tungstène se promenaient inattaqués dans le soufre liquide, et ce n'est qu'au bout de quelque temps que la sulfuration s'est opérée.

Il ne brûle pas dans le chlore sec à la température ordinaire, mais la chaleur nécessaire à la combinaison de ces deux corps est bien moindre que celle qu'exige l'oxygène pour réagir sur lui. L'attaque a lieu vers 250 ou 300 degrés ;

si l'air et l'humidité sont soigneusement expulsés de l'appareil, il se forme du chlorure de tungstène $Tu Cl^3$; s'il reste un peu d'oxygène ou de vapeur d'eau, c'est de l'oxychlorure rouge $Tu Cl^2 O$, de l'oxychlorure jaune, $Tu Cl O^3$, ou même de l'acide tungstique $Tu O^3$ qui prennent naissance. La réaction de ces deux corps est accompagnée d'un éclat très-vif et d'une forte explosion, si l'on agit sur une quantité de matière un peu considérable.

Le brôme produit dans des circonstances identiques des corps correspondants, c'est-à-dire un brômure, quand on se place à l'abri de l'air, ou des oxybrômures au contact de cet agent.

L'iode se combinera encore au tungstène; mais ici, comme toujours, l'affinité déjà décroissante du chlore au brôme est devenue tellement faible, qu'il est nécessaire de recourir à des vases supportant des températures élevées et que les composés iodés ne se produisent qu'en faible quantité.

J'ai dit à propos de la préparation du tungstène que le charbon s'y unissait assez facilement pour qu'on ne pût faire usage de creusets en plombagine lorsqu'on doit fondre ce métal; j'ai constaté en effet la présence du charbon dans des grains de tungstène fondus dans du charbon; ils se brisent au reste avec beaucoup plus de facilité que ceux qui avaient été fondus dans les creusets en alumine mis à ma disposition par M. Deville.

L'eau bouillie ou aérée, distillée ou ordinaire, ne paraît pas l'attaquer, même au bout de plusieurs mois; on peut remarquer seulement que le métal s'est légèrement terni à la surface, mais il n'y a pas traces d'oxyde bleu formées. Quand on fait passer de l'eau sur ce métal chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il est très-rapidement oxydé, et il se forme une matière verdâtre, mélange d'acide tungstique et d'oxyde bleu de tungstène.

Si l'on remplace l'eau pure par une eau faiblement alcalisée, le métal, au lieu de se ternir, reste parfaitement

transparent, et à la longue on constate qu'une très-faible quantité de tungstène est entrée en dissolution. Cette action, si lente dans ces conditions, devient assez rapide si l'on emploie une dissolution de potasse concentrée et bouillante, et il se forme bientôt du tungstate de potasse en proportion considérable. J'ai cherché maintes fois à recueillir l'hydrogène produit dans cette circonstance et je n'ai jamais pu y parvenir, mécompte qui m'avait au reste toujours frappé, lorsque dans les cours il s'agissait de prouver que l'étain et l'antimoine décomposent l'eau en présence des alcalis.

L'acide azotique chauffé change ce métal en acide tungstique; cette action n'est terminée qu'après quelques jours, tandis qu'elle s'accomplit immédiatement avec de l'eau régale. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne réagissent sur lui qu'avec lenteur; il y a cependant attaque, car la coloration bleue de la liqueur devient bientôt manifeste.

Le sulfure de carbone dirigé en vapeurs sur le tungstène l'attaque faiblement, et donne naissance à une poudre noire qui est du bisulfure de tungstène TuS^2 .

Si on chauffe du tungstène dans un tube en verre vert scellé à la lampe avec de l'iodure d'éthyle, et que la température soit la plus élevée que puisse donner un bain d'huile, il y a une légère altération du métal, car des flocons d'oxy-iodure naissent dans le liquide; mais la réaction a été si peu sensible, même au bout de trois jours de contact, que j'ai dû renoncer à poursuivre l'expérience.

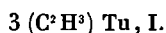
Quand on remplace l'iodure d'éthyle par de l'iodure de méthyle, et qu'on emploie au lieu du tungstène cristallisé le tungstène pulvérulent, obtenu à une plus basse température par la réaction du sodium sur le chlorure de tungstène, le résultat est plus net; le liquide distillé donne, outre l'iodure de méthyle employé en excès, une substance visqueuse bouillant à une température élevée. Si on l'agite avec deux fois son volume d'alcool étheré un peu chaud, il reste une huile indissoute qui se précipite au fond; l'alcool abandonné

(17)

à l'évaporation spontanée laisse déposer une substance fusible vers 110 degrés, et cristallisée en aiguilles qui se groupent en rosaces ou en étoiles. Cette substance est insoluble dans l'eau, se dissout assez bien dans l'alcool et mieux encore dans l'éther.

Les acides la décomposent en mettant de l'iode en liberté; chauffée sur une lame de platine, elle fond, se réunit en gouttes oléagineuses et brûle en développant des vapeurs d'iode.

Les analyses de ce corps conduisent à la formule



En effet,

I. 0^{gr},2705 de cette matière séchée sur de la chaux ont donné 0,355 d'acide carbonique et 0,225 d'eau.

II. 0^{gr},354 d'un autre échantillon ont donné 0,172 d'iode.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.
Carbone.	13,730	»
Hydrogène.	3,545	»
Oxygène.	»	»
Iode.	»	48,58
Tungstène.	»	»

Et la formule citée plus haut donne les résultats suivants :

C ^e	36	13,956
H ^e	9	3,491
Tu.	87	33,716
I.	126	48,837
	<hr/>	<hr/>
	258	100,100

Si l'on fait réagir sur cet iodure le sulfate d'argent, il se forme un précipité jaune d'iodure d'argent, et la liqueur filtrée abandonne, après évaporation dans le vide, des cristaux très-déliquescents qui se décomposent vers 200 degrés, sont

peu solubles dans l'éther, mais se dissolvent avec facilité dans l'alcool à 40 degrés.

Une double décomposition semblable a lieu avec le nitrate d'argent, et il se forme un nitrate plus déliquescent encore que le sulfate, qui reste toujours à l'état d'une pâte visqueuse et gluante. Ces deux sels s'obtiennent pareillement en dissolvant l'oxyde dans l'acide nitrique ou dans l'acide sulfurique.

On prépare le chlorure correspondant à l'iodure en saturant l'oxyde par l'acide chlorhydrique concentré, mais on peut de préférence décomposer l'iodure par une solution chaude de bichlorure de mercure; le liquide, débarrassé par le filtre de l'iodure de mercure précipité, donne par évaporation de petits cristaux grenus de chlorure qu'on purifie par un traitement à l'alcool concentré.

Chlorures de tungstène.

On a admis jusqu'à présent l'existence de trois chlorures; l'un, de couleur jaune, s'obtenait en chauffant de l'oxyde de tungstène noir dans le chlore et était nommé le trichlorure de tungstène $Tu Cl^3$; un deuxième, rouge cinabre, qui se formait par la réaction du tungstène métallique sur le chlore, avait pour formule $Tu Cl^2$; enfin on en connaissait un troisième, d'un très-beau rouge, dont la composition était indéterminée.

Il existe en effet trois composés renfermant du chlore et du tungstène, mais deux d'entre eux sont des oxychlorures analogues à l'acide chlorochromique.

Le chlorure n'est pas rouge, mais il présente une teinte de bronze un peu violette; il doit être représenté par la formule



Ce composé n'avait jamais été isolé; on lui donnait naissance, il est vrai, quand on chauffait le tungstène dans le

chlore; mais comme on ne se mettait qu'imparfaitement à l'abri de l'humidité, il se changeait partiellement en oxychlorure rouge, ce qui a fait supposer qu'il avait la teinte du cinabre. Les analyses de ce corps en partie décomposé devaient nécessairement conduire à une formule inexacte, indiquer moins de chlore qu'il n'en contient réellement et par suite conduire vers la formule

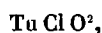


L'un des oxychlorures est rouge et a une composition représentée par le symbole



C'est la substance dont on ignorait la constitution.

L'autre oxychlorure, qui a pour formule



était connu sous le nom de *perchlorure de tungstène*, et on lui assignait, sans en avoir fait l'analyse, la formule



En résumé, nous rencontrons ici une série aussi simple que régulière de corps offrant le même arrangement moléculaire; dans l'un pris, pour type, il y a trois molécules de chlore auxquelles peuvent se substituer une, deux ou trois molécules d'oxygène.

Ces quatre corps sont :

Le chlorure gris.	Tu Cl ³ ;
L'oxychlorure rouge.	Tu Cl ² O;
L'oxychlorure jaune.	Tu Cl O ² ;
L'acide tungstique.	Tu O ³ .

Ce groupe est très-stable. Nous verrons plus tard, en effet, qu'on n'obtient que par des moyens détournés les oxydes inférieurs à l'acide tungstique et que leur conservation présente beaucoup de difficultés. Il n'est pas plus aisé de faire

des chlorures de tungstène moins chlorurés que $Tu Cl^3$, et, si je suis parvenu à en obtenir un, ce n'est qu'à grand'peine qu'il m'a été possible d'en préparer de très-petites quantités.

Chlorure de tungstène.

Quand on dirige un courant de chlore sec sur du tungstène métallique porté à une température élevée, sans prendre de précautions particulières, il se dépose à la partie extrême du tube de porcelaine où a lieu la réaction, une masse rouge à l'extérieur, qui a cristallisé après fusion ou après volatilisation. Si on en brise les fragments, on remarque qu'au centre ils présentent d'abord une teinte bronzée qui bientôt passe au violet, puis au rouge pour devenir jaune et garder ensuite indéfiniment cette couleur; dans ces conditions, on a successivement donné naissance aux quatre combinaisons citées plus haut.

Si l'on veut obtenir la première à l'état de pureté, il faut prendre un ensemble de précautions que je vais décrire.

On commence par faire passer un courant d'hydrogène sec dans un tube en porcelaine d'assez fort calibre renfermant 100 grammes environ de tungstène dans la moitié la plus proche du flacon où se prépare le gaz.

Le tube devant être chauffé au coke est luté avec de la terre à four, et placé dans un fourneau à réverbère; le gaz est desséché au moyen de plusieurs flacons de chaux sodée et le tube porté au rouge jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'eau. A ce moment, on retire le feu, après avoir adapté à l'extrémité de l'appareil un tube desséchant pour éviter la rentrée de l'humidité. Lorsque le fourneau est tout à fait froid, on substitue au dégagement d'hydrogène un dégagement de chlore parfaitement sec et on chauffe légèrement la partie du tube en porcelaine où est le métal. La température atteint à peine le rouge sombre, qu'un bruit produit par l'énergie de la réaction se fait entendre et

qu'une fumée abondante de chlorure se dégage. On pousse alors le chlore avec vivacité, et la réaction se continue jusqu'à ce que tout le métal soit attaqué ou jusqu'à ce que le chlorure formé obstrue l'appareil. On retire aussi vivement que possible la matière, à l'aide d'un agitateur en verre, et on le place dans un flacon desséché avec le plus grand soin.

Le chlorure ainsi obtenu est toujours cristallisé, mais il se présente sous deux formes particulières; ce qui tient à la façon dont la cristallisation s'est opérée. La majeure partie du produit est réunie en un anneau dur et épais qui s'est solidifié après fusion et est formé de lames aplaties; mais une faible portion de matière fondue a été sublimée pendant la réaction loin de la partie chauffée, et est devenue solide sans passer par l'état liquide.

Ces cristaux sont de fines aiguilles bronzées que le contact de l'air fait passer au violet lorsqu'on les transvase du tube où la réaction a eu lieu, dans les flacons où on veut les conserver.

Quant à la partie compacte qui représente les $\frac{2}{10}$ en poids du produit, elle prend aussi cette teinte violette à la surface; mais si on casse les fragments, on trouve que le centre possède la couleur bronzée de cette substance à l'état de pureté.

Si on la réduit en poudre et qu'on l'abandonne à l'air, elle bleuit bientôt, et au bout d'un quart d'heure elle est entièrement changée en oxyde bleu.

Quand on en projette un fragment dans l'eau, il se produit un léger sifflement; la liqueur se colore en bleu, mais la matière, très-agrégée par la fusion, ne se réduit en poudre qu'avec lenteur et ne prend pas la teinte jaune qui appartient à l'acide tungstique: c'est cette formation d'oxyde bleu qui avait probablement fait donner à ce chlorure la formule



Il était en effet naturel de supposer que, puisque l'action de l'eau donnait un oxyde inférieur à l'acide tungstique, le

chlorure renfermait moins de chlore que l'acide tungstique ne renfermait d'oxygène.

Les analyses montrent cependant que ce corps a pour formule



et rien ne sera plus facile à comprendre que cette formation d'un oxyde inférieur, quand nous verrons que les corps les moins réducteurs et à plus forte raison l'hydrogène (qui se trouve à l'état naissant dans la liqueur) font passer l'acide tungstique à l'état de bioxyde. C'est même le seul procédé qu'on puisse employer pour préparer cet oxyde.

Ce chlorure, chauffé dans un tube étroit, fond en un liquide noir et se sublime brusquement presque au même instant, ce qui ne permet pas de prendre avec facilité son point de fusion et de déterminer le degré de chaleur nécessaire pour le volatiliser, d'autant plus qu'il s'altère très-vite durant ces manipulations.

Cependant j'ai fixé son point de fusion en me servant de tubes très-étroits en verre, où j'introduisais par aspiration une certaine quantité de la matière fondue; par ce moyen l'air n'agissait que sur une tranche très-mince de chlorure, et ne l'altérait pas sensiblement. Ces tubes étaient chauffés au bain d'huile.

Voici les résultats de deux expériences :

I. Point de fusion	183°,0
Point de solidification	181°,0
II. Point de fusion	183°,4
Point de solidification	180°,0

Si on le chauffe à l'air, il fond et s'oxyde aussitôt avec violence en répandant d'épaisses fumées.

Ce chlorure est formé de :

1 équivalent de tungstène Tu	87	44,62
3 équivalents de chlore Cl ³	108	55,38
	<hr/>	<hr/>
	195	100,00

En effet :

I. 0^{gr},915 de matière employée ont donné 0,516 d'acide tungstique et 2,021 de chlorure d'argent ou 0,505 de chlore.

II. 1^{gr},492 de matière employée ont donné 0,858 d'acide tungstique et 3,273 de chlorure d'argent ou 0,819 de chlore.

III. 0^{gr},561 de matière ont donné 0,327 d'acide tungstique.

Ce qui correspond à :

	I.	II.	III.
Cl.	55,18	54,89	»
Tu.	<u>44,15</u>	<u>45,04</u>	<u>44,20</u>
	98,79	99,93	

Bichlorure de tungstène.

Ce corps s'obtient en très-petite quantité quand on dirige un courant d'hydrogène sec sur le chlorure précédent placé dans un tube en verre. On chauffe très-peu, afin de ne pas volatiliser le trichlorure, et on s'arrête quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Il reste un produit brun-noirâtre se décomposant par l'eau en donnant naissance à du bioxyde de tungstène. Ce corps doit avoir pour composition :



Il est fort difficile de rester dans les limites restreintes de température où se produit ce corps : en effet, si on chauffe trop peu, la réaction ne se déclare pas ; si au contraire la température est trop élevée, le trichlorure se volatilise et le bichlorure est souillé par du tungstène métallique qui recouvre le tube d'un bel anneau miroitant.

Oxychlorures.

Si on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'acide tungstique et de charbon, on obtient l'oxychlorure rouge $\text{Tu Cl}^2 \text{O}$ mêlé d'un peu d'oxychlorure Tu Cl O^2 . Pour en préparer de grandes quantités, on calcine à l'abri du

contact de l'air un mélange de deux parties d'acide tungstique et d'une partie de charbon, et on place la matière ainsi privée d'eau dans une cornue en grès bitubulée et lutée avec soin ; il est inutile de faire des boulettes avec de l'huile : l'opération réussit parfaitement avec la poudre des deux substances.

On chauffe modérément la cornue dans la tubulure verticale de laquelle arrive un courant rapide de chlore sec, et quand l'eau provenant de l'appareil cesse de se dégager, on adapte le récipient à l'autre tubulure.

Ce récipient doit être vaste, car le chlorure se produit en abondance et sous forme de flocons très-légers ; il doit en outre présenter peu de contact avec l'air, car la matière est des plus altérables.

Pour atteindre ce double but, je me sers d'une grande cloche terminée à ses deux extrémités par des ouvertures assez étroites ; l'une d'elles s'applique sur le col de la cornue auquel on la fixe par du lut terreux, et l'autre est mise en communication avec un tube dessiccateur qui empêche le retour d'air humide dans la cloche. Quand celle-ci est remplie ou que le chlorure cesse de se dégager, on détache le lut et on appuie l'ouverture de la cloche sur celle d'un flacon desséché avec le plus grand soin : il suffit alors de donner quelques secousses pour que la matière tombe. On évite par ce moyen, autant qu'il est possible, le contact de l'air, qui fait passer très-rapidement la couleur rouge du produit à la couleur jaune du second oxychlorure ou de l'acide tungstique.

Cependant il s'est toujours formé un peu de ces deux dernières substances ; pour les séparer, on place le mélange impur à la partie antérieure d'un tube en verre blanc assez large, soutenu par une grille en tôle, et on y dirige un courant d'acide carbonique sec.

Il suffit alors d'en approcher quelques charbons pour sublimer l'oxychlorure rouge qui est très-volatil. En chauffant

un peu plus, l'oxychlorure blanc se volatilise à son tour. Enfin l'acide tungstique reste seul dans la partie chauffée, de sorte qu'en très-peu de temps on peut isoler dans trois parties du tube ces trois produits et les mettre à part.

Sous l'influence de cette douce chaleur, les oxychlorures se sont sublimés avec lenteur et se présentent parfaitement cristallisés.

L'oxychlorure rouge est en longues aiguilles du plus bel éclat, et l'autre en petites plaques très-distinctes de couleur jaune-citron.

L'oxychlorure rouge laissé à l'air s'altère bien plus rapidement que le chlorure, devient aussitôt jaune et s'entoure de gouttelettes humides dues à la formation de l'acide chlorhydrique. Jeté dans l'eau, il s'y délite instantanément en produisant un sifflement aigu, et il se précipite une poudre très-ténue qui est de l'acide tungstique. Cette action si énergique tient au peu d'agrégation de cette substance formée par sublimation et non par fusion comme le chlorure.

Ce corps fond à 199 degrés et se solidifie à 197°,5 ; la température à laquelle il se volatilise est très-voisine de celle de sa fusion.

Pour en faire l'analyse, j'ai eu recours à l'action décomposante de l'eau.

I. 0^{gr},925 de cet oxychlorure ont donné 0,665 d'acide tungstique.

II. 0^{gr},394 de cet oxychlorure ont donné 0,264 d'acide tungstique.

III. 0^{gr},788 de cet oxychlorure ont donné 0,509 d'acide tungstique et 1,352 AgCl ou 0,338 de chlore.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

	I.	II.	III.
Tu.	53,82	52,58	50,51
Cl.	»	»	42,91

Et l'oxychlorure de tungstène $Tu Cl^2 O$ est formé de :

1 éq. de tungstène Tu...	87	52,09
2 éq. de chlore Cl^2	72	43,11
1 éq. d'oxygène O.....	8	4,80
	<u>167</u>	<u>100,00</u>

Ces analyses sont fort délicates, parce que la matière s'altère avec tant de rapidité pendant les pesées, qu'il est impossible d'agir sur la substance à l'état de pureté.

Son mode de décomposition en présence de l'eau et l'action de l'hydrogène sur elle (il se produit de l'eau) prouvent surabondamment qu'elle renferme de l'oxygène, et toute autre formule donne des nombres très-éloignés de ceux que j'ai obtenus.

Le second oxychlorure qui prend naissance dans la réaction précédente se forme presque seul lorsqu'on fait passer le chlore non plus sur un mélange d'acide tungstique et de charbon, mais sur de l'acide tungstique seul. L'appareil est le même au reste, et le mode de rectification identique.

Ce corps est jaune-citron, cristallisé en petites plaques très-minces, décomposable avec lenteur au contact de l'eau et sans produire de bruit appréciable. Il fond et se volatilise à une température plus élevée que le précédent : propriété utile qui nous a permis de l'en séparer.

La fusion a lieu à 259 degrés. La solidification s'opère à 256 degrés.

Quand on le sublime dans un tube, il se dépose toujours sur les parois froides à l'état liquide; aussi cristallise-t-il toujours par fusion, tandis que l'oxychlorure rouge passe directement de l'état gazeux à l'état solide.

I. 1^{er},021 de ce chlorure ont fourni 0,813 d'acide tungstique.

II. 0^{er},621 de chlorure ont donné 0,625 de chlorure d'argent ou 0,156 de chlore.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.
Tungstène.....	62,38	»
Chlore.	»	25,12

Or l'oxychlorure $Tu ClO^2$ est formé de :

1 éq. de tungstène Tu..	87	62,59
1 éq. de chlore Cl. ...	36	25,89
2 éq. oxygène O.....	16	11,52
	<hr/>	
	139	100,00

Brômure de tungstène $Tu Br^3$.

Le brômure de tungstène s'obtient avec facilité par l'action du brôme sur le tungstène métallique. Le mode d'opérer le plus convenable consiste à placer le brôme dans une petite cornue en verre dont le col est mastiqué dans un tube de porcelaine, au moyen d'un mélange d'amiante et d'argile.

On doit attendre pour volatiliser le brôme que le tube soit au rouge vif, car à une température inférieure la réaction n'aurait pas lieu : pour préparer le chlorure correspondant, il fallait une chaleur bien moindre ; de plus, le brômure, beaucoup moins volatil que le chlorure, ne se sublime qu'à une distance très-faible du métal ; enfin, l'action du brôme sur le tungstène n'est jamais accompagnée de lumière comme celle du chlore sur le tungstène et ne donne pas lieu à une explosion dans le commencement de la réaction. On recueille sur les parois du tube une matière fondue de couleur marron et des aiguilles sublimées de la même substance présentant des reflets dorés assez remarquables.

Le brômure chauffé dans un tube fond et se sublime brusquement à une température élevée ; la matière condensée dans la partie froide s'y dépose d'abord à l'état d'un liquide noir qui cristallise bientôt.

A l'air, il se recouvre d'une substance violette qui est l'oxybrômure $Tu Br^2 O$, et il se dégage d'abondantes vapeurs

d'acide brômhydrique; le fragment de brômure ainsi laissé à l'air s'entoure de gouttelettes humides, et bientôt il est entièrement changé en acide tungstique, reconnaissable à sa couleur jaune-verdâtre.

Placé sur une matière organique, il se détruit plus rapidement encore; le bois, le papier, sont tachés de brôme; de l'acide brômhydrique se répand tout autour en fumées épaisses, et il reste de l'oxyde bleu, le corps organique ayant agi comme réducteur.

Jeté dans l'eau, il donne tout de suite naissance à un oxyde vert qui est de l'acide tungstique impur. Un sifflement aigu accompagne cette décomposition.

Iodures de tungstène.

L'action de l'iode sur le tungstène est très-peu énergique; le tungstène ne s'attaque qu'à la surface, et le produit sublimé, souillé d'iode, est difficile à purifier.

Cependant on peut observer qu'il se forme deux substances différentes; l'une est de couleur brune comme le chlorure et le brômure de tungstène: c'est probablement l'iodure correspondant; l'autre est en écailles verdâtres, flottant sur l'eau qui ne la mouille pas: je présume que cette seconde matière est un oxy-iodure correspondant aux oxy-chlorure et oxybrômure étudiés plus haut.

Carbure de tungstène.

Le charbon s'unit avec le tungstène, comme on l'a vu plus haut, et le rend encore plus aigre et plus cassant.

Je n'ai pu réussir à combiner le phosphore avec le tungstène.

Sulfures de tungstène.

On a signalé l'existence de deux sulfures de tungstène: l'un est le bisulfure TuS^2 , qui prend naissance par l'action de la vapeur de soufre ou d'hydrogène sulfuré sur le métal chauffé au rouge; l'autre est un trisulfure TuS^3 , qui corres-

pond à l'acide tungstique et a été découvert par Berzelius, en faisant réagir cet acide sur l'hydrósulfate d'ammoniaque.

Bisulfure de tungstène.

J'obtiens ce corps avec la plus grande facilité et à l'état de pureté parfaite, par la réaction du soufre sur le bitungstate de potasse, produit dont la préparation est des plus simples et peut se faire directement avec le wolfram.

On mêle avec soin dans un creuset en terre poids égaux de soufre et de bitungstate et on chauffe au coke pendant une demi-heure ; la matière fondue est coulée sur une pierre et réduite en poudre ; on lave celle-ci avec de l'eau chaude et on filtre : il reste sur le papier une matière d'un noir bleuâtre, en cristaux mous et très-fins, s'écrasant sous la plus légère pression, tachant le papier ou la main comme la plus belle plombagine et pouvant se réunir en pains sous une pression modérée. Ce procédé très-commode fournit la quantité théorique de sulfure.

On prépare aussi cette substance en faisant réagir le soufre, l'hydrogène sulfuré, le sulfure de carbone sur le tungstène, ou sur un mélange d'acide tungstique et de charbon ; mais, outre que le rendement est peu considérable, le procédé est très-coûteux, à cause de la température très-élevée et très-longtemps soutenue dont il nécessite l'emploi.

Ces divers modes d'opérer, plus difficilement exécutables que le premier, fournissent la même substance chimiquement parlant, mais au point de vue physique, elle diffère essentiellement ; formée sans le contact d'un liquide quelconque, elle est très-agrégée, ne s'écrase qu'avec peine sous les doigts et ne les tache que si la pression est énergique : tandis que, préparée par le moyen que j'ai donné en commençant, elle jouit, je le répète, des propriétés de la plombagine.

(30)

Cette substance est tout à fait insoluble dans l'eau ; chauffée à l'air, elle brûle en dégageant de l'acide sulfureux. Les analyses de ce corps conduisent à la formule

Tu S².

En effet, produit obtenu dans l'action du sulfure de carbone sur un mélange de charbon et d'acide tungstique :

I. 0^{gr},262 de cette substance ont fourni 0,253 d'acide tungstique, sous l'influence de l'eau régale.

II. 0^{gr},160 de cette même matière réduite dans un courant d'hydrogène ont laissé 0,119 de tungstène métallique.

Ce qui donne, en centièmes :

I.		
Tungstène....	75,05	74,37
Soufre.....	»	»

Or le bisulfure de tungstène est formé de :

1 équivalent de tungstène Tu...	87	73,11
2 équivalents de soufre S ²	32	26,89
	<hr/>	<hr/>
	119	100,00

Ces nombres étant assez éloignés de ceux que donne la théorie, j'ai fait l'analyse du sulfure formé avec le soufre et le bitungstate, et voici les résultats auxquels je suis arrivé :

I. 0^{gr},950 de matière ont donné 0,889 d'acide tungstique.

II. 0^{gr},969 de matière ont donné 0,904 d'acide tungstique.

Ce qui correspond à :

I.		II.	
Tungstène.....	73,26	73,07	
Soufre.....	»	»	

Il n'entre pas d'oxygène dans ce composé.

Sulfure de tungstène TuS².

Berzelius, qui signala le premier ce composé, le prépara en dissolvant de l'acide tungstique dans un sulfhydrate et précipitant ensuite par un acide. Je n'ai rien à ajouter sur cette substance qui, l'analogue de l'acide tungstique, se combine aux sulfures basiques comme l'acide tungstique s'unit aux oxydes basiques et donne une série de corps semblable à celle que fournit cet acide.

Oxydes de tungstène.

Il existe deux oxydes de tungstène présentant la même composition que les deux sulfures de tungstène que nous venons d'étudier :



Il est un troisième composé oxygéné qui se produit toutes les fois que l'acide tungstique est soumis à une action réductrice ; ce corps, d'un très-beau bleu, est intermédiaire entre les deux oxydes précédents, et doit par conséquent être représenté par la formule



Je n'insisterai que sur ces deux premiers composés. Quant à l'oxyde bleu, comme il présente peu de propriétés qui n'aient pas été examinées et vérifiées plusieurs fois depuis sa découverte, je n'en parlerai qu'accidentellement.

Bioxyde de tungstène TuO².

Cet oxyde, étudié par Berzelius, est jaune foncé quand on l'obtient par voie sèche, et rougeâtre quand il prend naissance au contact de l'eau.

Pour le préparer sous la première forme, il faut, comme

a fait Berzelius, réduire l'acide tungstique dans un courant d'hydrogène sec ; mais deux écueils rendent cette opération difficile : trop chauffée, la matière est en partie réduite à l'état de tungstène métallique ; portée à une chaleur trop faible, elle donne des quantités considérables d'oxyde bleu. Il faut donc trouver les conditions de température convenables, ce qui ne laisse pas de présenter quelque difficulté. Pour réussir à coup sûr, je place l'acide tungstique dans un tube de verre vert que je chauffe tant qu'il se produit de l'eau, en ayant soin que les charbons ne touchent pas le tube et qu'il n'en soit pas recouvert. L'oxyde obtenu dans ces conditions a toujours présenté à l'analyse la composition du bioxyde

Tu O².

Si, au moment où on vient de terminer cette préparation, on projette brusquement hors du tube cet oxyde, même après son complet refroidissement, il brûle à l'air avec une vive incandescence et régénère de l'acide tungstique ; mais si on l'a laissé refroidir lentement dans l'hydrogène, il cesse d'être pyrophorique et se conservera indéfiniment au contact de l'air, avec la teinte marron qui lui est caractéristique.

Pour préparer l'oxyde par voie humide, on s'y prenait de la façon suivante : on mettait de l'acide tungstique dans de l'eau acidulée, on y ajoutait du zinc, et l'oxyde de tungstène se précipitait en paillettes brillantes, de couleur rouge cuivré.

J'ai commencé par répéter cette expérience et j'ai obtenu en effet une matière rouge ; mais je n'ai pas tardé à constater que l'acide tungstique mis à l'état solide dans cette liqueur s'attaquait seulement à la surface et que la partie interne restait inaltérée, à cause de l'enveloppe protectrice qui l'entourait.

Je me suis servi alors, au lieu d'acide tungstique, d'un tungstate particulier dont l'acide est complètement soluble dans l'eau; comme dans ce cas il n'y a plus de matière solide à réduire, la désoxygénation se poursuit jusqu'à ce que l'oxyde marron soit complètement formé.

La réaction devient très-énergique dans ces conditions et commence au contact du zinc seul. A la première goutte d'acide, de longues traînées bleues sillonnent le liquide suivant la direction verticale des bulles du gaz réducteur, mais il ne se dépose pas traces d'oxyde bleu, car la précipitation n'a lieu que quand la liqueur est devenue brune et que l'oxyde marron s'y trouve formé.

La réduction étant toute terminée, je lave cet oxyde dans un grand ballon avec de l'eau chaude où a passé un courant d'hydrogène, et quand la liqueur cesse d'être acide, je l'évapore au bain d'air dans une cornue traversée par de l'hydrogène sec. Si on ne prend pas toutes ces précautions, la matière passe aussitôt du rouge au gris bleuâtre et se décompose entièrement.

Il est important de la dessécher complètement; sans quoi, les fragments un peu humides se délitent et bleuissent à la longue; l'oxydation gagne les voisins, et une fois l'attaque commencée, elle se poursuit avec une extrême rapidité. On peut, si la dessiccation a été parfaite, conserver cet oxyde dans des flacons remplis d'air; il ne se décompose pas davantage sous l'eau, ou tout au moins il faut cinq ou six mois pour que l'eau se teigne d'une nuance bleue, qui n'augmente d'intensité qu'avec une grande lenteur.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en dissolvent un peu à froid et prennent une belle teinte rouge groseille. A chaud, la dissolution est plus facile et plus complète, et la liqueur devient pourpre. Ce liquide, abandonné à l'air, reste longtemps rouge, mais peu à peu il dépose la matière dissoute qui finit avec le temps par se précipiter tout entière à l'état d'oxyde bleu.

L'acide azotique, le chlore, en quantités infiniment faibles, font passer cet oxyde à l'état d'acide tungstique. Il ne faut que des traces d'acide nitrique dans de l'acide sulfurique pour que cette réaction ait lieu, et assurément si le chlore et tous les oxydants n'agissaient pas de la même manière sur lui, sa dissolution dans l'acide sulfurique, qui a une couleur groseille très-prononcée, serait un réactif de l'acide azotique bien plus sensible que le sulfate de fer. J'ai fait une expérience comparative avec le liquide de M. de Richemont, et celui-ci ne donnait plus d'indication, alors que la teinte rouge de bioxyde de tungstène était encore affectée par l'acide nitrique. Malheureusement cette liqueur est d'une conservation difficile; ce qui empêchera toujours de l'employer pour déceler les oxydants dans une matière quelconque.

La potasse concentrée en dissout de grandes quantités et prend une teinte rouge intense.

Dans ce cas, il y a non-seulement dissolution, mais encore action chimique; car on constate un dégagement abondant d'hydrogène et une formation d'acide tungstique, qui se dissout dans l'excès de potasse employée.

Quand on évapore dans le vide ces solutions alcalines, soit qu'on les ait préparées à froid dans des liqueurs étendues, soit que l'on ait agi à chaud et avec de la potasse concentrée, on n'obtient que de l'oxyde bleu, de l'acide tungstique et du tungstate de potasse, jamais de l'oxyde marron combiné à l'alcali.

Je n'ai pas été plus heureux quand j'ai cherché à évaporer la solution groseille de cet oxyde dans les acides sulfurique ou chlorhydrique; il ne m'est resté que de l'oxyde bleu mêlé d'une quantité très-faible d'acide tungstique.

L'ammoniaque ne le dissout pas même à l'ébullition; la liqueur alcaline reste tout à fait incolore.

Ce corps est un désoxydant général; les sels du bioxyde de cuivre sont ramenés au minimum; le bichlorure de mer-

cure en solution, agité avec lui à froid, donne un dépôt blanc de calomel.

Fondu avec du borax, il donne un verre blanc, parce que l'oxyde rouge se change en un acide tungstique qui s'unit à la soude, pour donner du tungstate de soude, sel incolore et soluble dans l'eau.

Rien n'est plus facile que d'analyser ce composé, car il est attaqué par l'eau régale et se change sous son influence en acide tungstique tout à fait privé d'oxyde bleu, et de plus il se réduit à l'état de tungstène métallique, par l'action de l'hydrogène sec. Ces deux procédés réussissent aussi bien avec l'oxyde obtenu par voie sèche, qu'avec celui qui a été préparé au contact de l'eau, à une basse température.

Il est formé de :

1 équivalent de tungstène Tu . . .	87	84,46
2 équivalents d'oxygène O ²	16	15,54
	103	100,00

En effet,

1. 0^{gr},963 de cet oxyde préparé par voie sèche ont laissé 0,818 de tungstène.

Ce qui correspond à :

Tungstène.	84,94	1.
Oxygène.	"	"

Oxyde bleu.

L'oxyde bleu est intermédiaire par sa composition entre l'oxyde marron et l'acide tungstique dont nous allons parler. Il se forme dans une multitude de circonstances. L'acide tungstique est-il chauffé dans un creuset, à l'abri du contact de l'air, il devient vert ou bleuâtre. Abandonne-t-on au soleil un flacon contenant de l'acide tungstique et de l'eau ordinaire, l'acide tungstique prend un reflet bleuâtre. Il suffit, en un mot, de mettre l'acide tungstique en présence d'une substance réductrice, pour être certain d'obtenir l'oxyde bleu. Voilà des modes de production par désoxydation.

Voulez-vous avec de l'oxyde rouge faire l'oxyde bleu? Abandonnez-en à l'air un fragment, et bientôt il se délitera comme de la chaux, foisonnera comme elle et deviendra tout à fait bleu; il se produit donc aussi par l'oxydation des composés inférieurs.

Ce composé est fort stable quand il a été préparé par l'action d'un courant d'hydrogène sur l'acide tungstique. On peut le faire bouillir avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, sans qu'il s'attaque, et l'oxygène reste sans effet sur lui, à moins que la température ne soit fort élevée.

Cette stabilité ne tient pas à sa nature propre, mais aux conditions dans lesquelles il a pris naissance; car si l'on prépare cet oxyde par voie humide, et qu'on le mette en contact avec de l'eau régale ou de l'acide azotique, il est tout de suite oxydé.

Je n'insisterai pas sur ses autres propriétés qui sont connues: je voulais seulement montrer qu'il est dans la série du tungstène ce que l'oxyde magnétique est dans la série du fer, ce que l'oxyde rouge est dans celle du manganèse.

Acide tungstique.

L'acide tungstique TuO^3 est la combinaison la plus importante que produise le tungstène, car elle donne naissance, par son union aux alcalis et aux bases, à un grand nombre de composés; de plus, cet acide est l'intermédiaire nécessaire par lequel il faut passer pour aller du minerai de tungstène à ce métal et aux composés binaires que nous venons d'étudier.

Acide tungstique anhydre.

On prépare ce corps avec facilité par la calcination des divers hydrates d'acide tungstique. Il est alors à l'état d'une poudre non cristalline, d'un jaune clair si l'opération n'a pas été faite à l'abri du contact de l'air. On peut l'obtenir

crystallisé sous les formes particulières aux tungstates d'ammoniaque par la calcination de ces sels en cristaux.

Quand on chauffe l'acide tungstique au rouge, il change de teinte, comme l'oxyde de zinc, le sesquioxyde de fer, etc. ; de jaune il devient orangé; mais par le refroidissement il reprend sa nuance primitive, comme le font ces mêmes oxydes.

Il fond aisément à la température du feu de forge; cette expérience se fait dans un creuset en terre, et quand on le casse, on trouve la matière formée de longues plaques cristallisées, rendues un peu verdâtres par l'action réductrice des gaz du foyer.

L'oxygène est sans action sur lui.

L'hydrogène à une température de 250 degrés le réduit en oxyde bleu; au rouge sombre, c'est l'oxyde marron qui prend naissance, et quand la chaleur est aussi forte que possible, la réduction en tungstène métallique est complète.

Le soufre le change en acide sulfotungstique, surtout en présence d'un alcali, et dans ce cas il se forme un sulfotungstate.

Le chlore l'attaque et donne naissance à de l'oxychlorure jaune; le brome et l'iode ne paraissent pas réagir sur lui.

Le charbon le réduit avec peine, et le métal se carbure dès qu'il se forme.

Cet acide fondu avec un excès de borax donne une matière incolore qui est un mélange de tungstate et de borate alcalin; mais si l'acide tungstique domine, il y a réduction partielle et production d'une substance opaque, bleue ou verte. On a ainsi une espèce d'émail, qu'on obtient mieux encore en remplaçant le borate par de l'acide borique.

On a dit qu'il était insoluble dans les alcalis: c'est une erreur, car l'ammoniaque elle-même attaque l'acide tungstique calciné; si l'on tient à l'ébullition, pendant quelque temps, de l'acide tungstique anhydre avec une solution

aqueuse d'ammoniaque et qu'on évapore le liquide, des aiguilles de tungstate d'ammoniaque s'y déposent bientôt en abondance.

Il décompose vivement les carbonates alcalins. Si la solution est concentrée, et la température voisine de 100 degrés, le liquide peut même être projeté hors du vase; quand le carbonate est étendu, la décomposition se fait avec lenteur et on ne peut apercevoir de dégagement d'acide carbonique; mais on constate la présence de l'acide tungstique dans la liqueur.

On voit assez souvent l'acide tungstique anhydre ou hydraté tenu en suspension dans l'eau prendre la teinte bleue de l'oxyde inférieur; cette désoxydation n'est pas due à l'action de la lumière sur l'acide, mais à la présence au sein de l'eau de poussières organiques qui font l'office de corps réducteurs; en effet, de l'acide tungstique pur mis au contact d'eau distillée dans un flacon bien propre a conservé sa teinte jaune, même après quinze jours d'exposition au soleil ardent du mois de juillet, et dès qu'on a laissé pénétrer de la poussière dans le vase, la teinte a passé rapidement du jaune au bleu verdâtre.

Hydrates d'acide tungstique.

Il existe deux hydrates d'acide tungstique distincts: l'un, insoluble, très-stable, donne naissance aux tungstates anciennement connus et sature 1 équivalent de base; l'autre, soluble dans l'eau, fort peu stable, produit des sels tout à fait différents des précédents. Sa capacité de saturation est moindre, car les sels les plus riches en alcalis n'en contiennent que $\frac{1}{2}$ équivalent pour 1 d'acide tungstique, TuO^3 .

Hydrate insoluble ou acide tungstique.

Cet acide se prépare directement au moyen de wolfram par deux procédés: l'un, peu économique, tant par le faible rendement que par le prix des substances réagissantes, four-

nit un acide parfaitement pur; le rendement du second est considérable, les substances dont il nécessite l'emploi sont d'un prix peu élevé, mais le produit obtenu est toujours impur.

Le premier moyen repose sur la décomposition du wolfram par l'eau régale.

Je place sur un bain de sable des fioles à fond plat ne renfermant qu'une couche mince de wolfram en poudre, mouillée d'eau régale contenant un grand excès d'acide chlorhydrique; l'acide nitrique seul ne produit pas d'acide tungstique. Je chauffe faiblement de façon à entretenir un léger dégagement de vapeurs rutilantes, et je rajoute de l'eau régale quand les ballons sont presque secs.

Si l'opération est menée convenablement, la formation d'acide tungstique sera complète quand cette nouvelle dose de liquide sera évaporée. Les ballons sont alors remplis d'eau, et la poudre jaune qui s'est formée est lavée tant que la liqueur s'écoule acide.

On remplace à ce moment l'eau par une solution diluée d'ammoniaque qui dissout l'acide tungstique, et on évapore aux trois quarts après filtration. Le tungstate d'ammoniaque cristallise; on lui fait subir une deuxième cristallisation, et on précipite à la température de l'ébullition par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique. Si l'on veut obtenir l'acide anhydre, il suffit de calciner le tungstate d'ammoniaque. 1550 grammes de wolfram d'Allemagne ne donnent, par ce procédé, que 180 à 200 grammes d'acide tungstique pur, et il revient à un prix élevé à cause de la dépense en acide nitrique et en ammoniaque.

Le second mode de préparation consiste dans l'emploi d'un mélange de carbonate et d'azotate de soude, que j'ai substitué au carbonate seul, employé d'ordinaire pour attaquer le wolfram. Il en résulte un notable avantage, parce qu'on peut opérer la précipitation de l'acide tungstique non plus par l'acide azotique, mais par l'acide chlorhydrique.

On fait un mélange intime de

Wolfram	500
Carbonate de soude sec . . .	850
Nitrate de soude	150

et le tout est chauffé avec du coke dans des creusets en terre lutés; on agite avec un ringard pour éviter le boursoufflement de la substance qui s'écoulerait hors du vase, et quand la matière est en fusion tranquille, on la verse sur une plaque de tôle; le creuset remis aussitôt dans le feu peut servir à six ou huit opérations semblables.

La masse solidifiée est réduite en poudre et mise en macération dans de l'eau tiède qui dissout les sels alcalins. On passe sur un linge, et on verse le liquide filtré et chaud dans de l'acide chlorhydrique jusqu'à cessation d'effervescence. L'acide tungstique précipité est lavé par décantation.

Pour enlever l'alumine et l'acide silicique qui ont été mis en liberté avec l'acide tungstique, on traite le mélange humide de ces trois corps par l'ammoniaque qui dissout l'acide tungstique seul, et on le reprécipite de la même façon par un acide après avoir filtré la liqueur.

Ce procédé est défectueux, parce que, malgré le nombre de lavages, l'acide tungstique reste toujours mêlé de soude; mais pour le plus grand nombre de cas sa pureté est suffisante; ainsi, on peut s'en servir quand on veut obtenir les sels de soude, les tungstates métalliques, les chlorures, les sulfures, etc.; mais on doit le rejeter quand on veut préparer, avec cet acide, des substances pures qu'on destine à l'analyse. C'est son emploi qui est la cause de la plupart des erreurs qui se sont glissées dans les travaux faits antérieurement sur les tungstates.

Par ce procédé, le wolfram d'Allemagne donne au moins le tiers de son poids d'acide tungstique. Quand on agit sur des cristaux purs, le rendement s'élève encore; en effet, 4 kilogrammes de minerai choisi m'en ont donné, après

dix lavages, 1930 grammes, c'est-à-dire près de la moitié de leur poids.

Dans le principe, j'opérais la précipitation à froid, et en versant l'acide chlorhydrique dans le tungstate ; mais je remarquai bientôt que la quantité de matière obtenue était variable à chaque opération, et que quelquefois elle était extrêmement faible. Je changeai alors les conditions de la précipitation, après m'être assuré que, l'on n'entraînait pas d'acide tungstique à l'état soluble dans les liqueurs, lorsque la précipitation était faite à chaud, surtout en présence d'un excès de l'acide précipitant.

L'expérience suivante prouve la vérité de cette assertion.

Je pris 500 grammes de wolfram et les fondis avec les doses de matières indiquées plus haut, en tout 1500 grammes.

Après fusion, la substance fut reprise par l'eau et le liquide divisé en 2 parties égales : l'une fut traitée à froid par l'acide chlorhydrique ; dans l'autre, la précipitation se fit à la température de l'ébullition. Les acides précipités furent lavés par décantation, chacun d'eux 8 fois avec 5 litres d'eau à chaque lavage.

Les résultats furent très-différents. On peut les résumer ainsi.

Quand l'acide est formé à chaud, l'hydrate tungstique est jaune, les eaux de lavage passent claires et le dépôt se forme en quelques heures au fond des vases.

Si l'acide est précipité à froid, l'hydrate n'est plus jaune, mais d'un blanc de lait ; les eaux, d'abord limpides, deviennent tout à fait troubles au quatrième ou au cinquième lavage ; le dépôt ne s'opère qu'avec lenteur, et même la liqueur ne s'éclaircit jamais complètement. Si on essaye de la filtrer, elle coule trouble, et on remarque que la matière solide qui passe obstinément à travers les mailles du filtre est en petits cristaux nacrés d'une ténuité si grande, qu'ils restent en suspension pendant plusieurs mois au sein du liquide.

Le rendement est beaucoup plus faible dans ces conditions, et tandis que j'obtins dans des liqueurs bouillantes 98 grammes d'acide tungstique, je n'en recueillis, par le traitement à froid, que 52^{gr},5.

Il vaut mieux verser la dissolution de tungstate dans l'acide chlorhydrique que faire l'inverse, parce que les liqueurs n'ont pas besoin d'être très-chaudes; mais le résultat serait le même si on versait peu à peu l'acide dans le tungstate en dissolution bouillante: seulement dans ce cas la précipitation complète de l'hydrate ne serait pas instantanée comme dans l'autre; il faut une ébullition un peu prolongée pour que l'acide rendu soluble passe en entier à la modification insoluble.

Ainsi, j'ai versé 30 grammes de tungstate d'ammoniaque en solution chaude dans de l'eau contenant 30 grammes d'acide chlorhydrique, et j'ai obtenu aussitôt un dépôt de 23^{gr},5 d'acide tungstique.

J'ai dissous, d'autre part, dans l'eau bouillante, 30 grammes de tungstate d'ammoniaque et y ai versé peu à peu 30 grammes d'acide chlorhydrique chaud. Le précipité, faible d'abord, a augmenté avec le temps de l'ébullition, et finalement j'ai recueilli, comme dans le cas précédent, 23^{gr},5 d'acide tungstique.

Il résulte de ce qui précède que si on prépare l'acide tungstique à froid, on perd, dans les lavages, de notables quantités de l'acide d'abord précipité. Voulant constater jusqu'où pouvait aller cette perte, j'ai pris 500 grammes de wolfram que j'ai fondus avec le carbonate de soude et le nitre, et j'ai précipité avec lenteur la liqueur alcaline très-étendue au moyen de l'acide le plus dilué possible; j'ai prolongé les lavages jusqu'au douzième, et n'ai recueilli que 30 grammes d'acide tungstique.

A quoi tient cette disparition d'acide tungstique? A deux causes; la première, la moins importante, qui a été remarquée depuis fort longtemps, est cette facilité avec laquelle

l'acide précipité traverse tous les filtres ; Berzelius l'attribue à une combinaison de l'acide tungstique avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique précipitants. Cette interprétation est difficile à admettre à priori, car lorsqu'on lave de l'acide tungstique récemment précipité, les trois ou quatre premières eaux de lavage sont limpides, et le liquide ne devient trouble que lorsque l'acide mis en excès et le sel formé ont presque complètement disparu.

Pour éclaircir ces doutes, je recueillis cette substance solide en faisant bouillir le liquide opalin ; mais je ne m'en tins pas là, car je reconnus que la matière qui, tenue en suspension, était cristalline, devenait amorphe par l'ébullition, et se réunissait en petites pelotes jaunâtres ; je craignis de l'avoir décomposée par l'action de la chaleur, et je dus attendre que par un dépôt prolongé il s'en précipitât au fond des flacons de lavage une quantité suffisante pour en faire l'analyse. L'essai de cette dernière substance ne fut pas plus heureux que celui de la première, et il m'a été impossible de constater dans l'une ou l'autre la présence de l'acide précipitant.

Qu'il y ait ou non des composés formés par l'acide tungstique et l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, une chose est certaine, c'est que quand on prépare l'acide tungstique à froid, les dernières eaux de lavage sont toujours troubles ; que ce trouble est dû à des cristaux très-ténus semblables à ceux du bioxyde de barium obtenus au moyen de l'eau oxygénée, et que ces cristaux qui passent d'ordinaire à travers les filtres y sont retenus par l'agrégation que leur donne une ébullition de quelques instants ; quant à moi, je crois que cette matière est de l'acide tungstique très-pur, amené à un état de division tellement grand, que les mailles d'aucun tissu ne peuvent l'intercepter.

Quoi qu'il en soit, cette première cause de perte d'acide tungstique est toujours assez faible et la principale est la formation d'un hydrate soluble d'acide tungstique qui prend

naissance toutes les fois que de l'acide tungstique insoluble peu agrégé est en contact avec un tungstate alcalin dissous. Nous reviendrons bientôt sur cet hydrate.

Les procédés précédents donnent l'acide tungstique hydraté à l'état d'une poudre amorphe ; on peut l'obtenir à l'état cristallin, soit en abandonnant à l'air humide des cristaux de chlorure ou d'oxychlorure de tungstène, soit en évaporant à une basse température une dissolution d'acide tungstique dans l'acide fluorhydrique.

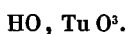
Pour cela, on dissout à 50 ou 60 degrés, l'acide tungstique hydraté dans une solution concentrée d'acide fluorhydrique et on évapore à l'air cette dissolution ; le fluorure de tungstène d'abord formé, se décomposant au contact de l'eau, régénère de l'acide fluorhydrique qui se réduit en vapeurs et de l'acide tungstique jaune qui, se déposant avec lenteur, affecte des formes cristallines parfaitement nettes.

Nous avons vu que lorsqu'on précipite un tungstate par un acide à une basse température, il se dépose un hydrate blanc gélatineux ; et que si la précipitation est faite à chaud, l'hydrate est jaune et en poudre assez lourde.

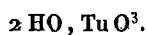
Ces deux corps, différents au point de vue physique, sont-ils distincts chimiquement parlant ou présentent-ils la même composition ?

Pour résoudre cette question, j'ai précipité successivement à chaud et à froid un tungstate d'ammoniaque, un tungstate neutre et un bitungstate de potasse ; les résultats ont été très-nets et peuvent se résumer ainsi :

1°. Quand on précipite à chaud un tungstate, quel qu'il soit, l'hydrate obtenu est jaune et sa composition se représente par la formule



2°. Si la précipitation s'opère à froid, l'hydrate est blanc et sa formule est



(45)

Je vais citer quelques exemples.

I. Acide tungstique fait à chaud, tel qu'il se dépose dans le traitement du wolfram par l'eau régale.

1^{er},05 ont laissé 0,96 d'acide tungstique anhydre.

Ce qui correspond à :

Eau.....	7,89
Acide tungstique....	92,11
	<hr/>
	100,00

II. Acide tungstique hydraté précipité à froid du tungstate d'ammoniaque, séché à la température ordinaire.

1^{er},340 de ce sel ont laissé 1,13 d'acide tungstique.

Ce qui donne, en centièmes :

Eau.....	14,48
Acide tungstique....	85,52
	<hr/>
	100,00

III. Acide hydraté très-pur retiré du chlorure décomposé au contact de l'eau, desséché à la température ordinaire.

0^{er},564 ont laissé au rouge 0,483 d'acide tungstique.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

Eau.....	14,20
Acide tungstique....	85,80
	<hr/>
	100,00

La première analyse donne :

	I.
Acide tungstique....	92,19
Eau.....	7,89

Et la théorie indique pour HO, TuO³ :

1 équivalent HO.....	9	7,50
1 équivalent Tu O ³	111	92,50
	<hr/>	<hr/>
	120	100,00

Les deux dernières analyses fournissent :

	III.	IV.
Eau.....	14,48	14,20
Acide tungstique....	85,52	85,80

et l'hydrate 2HO , TuO^3 est formé de

2 équivalents de HO.....	18	13,94
1 équivalent de Tu O ³	111	86,06
	<hr/>	<hr/>
	129	100,00

L'acide tungstique hydraté insoluble existe donc combiné à deux proportions d'eau différentes. Ces deux hydrates traités par les bases donnent naissance aux mêmes sels.

Hydrate soluble ou acide métatungstique.

Cet hydrate ne peut être obtenu à l'état de liberté, parce qu'il est très-instable et régénère l'hydrate insoluble toutes les fois qu'on veut lui enlever l'eau dans laquelle il est dissous. On s'assure de son existence en versant dans une dissolution de certains tungstates un acide énergique; il ne se forme d'abord aucun précipité, mais si on porte le liquide à l'ébullition, celui-ci se trouble bientôt, et donne un dépôt d'acide tungstique insoluble: si on l'évapore dans le vide, on voit de même l'hydrate insoluble prendre naissance quand les liqueurs deviennent très-concentrées.

Les sels contenant cet hydrate soluble prennent naissance par la réaction de l'hydrate insoluble, 2HO , TuO^3 sur un tungstate en dissolution; si on fait bouillir cet acide avec une solution de tungstate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, il s'y dissout bientôt, mais la liqueur qui en résulte précipite encore par les acides. On continue l'ébullition jusqu'à ce qu'une petite partie de la liqueur essayée par l'acide chlorhydrique cesse de donner un dépôt; quand la réaction est terminée, on évapore lentement et il cristallise par refroidissement des sels tout à fait différents de ceux qu'on a employés.

Cette production d'un hydrate soluble explique la perte notable qu'on remarquait, sans en connaître la cause, dans la préparation de l'acide tungstique ordinaire. En effet, quand on verse de l'acide chlorhydrique dans le mélange de tungstate et de carbonate alcalin résultant de l'attaque du wolfram, il se forme d'abord de l'hydrate $2\text{HO}, \text{TuO}^3$; celui-ci, en contact avec le reste du tungstate non décomposé, s'y dissout et donne naissance à l'hydrate soluble, qui n'ayant pas la propriété de se précipiter sous l'influence des acides, reste dissous dans la liqueur et est entraîné par les lavages.

Le deuxième hydrate insoluble HO, TuO^3 ne peut pas, comme le précédent, donner naissance à l'hydrate soluble. Pour le prouver, j'ai pris 1 gramme de tungstate d'ammoniaque que j'ai fait bouillir avec 10 centimètres cubes d'acide azotique concentré. L'acide tungstique précipité a été lavé sur un filtre avec une grande quantité d'eau, qui est toujours restée limpide; le résidu calciné a donné $0^{\text{r}}, 86$ d'acide tungstique, ce qui est la quantité indiquée par la théorie.

J'ai remplacé l'acide nitrique concentré par de l'acide nitrique faible et d'autres acides concentrés ou étendus; le résultat a été toujours le même: dans aucun cas il n'y a eu perte d'acide tungstique quand on a eu soin d'opérer la précipitation à chaud, c'est-à-dire dans les conditions où HO, TuO^3 prend naissance.

L'acide métatungstique diffère de l'acide tungstique par ses propriétés chimiques aussi bien que par ses caractères extérieurs; sa capacité de saturation est plus faible, car dans les métatungstates les plus neutres le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 6 : 1, tandis que ce rapport dans les tungstates neutres est de 3 : 1. Ces deux hydrates présentent l'un vis à vis de l'autre les analogies et les différences que M. Frémy a établies pour l'acide stannique et l'acide métastannique, l'acide antimonique et l'acide méta-antimonique, etc.

*Tungstates de potasse.*Neutre. . . . KO, Tu O³;Hydrates. . . KO, Tu O³, Aq;KO, Tu O³, 5 Aq.

Nous avons vu que le tungstène disparaissait avec rapidité dans du carbonate de potasse fondu, que les oxydes inférieurs du tungstène se dissolvaient dans cet alcali, et que la réaction de l'acide tungstique sur le carbonate de potasse pouvait devenir très-vive dans certaines conditions.

C'est par ce dernier moyen qu'on se procure le plus aisément du tungstate de potasse.

On porte à 60 ou 80 degrés une dissolution de 400 grammes de carbonate de potasse marquant 45 degrés, et on y fait tomber peu à peu et en agitant 450 grammes d'acide tungstique en poudre. Il se fait à chaque adjonction de matière un dégagement abondant d'acide carbonique; la liqueur s'échauffe, et, si la température était trop voisine de 100 degrés, il se produirait une véritable ébullition qui pourrait projeter la matière au dehors du vase.

On filtre le liquide bouillant, et l'on trouve après refroidissement une cristallisation abondante de tungstate de potasse en longues aiguilles déliées ou quelquefois en aiguilles pressées les unes contre les autres et formant par leur agglomération de gros cristaux. On décante et laisse égoutter la matière, qu'on sèche ensuite dans des papiers; il est nécessaire de la faire recristalliser, car elle retient avec opiniâtreté du carbonate de potasse dont il est très-difficile de la débarrasser complètement.

Il est important d'agir avec rapidité et d'employer pour ces cristallisations des liqueurs aussi saturées que possible à chaud, qui déposent le sel par refroidissement; car, par l'ébullition, il se décompose en partie et donne un dépôt blanc d'hydrate d'acide tungstique; mais il se forme surtout des combinaisons de tungstate et de carbonate qui restent

à l'état d'un liquide sirupeux d'où il est impossible de retirer le tungstate complètement pur.

Les cristaux ainsi obtenus sont transparents; pour les dessécher, on doit les presser dans du papier, car, abandonnés sous une cloche avec de la chaux, ils s'effleurissent.

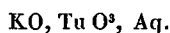
Quand ils sont bien purs, ils ne tombent pas en déliquescence à l'air; mais il est fort difficile, je le répète, d'enlever tout le carbonate auquel ils doivent cette propriété.

Le tungstate de potasse, desséché dans un courant d'air sec à la température ordinaire, renferme 1 équivalent d'eau de cristallisation, qu'on peut lui enlever par une température plus élevée et par la fusion.

I. 1^{er}, 195 de matière ont fourni 0,786 d'acide tungstique et 0,617 de sulfate de potasse.

II. 0^{er}, 878 de ce même échantillon ont été desséchés dans le vide, puis à 100 degrés jusqu'à cessation de perte dans le poids et ont laissé 0,822 de tungstate de potasse sec.

Ce qui conduit à la formule



En effet, ce sel renferme :

KO.	47	28,15
Tu O ³	111	66,46
Aq.	9	5,39
	<u>167</u>	<u>100,00</u>

Et les nombres cités plus haut correspondent à

	I.	II.
Acide tungstique.	65,79	»
Potasse.	27,88	»
Eau.	»	6,32

Quant au procédé d'analyse, il est fort simple, mais il exige des soins particuliers.

Le sel pesé est chauffé au creuset de platine avec de l'acide sulfurique; on évapore à sec et on calcine. On recommence un deuxième traitement semblable, mais l'on chauffe cette fois-ci au rouge pendant quelques minutes, afin de décompo-

ser le bisulfate de potasse et d'agréger assez l'acide tungstique pour qu'il ne passe plus à travers les filtres.

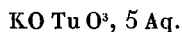
Quand le creuset est froid, on y met de l'eau qu'on tiédit de façon à dissoudre le sel, et l'on filtre; l'acide tungstique laissé sur le papier est lavé et pesé après calcination.

Le liquide qui contient le sulfate est évaporé, et le résidu calciné et pesé est le sulfate de potasse, du poids duquel on déduit la quantité de potasse.

Il est nécessaire de chauffer fortement, sans quoi les analyses sont doublement fautive; l'acide tungstique est dosé trop faible, car il en passe à travers le filtre; la potasse est dosée trop haut, car il reste du bisulfate de potasse.

Si la calcination a été suffisante, il est inutile, comme l'a recommandé M. Margueritte, de laver le filtre avec de l'eau chargée de sel ammoniac; je n'ai pas remarqué non plus, comme ce chimiste, que l'acide tungstique décomposât les sulfates (à la température du rouge très-sombre à laquelle on doit opérer cette calcination), et j'ai fait, en pesant le sulfate de potasse, un dosage de potasse direct. Nous verrons bientôt que les erreurs de ceux qui ont étudié les tungstates tiennent surtout à des déterminations par différence; car ces sels renfermant souvent de l'eau de combinaison, on augmente le poids du corps non dosé de toute la quantité d'eau de combinaison qui entre dans le produit analysé et qui ne s'est pas volatilisée à 120 degrés.

Les auteurs donnent au tungstate de potasse la formule



Il existe, en effet, un tungstate de potasse qui contient une plus grande quantité d'eau que le précédent; mais il m'a été impossible de l'analyser, car il renferme toujours du carbonate de potasse qui le rend déliquescent, et même je ne serais pas étonné que ce prétendu tungstate à 5 équivalents d'eau ne fût le premier incomplètement purifié dans lequel on n'aurait déterminé que l'acide tungstique, et dont on aurait établi la formule sur cette seule donnée.

Le tungstate de potasse produit sur la langue une première impression de fraîcheur ; mais on éprouve bientôt après à l'arrière-bouche une sensation désagréable où domine une amertume prononcée.

Il est très-soluble dans l'eau ; mais à chaud la solubilité est beaucoup plus considérable qu'à froid ; ainsi, dans une expérience que j'ai faite, un litre d'eau bouillante en a dissous 1522 grammes, et à froid il s'en est déposé à peu près les deux tiers ; je n'ai retrouvé que 520 grammes de sel dans la liqueur.

Ces nombres, au reste, ne sont qu'approximatifs, car il est difficile de se procurer beaucoup de ce sel à l'état de pureté, et je ne puis certifier que celui qui m'a servi pour cette détermination fût chimiquement pur.

Si l'on verse de l'alcool sur la solution aqueuse et concentrée de ce sel, il ne s'y mêle pas, et forme une couche liquide à la partie supérieure, même après une longue et vive agitation : les deux liqueurs, d'abord parfaitement limpides, se troublent bientôt à la surface de séparation, et il s'y produit à la longue des aiguilles de tungstate de potasse, qu'on peut obtenir très-pur par ce procédé. Le liquide alcoolique ne renferme que des traces de sel.

Si l'on fait passer un courant de chlore sur du tungstate de potasse privé de son eau par une dessiccation prolongée, on obtient de l'oxychlorure jaune, et du chlorure de potassium prend naissance.

Du soufre chauffé avec ce sel s'empare du métal, en se substituant à l'oxygène, et produit du sulfotungstate de potasse, dont nous avons déjà parlé à l'occasion de l'acide sulfotungstique TuS^3 . Ce sulfosel se forme aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le tungstate de potasse.

Il produit un froid notable en se dissolvant dans l'eau.

Les acides minéraux ordinaires, l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide sulfureux, l'acide borique, en précipitent l'acide tungstique.

Quand on dirige un courant d'acide carbonique dans une solution saturée de ce tungstate, la liqueur se prend en une masse consistante de petits cristaux nacrés et brillants, sur lesquels nous allons revenir. Si la solution est assez étendue pour ne marquer que 4 degrés à l'aréomètre, ces cristaux se forment encore, mais au bout d'un temps assez long.

Si on mêle une dissolution de ce sel avec celle d'un bicarbonate, il n'y a aucun précipité ni à froid ni à chaud. L'acide silicique se précipite dans ces mêmes circonstances.

L'acide silicique présentant beaucoup de réactions semblables à celle de l'acide tungstique, nous insisterons à la fin de ce travail sur les différences et les similitudes que présentent ces acides, et nous remettons à ce moment l'étude des phénomènes qui se passent quand on précipite l'acide tungstique du tungstate de potasse par une liqueur acide plus au moins étendue.

2°. *Bitungstate de potasse*, $\text{KO}, 2 \text{TuO}^3$.

On connaît depuis longtemps l'existence de ce composé, qui s'obtient en fondant au rouge dans un creuset de terre parties équivalentes d'acide tungstique et de tungstate neutre de potasse; la matière, coulée sur une plaque de marbre, est incolore et présente l'aspect du nitre fondu quand elle est pure et ne renferme pas plus de 2 équivalents d'acide. C'est au moyen de ce corps que j'ai pu obtenir à l'état de pureté le bisulfure de tungstène.

Ce sel peut être préparé par voie humide en versant de l'acide tungstique dans une dissolution chauffée de tungstate de potasse neutre; il se dissout instantanément, et si la liqueur est suffisamment concentrée, il se dépose par refroidissement des cristaux lamelleux, groupés les uns contre les autres, qui constituent ce sel à l'état de pureté.

3°. *Tungstate de potasse insoluble*,
 $(\text{KO} + 3 \text{HO}), 2 \text{TuO}^3$.

Ce sel, qui n'avait jamais été obtenu, est remarquable

par son mode de préparation, sa forme cristalline et sa composition.

Si on fait passer un courant d'acide carbonique dans le tungstate de potasse, du carbonate de potasse prend naissance et il se fait en même temps un tungstate de potasse insoluble, mais non de l'acide tungstique insoluble; la base s'est partagé les deux acides.

Quand le dépôt n'augmente plus, on le jette sur un filtre et on lave tant que l'eau s'écoule alcaline. Les cristaux sont alors séchés; leur aspect nacré est très-remarquable et leur éclat très-prononcé.

Ils sont très-peu solubles dans l'eau; en effet, 100 centimètres cubes d'eau bouillante en dissolvent 6^{gr},60 et 100 centimètres cubes d'eau froide, 2^{gr},15. Ils renferment de l'eau qui ne part pas à 120 degrés, mais exige une température supérieure à 200 degrés pour disparaître complètement.

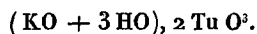
Soumis à l'analyse, ils m'ont présenté les résultats suivants :

I. 0^{gr},820 de matière ont fourni 0,618 acide tungstique et 0^{gr},249 sulfate de potasse.

II. 0^{gr},636 de matière ont donné 0,476 d'acide tungstique et 0,190 de sulfate de potasse.

III. 0^{gr},628 de cette même substance ne perdent à 120 degrés que 0,003.

Ces nombres conduisent à la formule



En effet, ce sel renferme :

KO.....	47	75,00
2 Tu O ²	222	15,87
3 HO.....	27	9,13
	<u>296</u>	<u>100,00</u>

Et nous avons obtenu :

	I.	II.	III.
Potasse.....	16,00	16,03	"
Acide tungstique.....	75,36	74,84	"

Il peut être considéré comme un sel bibasique dans lequel deux molécules d'eau prendraient la place de deux molécules de base.

Tungstates de soude.

Il existe un tungstate de soude neutre, un bitungstate de soude et un tungstate correspondant au tungstate de potasse préparé par l'action de l'acide carbonique sur le sel neutre.

Tungstate neutre $\text{Na O, Tu O}^3 + 2 \text{ Aq.}$

Ce sel, très-stable au contact de l'air et parfaitement cristallisé, s'obtient avec facilité en dissolvant l'acide tungstique dans la soude caustique ou le carbonate de soude.

On projette peu à peu dans l'alcali l'acide tungstique réduit en poudre fine, en ayant soin de tenir la liqueur à une température voisine de son point d'ébullition, et d'employer une solution de soude concentrée. On filtre bouillant et la liqueur dépose par refroidissement des lames rhomboédriques qui constituent ce sel à l'état de pureté.

On peut du reste lui faire subir une ou plusieurs cristallisations, car il n'est pas décomposable au contact de l'eau bouillante.

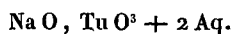
I. 1^{er},049 de ce sel calcinés avec de l'acide sulfurique ont fourni 0,721 d'acide tungstique.

II. 1^{er},280 d'un autre échantillon ont donné 0,879 d'acide tungstique.

III. 0^{er},867 d'une troisième matière ont donné 0,595 d'acide tungstique et 0,395 de sulfate de soude.

IV. 0^{er},560 de ce dernier échantillon ont abandonné dans le vide et à 100 degrés 0,059 d'eau.

Ces analyses conduisent à la formule



Car ce sel renferme :

Na O.	31	19,37
Tu O ³	111	69,36
2 Aq.	18	11,27
	<u>160</u>	<u>100,00</u>

Et les analyses donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Soude.....	»	»	19,83	»
Acide tungstique.....	68,77	68,78	68,92	»
Eau... ..	»	»	»	10,53

Ce sel est plus soluble à chaud qu'à froid ; j'en ai pris deux fois la solubilité sur deux échantillons divers.

La première fois ,

10 centimèt. cubes d'eau ont dissous à 100°. 12^{gr},414 de sel.
Et 10 centim. cubes d'eau ont dissous à 0°. . 4^{gr},092

La deuxième fois ,

10 centimèt. cubes d'eau ont dissous à 100°.. 12^{gr},302 de sel.
Et 10 centim. cubes d'eau ont dissous à 15°... 5^{gr},552

Ce sel est insoluble dans l'alcool, comme le tungstate de potasse. Il est décomposé comme lui par les acides oxalique, acétique, borique et sulfureux.

Le chlore, au rouge, l'attaque pour donner naissance à de l'oxychlorure jaune.

Le soufre réagit sur lui pour se substituer à l'oxygène et du sulfotungstate de soude se forme.

Il se combine à 1 équivalent d'acide tungstique pour donner un bitungstate Na O, 2 Tu O³.

L'acide carbonique précipite ses solutions, et produit un tungstate insoluble.

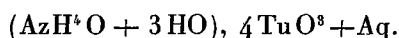
En un mot, les réactions de ce sel sont les mêmes que celles du tungstate de potasse correspondant.

Tungstates d'ammoniaque.

L'étude des tungstates d'ammoniaque est très-importante, car on les prépare facilement à l'état de pureté et ils

peuvent être analysés avec une grande exactitude. Nous insisterons sur leur composition et leurs propriétés, car elles seules peuvent jeter quelque jour sur la constitution des divers hydrates d'acide tungstique.

1°. *Tungstate d'ammoniaque ordinaire*,

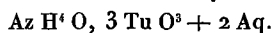


L'acide tungstique brut bien lavé est saturé par de l'ammoniaque qui précipite les oxydes de fer et de manganèse ; on sépare ces métaux au moyen du filtre et on fait cristalliser le sel par l'évaporation de l'eau à une douce température. Quand l'excès d'ammoniaque a disparu, la cristallisation a lieu aussitôt en grande abondance, car ce sel est beaucoup moins soluble dans l'eau que dans l'ammoniaque. On sépare, égoutte et sèche ces cristaux, qui sont des aiguilles soyeuses et très-fines quand le dépôt se fait dans les conditions que je viens de citer, mais qui se présentent en aiguilles dures, plus épaisses et moins brillantes quand la cristallisation s'est faite à une température de 50 ou 60 degrés.

Ce sel est purifié par deux nouvelles cristallisations et on obtient alors de longues aiguilles prismatiques, brillantes et douces au toucher, s'écrasant facilement sous la pression du doigt, parfaitement stables et nullement décomposables au contact de l'air.

500 grammes d'eau bouillante dissolvent 52 grammes de tungstate d'ammoniaque ; par refroidissement, il s'en précipite 37 grammes. Par conséquent, 100 grammes d'eau bouillante dissolvent 10^{gr},4 de ce sel et 100 grammes d'eau froide n'en dissolvent plus que 3 grammes.

Ce sel, se préparant tout simplement par l'action de l'ammoniaque sur l'acide tungstique, est connu depuis fort longtemps, et c'est à lui qu'on attribuait la formule



J'ai dit plus haut les raisons pour lesquelles les anciennes analyses devaient être fautives; voici le procédé auquel je me suis arrêté.

Le sel pesé était mis dans des tubes qu'on plaçait sous la machine pneumatique avec des matières desséchantes, et j'entretenais le vide pendant quinze jours. Pour m'assurer si la dessiccation avait été complète, je portais les tubes dans une étuve à eau après les avoir pesés, et je prenais de nouveau leur poids après les avoir tenus huit heures à 100 degrés. Le poids n'avait pas diminué dans l'intervalle compris entre ces deux pesées, l'une faite dans le vide, et l'autre à 100 degrés; je dirai plus, j'ai remarqué assez souvent qu'il y avait dans ce dernier traitement fixation d'une faible quantité d'eau (1).

Je citerai pour exemple trois de mes analyses :

I. 0^{gr},497 de tungstate d'ammoniaque, chauffés à 160 degrés, ont laissé un résidu de 0,480, tandis que le même poids de ce sel, tenu quinze jours dans le vide et huit heures à 100 degrés, a fourni un résidu d'acide tungstique égal à 0,484.

II. 0^{gr},493 d'un autre tungstate ont laissé, après un séjour de quinze jours sous la machine pneumatique, un résidu de 0,470. Cette matière, portée ensuite à 100 degrés, a gagné 3 milligrammes et pesait, au sortir de l'étuve, 0,473.

III. 1^{gr},071 de tungstate d'ammoniaque, séchés de la même façon dans le vide, ne pesaient plus que 0,973; reportés dans l'étuve, ils fixèrent un peu d'eau, car leur poids, après un séjour de huit heures à 100 degrés, était devenu 0,978.

Pour déterminer la proportion d'acide tungstique, je

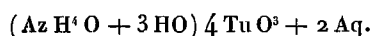
(1) Si j'insiste sur le dosage de l'eau dans ces sels, c'est que dans des recherches antérieures on a opéré leur dessiccation à une température supérieure à 200 degrés, et que je me suis servi de ce procédé dans le principe. Mais ne trouvant jamais les mêmes nombres, je recherchai la cause de ces différences et m'assurai que l'eau, en se dégageant à une température élevée, entraînait de l'ammoniaque. Je recueillis cet alcali et vis qu'à 200 degrés, 160 degrés, 140 degrés, il s'en produisait une proportion de moins en moins considérable, mais que dans le vide, à la température ordinaire, la décomposition du sel était tout à fait nulle.

calcinai un poids connu du sel avec quelques gouttes d'acide nitrique, et je le chauffais au rouge pendant un quart d'heure; après refroidissement, je répétais ce traitement et pesais le résidu. Dans le commencement, je me bornais à calciner le sel, mais je ne tardai pas à remarquer qu'à moins de prolonger très-longtemps la calcination, il restait toujours un peu d'ammoniaque combinée à l'acide tungstique et, par suite, que le dosage était imparfait: je joignis alors à la calcination le traitement par l'acide nitrique.

L'ammoniaque a été déterminée de deux façons, par le procédé de M. Dumas et par celui de M. Schloesing; les résultats ont toujours été les mêmes.

Chaque sel a été analysé un très-grand nombre de fois; je possède notamment vingt-deux analyses de celui qui nous occupe; comme il est le point de départ de tous les autres, je tenais dans ce cas, plus encore que dans tout autre, à me mettre à l'abri de toute chance d'erreur.

Je donne à ce sel la formule



Je ne citerai, pour abrégé, que quelques analyses.

I. 0^{gr},654 de ce sel ont fourni, après calcination, 0,561 d'acide tungstique.

II. 1^{gr},000 d'un deuxième échantillon ont laissé 0,862 d'acide tungstique.

III. 1^{gr},000 de ce sel, provenant d'une autre préparation, ont donné 0,864 d'acide tungstique.

IV. 0^{gr},855 d'un autre produit ont fourni, après calcination, 0,733 d'acide tungstique.

Ce qui correspond en centièmes à :

	I.	II.	I.	IV.
Acide tungstique. . . .	86,40	85,77	86,23	85,73

I. 0^{gr},492 du premier sel ont perdu dans le vide et à 100 degrés 0,020 d'eau de cristallisation.

(59)

II. 0^{er},498 du second ont abandonné 0,018.

III. 0^{er},686 du troisième produit ont perdu 0,023.

IV. 1^{er},254 du quatrième ont perdu 0,037.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Eau de cristallisation..	3,213	3,413	3,350	2,950

J'ai dosé l'azote dans ces quatre échantillons et ai obtenu les résultats suivants :

I. Matière employée...	0 ^{er} ,972
Température.	11°
Pression barométrique.....	0°,753
Volume après l'analyse.....	36 ^{cc}
Volume après l'absorption par Fe O, SO ³ ...	34 ^{cc} ,92

II. 0^{er},964 ont donné au moyen des liqueurs titrées :

Divisions neutralisant avant.	25,15
Divisions neutralisant après.	23,40
	<hr/>
	1,75

III. Matière employée.....	0 ^{er} ,957
Température.....	9°
Pression barométrique.....	0°,763
Volume du gaz après l'analyse.....	36 ^{cc}
Volume après l'absorption par Fe O, SO ³	35 ^{cc} ,30

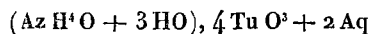
Ce qui correspond en centièmes à :

	I.	II.	III.
Azote.	3,34	3,23	3,33

Nous avons donc en résumé :

	I.	II.	III.	IV.
Acide tungstique, .	86,40	85,77	86,23	85,73
Eau de cristalliat.	3,21	3,41	3,35	2,95
Azote.	3,34	3,23	3,33	»

Et la formule



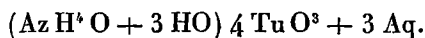
8.

fournit :

4 Tu O ³	444	86,21
Az	14	2,71
H ⁴ O	12	"
3 HO	27	"
2 Aq	18	3,49
	<u>515</u>	<u>100,00</u>

Ces analyses montrent que ce sel renferme de l'eau de constitution, et qu'on devait, par conséquent, commettre une grave erreur lorsque, après avoir dosé l'acide tungstique et l'ammoniaque, on attribuait la différence à l'eau de cristallisation, ou à l'ammoniaque, si on agissait sur le sel séché à 100 degrés, sans déterminer la quantité de cet alcali (1).

Tungstate d'ammoniaque obtenu à la température ordinaire,



J'ai dit en commençant l'étude du sel précédent qu'il avait été obtenu par évaporation à une température élevée ; si au contraire la cristallisation se fait à froid, dans le vide par exemple, le sel qui se dépose n'est plus en aiguilles, mais en petites plaques minces, très-brillantes, douces au toucher ; il présente la même composition que le précédent et n'en diffère que par 1 équivalent d'eau de cristallisation qu'il possède en plus.

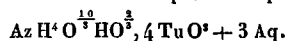
En effet, il fournit à l'analyse les nombres suivants :

I. 0^{sr},402 ont donné après calcination 0,340 d'acide tungstique.

II. 1^{sr},000 ont donné après calcination 0,847 d'acide tungstique.

III. 1^{sr},000 ont donné après calcination 0,848 d'acide tungstique.

(1) Outre la formule $Az H^4 O, 3 Tu O^3 + 2 Aq$ attribuée anciennement à ce sel, il en a reçu plusieurs. Laurent le représentait par le symbole



IV. 0^{gr},493 ont perdu dans le vide et à 100 degrés 0,023.

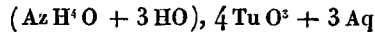
V. 0^{gr},479 ont perdu dans le vide et à 100 degrés 0,020.

VI. 0^{gr},964 ont produit 0,030 de gaz azote.

Ce qui correspond en centièmes à :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Acide tungstiq. .	84,57	84,70	84,80	»	»	»
Eau de cristallis.	»	»	»	4,66	4,77	»
Azote.	»	»	»	»	»	3,11

Or la formule



donne :

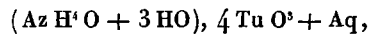
4 Tu O ³	444	84,73
Az.	14	2,60
H ⁴ O.	12	2,29
3 HO.	27	5,15
3 Aq.	<u>27</u>	<u>5,15</u>
	524	100,00

Tungstate d'ammoniaque obtenu à 100 degrés.

Il existe enfin un troisième tungstate d'ammoniaque dans lequel subsiste encore le même groupement, et qui doit être placé à côté des deux précédents, car il n'en diffère que par de l'eau de cristallisation.

Au lieu d'en renfermer 3 équivalents comme le dernier étudié, 2 équivalents comme le premier, il n'en contient plus que 1 seul, ce qu'il doit à sa formation à une température voisine de 100 degrés.

Ce sel, dont la formule est



prend naissance dans la décomposition du métatungstate d'ammoniaque au contact de l'eau bouillante. Nous y reviendrons bientôt.

Tungstates insolubles.

La plupart des tungstates formés par les oxydes métalliques sont insolubles, aussi les obtient-on aisément par une

double décomposition entre un tungstate alcalin et un sel métallique dissous dans l'eau. Dans ce cas, la réaction n'est pas aussi simple que celle que nous venons d'indiquer. Malgré la neutralité du sel métallique (azotate d'argent, de baryte) le tungstate insoluble entraîne en se précipitant une assez forte proportion d'acide tungstique; ce qui le prouve, c'est que si on recueille le précipité, qu'on le traite par un acide, il ne s'en dissout qu'une certaine partie. Tout ce qui reste insoluble est de l'acide tungstique parfaitement débarrassé du tungstate qui est soluble dans les acides.

Métatungstates.

Ces sels cristallisent en général assez bien, mais ils sont peu stables à l'état de dissolution; leur altération lente au contact de l'eau froide, plus rapide dans des liqueurs bouillantes ou contenant un acide énergique, est instantanée si le liquide est rendu alcalin par la potasse, la soude ou même l'ammoniaque; dans tous les cas, il y a une certaine quantité d'acide tungstique mise en liberté, et il se forme en même temps un tungstate ordinaire. L'acide tungstique précipité dans ces conditions ne se dissout dans les alcalis qu'avec la plus grande peine.

On les prépare toujours par la réaction de l'acide tungstique hydraté sur les tungstates.

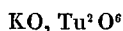
M. Margueritte est le premier qui se soit aperçu que l'acide tungstique pouvait se dissoudre dans les tungstates alcalins en donnant naissance à des sels dans lesquels un acide n'opère pas la précipitation d'acide tungstique. Il en prépara plusieurs (1) qu'il considéra comme des tung-

(1) Ce sont :

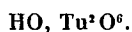
Le bitungstate de soude.....	Na O 4 HO, 2 (Tu O ³);
Le tritungstate d'ammoniaque...	Az H ⁴ O, 3 (Tu O ³) 5 HO;
Le pentatungstate de potasse....	KO, 5 (Tu O ³), 8 HO);
Le quadritungstate de soude. . . .	Na O, 4 Tu O ³ , 3 HO;
L'hexatungstate d'ammoniaque...	Az H ⁴ O, 6 (Tu O ³), 6 HO.

states ordinaires ; mais il pressentit l'existence de divers hydrates d'acide tungstique , par cette raison qu'on était obligé d'admettre des fractions d'équivalents d'eau dans les formules de ces sels si on les considérait comme des tungstates simples.

Ces sels se distinguent des tungstates par l'ensemble de leurs propriétés ; l'action des acides, des alcalis, des dissolutions métalliques sur les uns et les autres est différente ; la teinture de tournesol est colorée par les premiers en rouge vineux, tandis qu'avec les seconds elle garde toujours une teinte bleue manifeste ; enfin dans les tungstates neutres le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 3 : 1 ; tandis que dans les métatungstates , qui présentent la plus faible acidité , il est de 6 : 1. Ceci fait que nous leur donnons pour formule

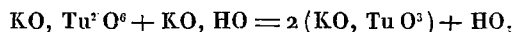


et que nous représentons l'acide métatungstique par le symbole

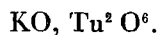


On connaît des métatungstates acides dans lesquels l'acide peut même être en grand excès ; mais il n'y en a pas de basiques , car, mis en présence des alcalis, ils sont décomposés et donnent naissance , pour chaque équivalent de métatungstate neutre employé , à 2 équivalents de tungstate.

L'équation suivante rend compte de cette transformation :



Métatungstate de potasse neutre ,



J'ai obtenu ce sel en faisant bouillir du tungstate neutre de potasse avec une quantité d'acide tungstique égale à celle qu'il renferme.

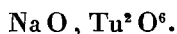
L'ébullition doit être continuée jusqu'à ce qu'un peu de

liqueur essayée cesse de se troubler par les acides ; le liquide évaporé dépose par refroidissement de petits cristaux prismatiques transparents , très-définis dans leur forme et inaltérables au contact de l'air. Ils sont très-solubles dans l'eau froide , et se dissolvent dans l'eau bouillante en toutes proportions ; une ébullition prolongée les décompose en partie et de l'acide tungstique est précipité.

Les acides à froid ne donnent lieu à aucun dépôt quand on les verse dans une dissolution de ce sel , mais après une ébullition de quelques instants , il se forme un trouble dû à de l'acide tungstique qui se précipite.

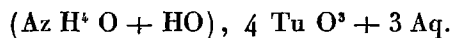
Sa décomposition a lieu à la température ordinaire. au contact des alcalis caustiques et carbonatés ; cette réaction est instantanée.

Métatungstate de soude ,



Ce sel a été préparé et étudié par M. Margueritte sous le nom de bitungstate de soude ; mais on ne peut lui conserver ce nom , parce qu'il se confondrait avec le bitungstate de soude ordinaire qui précipite par les acides et renferme non pas de l'acide métatungstique , mais de l'acide tungstique ,

Métatungstate d'ammoniaque ,

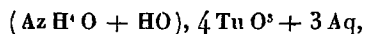


Quand on fait bouillir avec de l'acide tungstique récemment précipité une dissolution de tungstate d'ammoniaque ordinaire , en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore , on constate bientôt que le sel d'ammoniaque , peu soluble d'abord , reste en dissolution dans une quantité d'eau beaucoup moindre et même qu'on peut chasser la majeure partie du liquide sans qu'aucun sel cristallise ; si on filtre pour séparer l'excès d'acide tungstique employé et qu'on évapore à consistance sirupeuse , le liquide réduit aux $\frac{1}{3}$ de son vo-

lume primitif, abandonne des cristaux prismatiques d'un très-bel aspect.

Ce sel est fort soluble dans l'eau, il laisse sur la langue une première impression de fraîcheur, que remplace bientôt une sensation très-prononcée d'amertume à l'arrière-bouche; quand on verse dans sa dissolution étendue de l'acide nitrique assez étendu lui-même pour qu'il n'y ait pas échauffement du liquide, il ne se forme aucun précipité d'acide tungstique, tandis que des liqueurs cent fois plus diluées de tungstate d'ammoniaque ordinaire laissent déposer dans les mêmes conditions beaucoup d'acide tungstique. Ce sel n'avait pas encore été obtenu.

Je lui attribue la formule



d'après les résultats suivants :

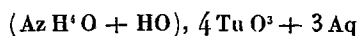
- I. 0^{gr},996 ont fourni 0^{gr},874 d'acide tungstique.
- II. 0^{gr},855 ont fourni 0^{gr},748 d'acide tungstique.
- III. 0^{gr},597 ont perdu dans le vide et à 100 degrés 0,030.
- IV. 0^{gr},788 ont perdu dans le vide et à 100 degrés 0,040.
- V. Dosage de l'azote :

Matière employée.	0 ^{gr} ,997
Pression.	0 ^m ,751
Température.	23°
Volume du gaz.	27 ^{cc}
Volume du gaz après l'action du sulfate de fer.	27 ^{cc}
VI. Matière employée.	0 ^{gr} ,874
Pression.	0 ^m ,7502
Température.	22°
Volume du gaz.	24 ^{cc}
Volume du gaz après l'action du sulfate de fer.	24 ^{cc}

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Acide tungstiq. .	87,75	87,48	»	»	»	»
Eau de cristallis.	»	»	5,02	5,15	»	»
Azote.	»	»	»	»	3,08	3,15

Et la formule



donne :

4 Tu O ³	444	87,74
Az.	14	2,76
H ¹ O.	12	2,37
HO.	9	1,97
3 Aq.	27	5,33
	<u>506</u>	<u>100,00</u>

Métatungstate d'ammoniaque octaédrique.

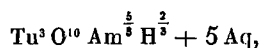
Lorsqu'on évapore les eaux mères où a cristallisé le sel précédent, ou quand on fait bouillir pendant plusieurs jours une solution du tungstate d'ammoniaque ordinaire, il se dépose de l'acide tungstique insoluble et la liqueur abandonne par refroidissement des octaèdres réguliers d'une transparence parfaite et d'une régularité comparable à celle de l'alun.

Ce sel avait été préparé d'abord par M. Margueritte, qui dit simplement :

« Tritungstate d'ammoniaque (cristaux octaédriques) fond dans son eau de cristal et sous l'eau comme le phosphore :



Laurent fit d'un sel octaédrique d'ammoniaque le point de départ de la série métatungstique et lui donna la formule



et il ajoute après avoir donné cette composition :

« M. Margueritte a également obtenu un sel cristallisé en

octaèdres, mais la composition de mon sel ne s'accorde pas avec la formule de M. Margueritte. »

Malgré cette opinion de Laurent, je suis persuadé que ces deux chimistes ont opéré sur le même corps : tous deux le préparent d'une façon identique, car si Laurent enlève une partie de la base au tungstate d'ammoniaque par le moyen de quelques gouttes d'acide nitrique, M. Margueritte s'empare beaucoup mieux de cet excès d'alcali par une ébullition du sel avec de l'acide tungstique.

Quant aux différences entre leurs formules, elles existent il est vrai, mais les nombres qu'elles donnent sont fort rapprochés.

La formule de ce sel ne peut pas être celle de l'un ou de l'autre de ces deux chimistes ; M. Margueritte avait cependant dosé exactement l'acide tungstique et l'eau, et s'il a commis une erreur dans l'établissement de la formule, cela tient au procédé dont il s'est servi, à ce qu'il a dosé l'ammoniaque par différence et que la quantité de cet alcali s'est accrue de celle de l'eau de constitution qui existe dans ce sel. Le poids d'acide tungstique qu'il indique (82,42 pour 100) est excellent et le nombre 11,13 qu'il attribue à l'eau ne laisse rien à désirer.

En effet,

- I. 0^{gr},917 de ce sel ont fourni 0,757 d'acide tungstique.
- II. 0^{gr},595 de ce sel ont fourni 0,490 d'acide tungstique.
- III. 0^{gr},473 de ce sel ont fourni 0,393 d'acide tungstique.
- IV. 0^{gr},491 de ce sel ont perdu dans le vide et à 100 degrés 0,054 d'eau.
- V. 0^{gr},733 de ce sel ont perdu dans le vide et à 100 degrés 0,080 d'eau.
- VI. 0^{gr},865 traités par le procédé de M. Schlœsing pour en déterminer l'azote ont fourni :

Divisions neutralisant avant.	12,50
Divisions neutralisant après.	11,60
	0,90

VII. 0^{gr},932 de matière ont donné par le même procédé :

Divisions neutralisant avant.	25,15
Divisions neutralisant après.	24,15
	1,00

J'ai vérifié ces deux analyses par le dosage en volumes :

VIII. Matière employée.	0 ^{gr} ,943
Pression.	0,753
Température.	11°
Volume observé directement.	20 ^{cc} ,10
Volume observé après absorption par Fe O, SO ³	19 ^{cc} ,50

Ce qui correspond, en centièmes, à :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Acide tungst.	82,52	82,35	83,08	»	»	»	»	»
Eau de crist..	»	»	»	10,99	10,91	»	»	»
Azote.	»	»	»	»	»	1,73	1,82	1,93

Il m'a été impossible d'assigner une formule qui corresponde à ces quantités d'eau, d'acide et d'ammoniaque.

Ce sel jouit de la propriété caractéristique des métatungstates, de ne pas précipiter par les acides.

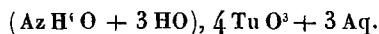
Il est beaucoup plus soluble que le précédent, puisqu'il se dépose dans ses eaux mères. 100 centimètres cubes d'eau froide en dissolvent 288 grammes ; quant à l'eau chaude, elle le dissout en toutes proportions, car ce sel fond dans son eau de cristallisation ; sa saveur est analogue à celle du métatungstate prismatique, mais plus amère encore à cause de sa solubilité plus grande.

Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, qui peuvent le précipiter de ses solutions aqueuses, si elles ne sont pas trop étendues.

L'acide sulfhydrique le jaunît et donne naissance à un sulfotungstate.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'ammoniaque, on ne tarde pas à voir un trouble se former dans le liquide, et

bientôt même il s'y dépose des cristaux nacrés très-abondants, quelque étendu qu'il soit. Ce dépôt est, comme nous l'avons indiqué, un tungstate d'ammoniaque fort peu soluble auquel nous avons attribué la composition



Métatungstates métalliques.

Les métatungstates alcalins donnent, comme les tungstates, des précipités insolubles avec la plupart des dissolutions métalliques. J'ai cherché à les analyser ; mais il est impossible d'arriver à des formules exactes, parce qu'il se forme en même temps de l'acide tungstique insoluble. On constate seulement que ces sels renferment des proportions d'acide et de base différentes de celles que contiennent les tungstates et, par suite, que ces deux hydrates se combinent à toutes les bases pour donner des métatungstates distincts des tungstates proprement dits.

Le tableau suivant fera ressortir la vérité de cette assertion.

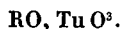
RÉACTIFS.	SELS A ACIDE INSOLUBLE.	SELS A ACIDE SOLUBLE.
	Tungstates. Réaction alcaline.	Métatungstates. Réaction acide presque nulle.
Chlorure de platine	Rien d'abord, puis précipité de chlorure double.	Pas de précipité.
Chlorure d'or	Rien d'abord, bientôt précipitation d'acide tungstique.	Id.
Nitrate d'argent	Précipité blanc abondant.	Id.
Bichlorure de mercure	Précipité blanc.	Id.
Nitrate de Hg ² O	Précipité blanc jaunâtre.	Id.
Azotate de cuivre	Précipité blanc bleuâtre.	Rien même dans une liqueur très-concentrée.
Azotate de plomb	Précipité blanc.	Id.
Azotate de bismuth	»	Id.
Sel d'antimoine	Précipité blanc jaunâtre.	Id.
Chlorure de cobalt	Précipité fleur de pêcher.	Pas de précipité.
Chlorure de nickel	Précipité vert.	Id.
Sulfate de protoxyde de fer	Précipité jaune de rouille devenant couleur chocolat.	Précipité jaune rouille gardant cette teinte.
Sulfate de sesquioxycde de fer	Précipité blanc jaunâtre.	Id.
Sulfate d'alumine	Précipité blanc.	Pas de précipité.
Sulfate de magnésie	Id.	Id.
Chlorure de calcium	Précipité blanc très-abond.	Précipité blanc moins abondant.
Chlorure de strontium	Précipité blanc.	Pas de précipité.
Azotate de baryte	Précipité blanc abondant.	Id.
Cyanure jaune	Rien.	Rien.

Rien donc n'est plus certain que l'existence de deux modifications particulières d'acide tungstique ; mais faut-il en admettre, avec Laurent, trois ou quatre autres ? C'est le point qu'il nous reste à éclaircir par l'expérience.

Mon procédé d'examen est des plus simples ; j'ai suivi les prescriptions de Laurent avec l'attention la plus scrupuleuse, et j'ai préparé, à l'aide des moyens qu'il indique, l'hydrate d'acide tungstique et le tungstate d'ammoniaque correspondant à chaque série.

I. *Type tungstique*, HO, TuO³.

Il admet dans ce type les tungstates neutres de potasse et de soude et tous les sels qui se représentent par la formule générale



J'ai précipité l'acide de ces deux sels à une basse température avec un acide faible pour ne pas décomposer l'hydrate; après l'avoir lavé, séché à une température de 50 degrés afin de ne pas l'altérer, je l'ai analysé, puis dissous dans l'ammoniaque. Le tungstate qui a cristallisé a été soumis à l'analyse.

Je ne citerai qu'un résultat :

0^{gr},628 de cet hydrate ont laissé 0,540 d'acide anhydre.

Ce qui produit, en centièmes :

Acide tungstique . . .	85,98
Eau	<u>14,02</u>
	100,00

0^{gr},758 du tungstate d'ammoniaque ont donné 0,659 d'acide tungstique.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

Acide tungstique	86,85
----------------------------	-------

II. *Type paratungstique*, 2 HO, 4 TuO³,

Le deuxième type de Laurent dit *paratungstique* contient les bitungstates de potasse, de soude et d'ammoniaque. L'hydrate et le sel, préparés comme plus haut, ont été analysés de même.

0^{gr},350 de l'hydrate ont laissé 0,300 d'acide tungstique anhydre.

Ce qui produit, en centièmes :

Acide tungstique . . .	85,71
Eau	<u>14,29</u>
	100,00

0^{gr},583 du sel ammoniacal ont donné 0,504 d'acide tungstique.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

Acide tungstique..... 86,44

Cet hydrate présente donc la même composition que le précédent, et tous deux fournissent le même sel d'ammoniaque.

III. *Type métatungstique*, HO, 3 Tu O^s.

C'est celui-là qui contient l'acide soluble, je n'ai rien à ajouter aux développements donnés plus haut.

IV. *Type isotungstique*, HO, 2 Tu O^s.

Laurent dit : « L'isotungstate d'ammoniaque s'obtient en faisant bouillir le métatungstate d'ammoniaque avec un excès d'ammoniaque; ce sel, traité par une goutte d'acide nitrique faible, donne un dépôt gélatineux semblable à l'acide tungstique, mais il possède des propriétés différentes. En effet, si on le traite immédiatement par l'ammoniaque, il régénère l'isotungstate. »

J'ai répété cette expérience :

0^{gr},501 de l'hydrate ont laissé 0,429 d'acide anhydre.

Ce qui fournit, en centièmes :

Acide tungstique....	85,62
Eau.....	14,38
	<hr/>
	100,00

0^{gr},491 du sel d'ammoniaque ont donné 0,424 d'acide tungstique ou encore 86,35 pour 100 du sel.

Laurent ajoute : « Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte une solution de paratungstate de soude dans un excès d'acide chlorhydrique bouillant, il se forme un dépôt jaune dont l'aspect ressemble à celui de l'acide qu'on obtient en traitant le wolfram par l'eau régale, il en possède la com-

(73)

position; mais chauffé, ses propriétés sont différentes. Chauffé à 200 degrés, il perd la moitié de l'eau qu'il renferme, et traité par l'ammoniaque, il régénère l'isotungstate. »

J'ai obtenu, en effet, un dépôt jaune dans les circonstances précédentes :

0^{gr},837 de cet hydrate ont laissé 0,773 d'acide tungstique.

Ce qui fournit, en centièmes :

Acide tungstique. . . .	92,36
Eau.	7,64
	<hr/>
	100,00

L'hydrate est donc différent du précédent; mais le sel d'ammoniaque est le même, car

0^{gr},753 de sel ont donné 0,645 d'acide tungstique,

ce qui correspond à 85,85 d'acide tungstique.

V. Type polytungstique.

Je n'ai pu réaliser aucune expérience sur les corps de cette série, car Laurent dit lui-même :

« N'ayant analysé aucun polytungstate si ce n'est celui d'hydrogène, je ne donne les formules qu'avec beaucoup de réserve. »

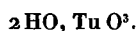
Nous avons donc en résumé :

	TYPE TUNGSTIQUE.	TYPE PARATUNGSTIQ.	TYPE ISOTUNGSTIQUE	
			fait à froid.	fait à chaud.
Acide tungstique.	85,98	85,71	85,62	92,36
Eau.	14,02	14,29	14,34	7,68
	Ac. tungstiq.	Ac. tungstiq.	Acide tungstique	
Le sel d'amm. contient.	86,85	86,44	86,35	85,85

(74)

Le chiffre 86,85 est un peu élevé, car la théorie indique 86,21; cela tient à ce que ce sel provient d'un tungstate de soude et que les sels alcalins retiennent toujours un excès d'alcali.

Or les nombres des trois premières analyses conduisent à la formule

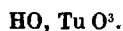


qui donne

2 HO.....	18	13,94
Tu O ³	<u>111</u>	<u>86,06</u>
	129	100,00

Cela devait être d'après ce que nous avons dit au sujet des hydrates d'acide tungstique (p. 44), car ces acides ont été préparés à froid.

Quant au dernier, il répond exactement à la formule



En effet

HO.....	9	7,50
Tu O ³	<u>111</u>	<u>92,50</u>
	120	100,00

Ce qui se déduit encore de ce que j'ai avancé (page 45), l'hydrate ayant été obtenu à chaud.

Ces résultats me forcent à conclure que l'on ne peut admettre l'existence des types paratungstique, isotungstique et polytungstique.

Les erreurs commises par Laurent tiennent à son mode d'analyse des tungstates d'ammoniaque, seuls sels sur lesquels il ait agi pour établir ses diverses classes de tungstates.

Laissons-le parler lui-même.

Après avoir donné les formules de dix-neuf sels, parmi

lesquels il s'en trouve huit qui renferment de l'ammoniaque (1), il ajoute :

« Lorsqu'on chauffe ces tungstates à 200 degrés environ, » ils perdent leur eau de cristallisation, et si on les traite » par l'eau, ils s'y redissolvent en cristallisant sous leur » forme primitive. »

J'ai répété maintes fois cette opération, et j'ai constaté qu'à 200 degrés, qu'à 160 degrés même, l'eau de cristallisation qui se vaporisait entraînait une proportion notable d'ammoniaque. C'est après m'être convaincu de ce fait, que j'ai adopté le procédé d'analyse relaté plus haut (page 57), qui consiste à commencer la dessiccation du sel dans le vide avant de le porter à une température élevée.

Analogies du tungstène.

Maintenant que le tungstène et ses divers composés nous sont connus, je vais passer en revue ses principales propriétés, afin de fixer le mieux possible sa place dans la longue liste de nos corps simples.

On l'a classé avec raison auprès de l'étain et de l'antimoine; mais il doit être rangé au delà de ces métaux, par

(1) Il représente ces sels par les formules suivantes :

Paratungstate d'ammoniaque.	$Tu^4O^{14}, (AzH^4)^{\frac{10}{3}}H^{\frac{4}{3}} + 3Aq,$
Paratungstate d'ammoniaque cristallisé dans l'eau chaude.	$Tu^4O^{14}, (AzH^4)^{\frac{10}{3}}H^{\frac{4}{3}} + Aq,$
Paratungstate d'ammoniaque cristallisé dans l'eau chaude.	$Tu^4O^{14}, (AzH^4)^1H + 2Aq,$
Paratungstate de potasse et d'ammon.	$Tu^4O^{14}, K^{\frac{12}{5}}(AzH^4)^{\frac{2}{5}}H^{\frac{4}{5}} + 3Aq,$
Paratungstate de soude et d'ammoniaque.	$Tu^4O^{14}, AzH^4Na^1H + 8Aq,$
Paratungstate de potasse, de soude et d'ammoniaque.	$Tu^4O^{14}, K^{\frac{8}{5}}Na^{\frac{8}{5}}(AzH^4)^{\frac{13}{5}}H^{\frac{4}{5}} + 4Aq,$
Paratungstate de potasse, de soude et d'ammoniaque	$Tu^4O^{14}, KNa(AzH^4)^{\frac{4}{5}} + H^{\frac{4}{5}} + Aq.$

rapport au potassium, car, s'il décompose, comme eux, l'eau en présence des alcalis, il exige une température plus élevée qu'eux pour s'oxyder au contact de l'air.

Toutes ses propriétés le rapprochent de ces corps.

Ainsi, son principal oxyde jouit, comme les leurs, des propriétés acides; son chlorure décompose l'eau comme ceux de ces métaux; il donne naissance à des sulfosels analogues à ceux que produit l'antimoine, etc.

Le tungstène présente avec ce dernier un trait de ressemblance tout particulier, qu'il importe, je crois, de faire ressortir; c'est que tous deux, placés à la limite des métaux, ont un certain nombre de caractères communs aux métalloïdes, et ne sont pour ainsi dire que des demi-métaux, comme disaient les anciens chimistes.

Ceci est mis hors de doute pour l'antimoine, et l'on fait en général bon marché de son aspect pour le ranger dans la famille de l'azote, du phosphore et de l'arsenic; je vais tâcher de montrer qu'il doit en être de même du tungstène.

Outre une première raison que l'on peut tirer de sa ressemblance avec l'antimoine, il en est un assez grand nombre d'autres.

Quand on veut définir les métalloïdes et les différencier des métaux, on dit: 1° les métalloïdes se combinent à l'oxygène pour former des oxydes neutres ou acides, et jamais basiques; l'inverse a lieu pour les métaux; 2° les métalloïdes se combinent à l'hydrogène; il n'y a au contraire qu'un très-petit nombre de métaux qui s'unissent à ce corps; 3° le métalloïde est terne, tandis que le métal présente un éclat prononcé; le premier ne peut se laminer, se tirer en fils, tandis que l'on fait aisément des lames ou des fils avec le second.

Si le tungstène présentait les trois caractères que je viens de citer comme propres aux métalloïdes, je n'hésiterais pas à le ranger parmi eux, mais il me paraît n'en présenter qu'un et demi, si je puis parler ainsi; et c'est pourquoi je

dis qu'on doit le considérer comme un intermédiaire entre les métalloïdes et les métaux.

Il s'unit à l'oxygène, mais il donne naissance par sa combinaison avec ce corps à un acide, l'acide tungstique; on connaît, il est vrai, un autre oxyde de tungstène, mais ce nouveau composé est neutre, et je n'ai pu le faire entrer à l'état de base dans aucun sel. Le tungstène joue donc vis à vis de l'oxygène le rôle d'un métalloïde.

Il ne se combine pas avec l'hydrogène. A ce point de vue, par conséquent, il ne se conduit pas comme un métalloïde, mais comme un métal.

Le tungstène est brillant, mais il ne peut se couler, s'étirer en fils ou se réduire en lames; traité comme le platine, il ne prend pas les caractères extérieurs d'un métal, mais reste en petits grains cristallins. On l'obtient même sous forme d'une poudre terne et amorphe par l'action de son chlorure sur le sodium, caractère qu'il partage avec le bore et le silicium. Il ne présente donc qu'à demi les caractères extérieurs d'un métal.

Si l'on passe en revue les métalloïdes, on trouve que le bore, le silicium et le zirconium semblent se rapprocher du tungstène, non-seulement par leur aspect, mais encore par l'ensemble de leurs propriétés chimiques.

Le tungstène amorphe est plus actif que le tungstène cristallin; ce que l'on sait être vrai pour le bore et le silicium.

Les équivalents de ces quatre corps présentent les rapports simples que l'on est habitué à rencontrer parmi les familles des métalloïdes.

Ainsi l'équivalent du bore	= 11 fois celui de l'hydrogène.
» silicium	= 22 = 2 × 11
» zirconium	= 68 = 6 × 11 voisin.
» tungstène	= 87 = 8 × 11 très-voisin.

Il n'y a qu'un chlorure de tungstène bien défini, sa formule correspond à celle de l'acide tungstique $Tu O^3$, comme

celle du chlorure de silicium Si Cl^3 correspond à celle de l'acide silicique Si O^3 .

L'acide tungstique et les tungstates présentent avec l'acide silicique et les silicates de grandes analogies. Ainsi, les deux acides précipités à froid se présentent à l'état de flocons gélatineux ; ils sont l'un et l'autre solubles dans les alcalis, et quelquefois solubles dans les acides. Il est enfin une variété de tous les deux qui ne jouit presque plus de la propriété de se dissoudre dans les alcalis.

Il en est de même des autres réactions de ces deux substances, et on peut tirer de l'étude de l'acide tungstique et des tungstates les conclusions dans lesquelles M. Doveri a résumé ses recherches sur l'acide silicique et les silicates (1).

Nous allons les passer successivement en revue :

1°. L'acide silicique, dit-il, n'est soluble dans les acides qu'à l'état naissant, lorsque les molécules se trouvent assez éloignées entre elles ou entourées d'un excès d'acide.

L'acide tungstique n'est soluble aussi que quand il est mis non agrégé en présence de liqueurs acides ; mais cette solubilité ne tient pas à l'état naissant de la matière : ce mot-là n'est employé ici, comme dans la plupart des cas, que pour déguiser notre ignorance ; la véritable raison est la formation d'un hydrate soluble, hydrate dont l'existence est démontrée pour l'acide tungstique, et dont de nouvelles recherches sur l'acide silicique amèneraient peut-être la découverte.

2°. Suivant M. Doveri, la silice une fois précipitée devient tout à fait insoluble dans les acides.

Il en est de même de l'acide tungstique ; quelle que soit son origine, on ne peut lui rendre sa solubilité primitive si on la lui a enlevée par un des moyens cités plus haut, (page 62).

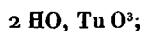
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXI, page 40.

3°. Les acides faibles, comme les acides végétaux, l'acide sulfureux, l'acide borique, décomposent les silicates alcalins à la température ordinaire et en précipitent la silice.

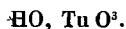
Ceci est vrai pour l'acide tungstique; l'acide carbonique seul donne un tungstate insoluble de potasse ou de soude quand on le fait réagir sur le tungstate neutre au lieu d'en précipiter la silice. J'ai insisté (page 53) sur la formation curieuse de ce sel.

4°. L'acide tungstique, semblable en ce nouveau point à l'acide silicique, est capable, soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté, de décomposer les carbonates alcalins en dissolution dans l'eau, et de se dissoudre dans l'alcali.

5°. Quand l'eau et l'acide tungstique s'unissent, c'est pour donner naissance, comme l'acide silicique, à des hydrates définis qui sont au nombre de deux : l'un, produit à une basse température, a pour formule,



l'autre, préparé dans des liqueurs bouillantes, présente la composition



6°. Lorsqu'on traite un silicate alcalin par une solution métallique, le précipité renferme de la silice libre; le même fait se présente dans la préparation des tungstates insolubles.

Il y a donc, entre le silicium et le tungstène métalliques, entre l'acide silicique et l'acide tungstique, entre les silicates et les tungstates, certains points de contact assez bien établis. Mais ces analogies sont accompagnées de différences notables; la densité du tungstène est très-considérable, si on la compare à celle des métalloïdes en général; le chlorure de bore est gazeux, celui de silicium bout à 56 degrés, tandis que le chlorure de tungstène a un point d'ébullition plus élevé que 200 degrés. J'ai démontré l'existence de deux oxychlorures de tungstène, on n'en

(80)

connait pas qui contiennent du silicium; il y a deux oxydes de tungstène, un seul de silicium; deux sulfures de tungstène, un seul encore de silicium; aucun de ces deux sulfures n'est décomposable au contact de l'eau comme celui de silicium.

Il ne faut donc pas attacher trop d'importance à la réunion de ces corps dans une même famille; mais le point que je tiens à faire ressortir, c'est que le tungstène n'est pas un métal dans toute l'acception du mot, qu'il doit se ranger parmi les corps intermédiaires entre les métalloïdes et les métaux, tels que l'antimoine, le silicium, le bore et le zirconium, et servir, comme eux, de lien entre ces deux grandes classes de corps simples, qui, si différentes dans leurs termes extrêmes, se rapprochent peu à peu dans d'autres individus pour venir ensuite se confondre dans un certain nombre d'éléments dont les propriétés participent à la fois à celles des métaux et à celles des métalloïdes.

Vu et approuvé,

Le 24 janvier 1857,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

Le 24 janvier 1857,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,

CAYX.

PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

- I. Détermination des forces élastiques des vapeurs.
- II. Décomposition de la lumière solaire.
- III. Phénomènes que présente le passage de la chaleur rayonnante à travers les corps.

Vu et approuvé,

Le 24 janvier 1857,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

Le 24 janvier 1857,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,

CAYX.